

6137 673 31



Sintetiese, termodinamiese en elektrochemiese aspekte van saamgestelde dryfmiddel komponente

'n Verhandeling ingedien ter vervulling van die vereistes vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE

in die

DEPARTEMENT CHEMIE
FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE ORANJE VRYSTAAT

deur

SUZANNE ELIZABETH MAREE

Studieleier: Prof. J.C. Swarts
November 1998

University Free State



34300000096036

Universiteit Vrystaat

HIERDIE EKSEMPLAAR MAG ONDER
GEEN OMSTANDIGHED E UIT DIE
BIBLIOTEEK VERWYDER WORD NIE

Inhoud

	p
Lys van skemas	i
Lys van figure	iii
Lys van tabelle	vi
Lys van afkortings	vii
Dankbetuiging	viii

HOOFSTUK 1

Inleiding en doelwitte

1.1 Inleiding	1
1.2 Navorsingsdoelwitte	3

HOOFSTUK 2

Literatuurstudie

2.1 Inleiding	4
2.2 Binders	5
2.2.1 Eienskappe van 'n goeie binder	6
2.2.2 Tipe binders	7
2.2.3 Hidroksie-getermineerde polibutadien (HTPB)	8
2.2.4 Energetiese, suurstofryke binders	12
2.3 Oksideermiddels	17
2.4 Metaalbrandstowwe of -reduseermiddels	19
2.5 Bindmiddels	20

Universiteit van die
Oranje-Vrystaat
BLOEMFONTEIN

2 5 MAY 2000

UOVS SASOL BIBLIOTEEK

2.5.1	<i>Inleiding</i>	20
2.5.2	<i>Asiridienbindmiddels</i>	21
2.5.2.1	<i>Meganisme waarvolgens bindmiddels in saamgestelde dryfmiddels werk</i>	23
2.5.2.2	<i>Sintese van HX-bindmiddels</i>	25
2.5.2.3	<i>Sintese tegnieke van asiridiene</i>	27
2.5.3	<i>Amienbindmiddels</i>	30
2.6	<i>Brandspoedkatalisators</i>	32
2.7	<i>Hidrosileringchemie</i>	37
2.7.1	<i>Radikaal geïnisieerde hidrosilering</i>	38
2.7.2	<i>Oorgangsmetaal-gekataliseerde hidrosilering</i>	38
2.8	<i>Fisiese tegnieke</i>	
2.8.1	<i>Sikliese voltammetrie</i>	40
2.8.1.1	<i>Die sikliese voltammogram</i>	40
2.8.1.2	<i>Interpretasie van die sikliese voltammogram</i>	43
2.8.2	<i>Differensieël skanderings kalometrie (DSC)</i>	44

HOOFSTUK 3

Resultate en bespreking

3.1	<i>Inleiding</i>	49
3.2	<i>Sintese en evaluering van 2,2-di(etielferroseniel)propaan, 68 (katoseen)</i>	
3.2.1	<i>Sintese van 2,2-di(etielferroseniel)propaan, 68</i>	49
3.2.2	<i>Ballistiese evaluering</i>	54
3.2.3	<i>Sikliese voltammetrie</i>	57
3.3	<i>Sintese van dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan, 80, en butaseen, 81, en sikliese voltammetrie van geselekteerde uitgangstowwe.</i>	

3.3.1	<i>Sintese van dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan, 80, en butaseen, 81</i>	59
3.3.2	<i>Sikliese voltammetrie</i>	64
3.4	<i>Sintese en karakterisering van poli-epichlorohidrien (PECH) en glisidielasied polimeer (GAP).</i>	66
3.5	<i>Sintese van isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien (HX-752), 13</i>	
3.5.1	<i>Sintese van 2-aminopropan-1-ol, 23, en 1-aminopropan-2-ol, 24</i>	77
3.5.2	<i>Sintese van metielasiridien, 20</i>	81
3.5.3	<i>Sintese van isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien (HX-752), 13</i>	83
3.6	<i>Sintese en sikliese voltammetrie van ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), 109, en ferroseen-α,α'-di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112</i>	88
3.6.1	<i>Sintese van ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), 109, en ferroseen-α,α'-di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112</i>	89
3.6.2	<i>Sikliese voltammetrie van ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), 109, en ferroseen-α,α'-di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112</i>	90
3.7	<i>Sintese en elektrochemiese evaluering van van 'n verskeidenheid ferroseen-karboniel derivate</i>	93
3.7.1	<i>Sintese</i>	93
3.7.2	<i>Sikliese voltammetrie</i>	94
3.7.3	<i>Verwantskap tussen groepselektronegatiwiteit, ferroseniel formele reduksiepotensiale, infrarooi karbonielstrekingsfrekwensies en die ^1H KMR seinposisie van die ferrosenielfragment van ferroseen bevattende ketone</i>	101

HOOFSTUK 4

Samevatting en toekomspektiewe	110
---------------------------------------	-----

HOOFSTUK 5

Eksperimenteel	112
-----------------------	-----

Opsomming

Abstract

Verklaring

Kern magnetiese resonans spektra

Verwysings

Lys van skemas

	p.
Skema 2.1 Skematiese voorstelling van die algemene kuuringsreaksie van 'n diisosianaat en 'n dialkohol.	6
Skema 2.2 Skematiese voorstelling van die kuuring van HTPB, 5 , met tolueendiisosianaat, 6 , om poliuretaan, 7 , te vorm. Die katalisator kan enige van tindilauraat, stanno-oktaat, dibutieltindiasetaat of trifeniëlbismut wees. Opmerklik is dat kuuring sonder byprodukvorming plaasvind.	11
Skema 2.3 Skematiese voorstelling van die sintese van GAP (die asiedgroep kan ook ander konformasies, byvoorbeeld -N=N=N- aanneem).	16
Skema 2.4 Ringopeningsreakies van HX-752, 13 .	25
Skema 2.5 Algemene bereidingsreaksie van HX-bindmiddels. R= H, alkiel (C<8) R'= H, Cl, Br, I, alkiel, 1,2-alkileenkarboksimido.	26
Skema 2.6 Reaksie tussen ammoniumperchloraat en TEPA	31
Skema 2.7 Sintese van bis(1-hidroksietiel)ferroseen, 46 .	35
Skema 2.8 a) Verwagte ko-polimerisasie van bis(1-hidroksietiel)ferroseen, 46 , HTPB, 5 , en isofoorondiisosianaat, 47 , met 'n onwillekeurige verspreiding van dialkohole en $y=x+z$ en b) kovalente binding tussen 3,3-diferrosenielbutiel isosianaat, 49 , en HTPB, 5 . Tipiese voorbeelde van klas 1, metode 1 immobilisering (p.34).	35
Skema 2.9 Sintese van poli[(metielmetien)ferroseen], 53 .	36
Skema 2.10 Hidrosileringsreaksie in die afwesigheid van 'n katalisator.	37
Skema 2.11 Radikaal geïnisieerde hidrosilering.	38
Skema 2.12 Meganisme van hidrosilering <i>via</i> 'n oorgangsmetaal katalisator.	39
Skema 2.13 Effek van verskillende katalisators tydens hidrosilering.	40
Skema 3.1 Skematiese voorstelling van die sintese van 2,2-di(etielferroseniel)propaan, 68 en 2,2-di(ferroseniel)propaan, 72 . Die nommers by etielferroseen, 67 , dui die relatiewe aktiwiteite van die posisies aan ten opsigte van asetilering relatief ten opsigte van ongesubstitueerde ferroseen waaraan 'n waarde van 1 toegeken is.	49
Skema 3.2 Skematiese voorstelling van pinakol herrangskikking wat as newereaksie plaasvind tydens die reduksie van asetielferroseen, 51 .	50
Skema 3.3 Skematiese voorstelling van die sintese van butaseen, 81 .	60

Skema 3.4 Skematiese voorstelling van die sintese en kuuring van die energetiese glisidielasied polimeer (GAP)	67
Skema 3.5 Polimerisasie van epichlorohidrien, 10, volgens die aktiewe ketting end meganisme.	71
Skema 3.6 Vorming van seslidring eters tydens die polimerisasie van epichlorohidrien, 10.	72
Skema 3.7 Polimerisasie van epichlorohidrien, 10, volgens die aktiewe monomeer meganisme.	72
Skema 3.8 Skematiese voorstelling van die sintese en kuuring van GAP, 11.	73
Skema 3.9 Onsuksesvolle litiumaluminiumhidriedreduksie van alanien.	77
Skema 3.10 Sintese van 2-aminopropan-1-ol, 23, vanaf die metielester van alanien, 85.	78
Skema 3.11 Sintese van 1-aminopropan-2-ol, 24.	79
Skema 3.12 Newereaksies in die sintese van 1-aminopropan-2-ol, 24.	80
Skema 3.13 Skematiese voorstelling van die vorming van eters in die sintese van 1-aminopropan-2-ol, 24.	81
Skema 3.14 Bereiding van metielasiridien, 20.	81
Skema 3.15 Bereiding van metielasiridien, 20, via propileenoksied, 86, en 2-azidopropan-1-ol, 92.	82
Skema 3.16 Skematiese voorstelling van die bereiding van HX-752, 13.	83
Skema 3.17 Skematiese voorstelling van 'n beoogde sintese van HX-752, 13. Suurstofmetilering om 94 te vorm het nie plaasgevind nie en in stede het mengsels van sekondêre, 95, tersiêre, 96, en kwaternêre soute, 97, gevorm. Gevolglik is bostaande roete onsuksesvol in die sintese van HX-752, 13.	84
Skema 3.18 Voorgestelde sintese van HX-752, 13, via die amidoalkohol, 98, is onsuksesvol. Slegs polimeriese harse of gehidroliseerde soute is geïsoleer.	84
Skema 3.19 Voorgestelde sintese van HX-752, 13, via 'n sulfaatester, 91.	86
Skema 3.20 Vorming van die sulfonamied. 102.	86
Skema 3.21 Die voorgestelde sintese van HX-752, 13, via die tosielbeskernde amido-alkohol, 103, is onsuksesvol.	87
Skema 3.22 Skematiese voorstelling van die bereiding van a) ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), 109, en b) ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112.	89
Skema 3.23 Skematiese voorstelling van die sinteses van 'n verskeidenheid ferroseenkarboniel derivate.	95

Lys van figure

	p.
Figuur 2.1 Geometriese isomere van polibutadien.	8
Figuur 2.2 Strukturele voorstelling van kommersiële HTPB ($m \approx 55$; $a = 0.2$; $b = 0.2$; $c = 0.6$). Hoewel HTPB vir gerieflikheid as 'n blokpolimeer geteken is, volg die herhalende eenhede 'n willekeurige rangskikking.	10
Figuur 2.3 Skematiese voorstelling van die strukture van siklotetrametileentetranitramien, 8, (HMX) en siklotrimetileentritramien, 9, (RDX).	14
Figuur 2.4 Waterstofbinding tussen ammoniumperchloraat en HX-752, 13. Hierdie tipe binding is verteenwoordigend van die sekondêre of dunskilhipotese waarvolgens die bindmiddel sekondêre bindings, soos onder andere waterstofbindings, met die ammoniumperchloraat vorm.	24
Figuur 2.5 Die invloed van drukeksponent, n , en drukkoëffisient, a , op brandspoed $r = aP_c^n$	33
Figuur 2.6 'n Tipiese opwekkingssein vir sikliese voltammetrie.	41
Figuur 2.7 Sikliese voltammogram van 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ in 1 M KNO_3 . Skandering is begin by 0.8 V versus SCE in 'n negatiewe rigting teen 50 mV/s. Platinum elektrode area = 2.54 mm ² .	42
Figuur 2.8 'n Tipiese DSC kurwe waar die endotermiese pieke konvensioneel na onder gerig is. Δ dui die differensiële sein vir temperatuur of drywing aan ⁴⁹ .	44
Figuur 2.9 Skematiese voorstelling van DSC apparaat. Δ dui die gedifferensieerde sein aan.	46
Figuur 3.1 Sikliese voltammogram van die trimeriese produk, 69 ($n=1$). Skandeertempo's: 50, 100, 150 en 200 mV/s. Analiet: 0.002M; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO ₃ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M	51
Figuur 3.2 Moontlike isomere van katoseen	53
Figuur 3.3 ¹ H KMR van a) 2,2-di(ferroseniel)propaan, 72, en b) 2,2-di(etielferroseniel)propaan, 68, met 'n uitbreiding van die propielsein wat in a) as 'n singulet en in b) as 'n multiplet waargeneem word.	54
Figuur 3.4 Simulasie van die druk-tyd kurwes sowel as dryfkrag-tyd kurwes vir die teoretiese gedrag van 'n 127 mm snoetlose aanjaer motor met verskillende balistiese eienskappe. Die aangenome brandspoedvergelykings is $R = 11.96 P_c^{0.62}$ (-----), $R = 16.37 P_c^{0.26}$ (—) en $R = 11.93 P_c^{0.32}$ (.....)	56
Figuur 3.5 Sikliese voltammetrie van een van die suiwer isomere van 2,2-di(etielferroseniel)-propaan, 68. Skandeertempo's 50, 100, 150 en 200 mV/s. Analiet: 0.002M; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO ₃ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M	59
Figuur 3.6 Infrarooi spektrum van dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan, 80, met Si-H strekkings-frekvensies by 2150 en 2300 cm ⁻¹ .	63

Figuur 3.7 Aggregasie van molekule op die elektrode in verskillende mediums, naamlik water en asetonitriël.	65
Figuur 3.8 Konjugasie van 74 sowel as die ruimtelike kommunikasie van 75 met Fe-kern.	65
Figuur 3.9 Molekulêre massa bepaling van PECH, 11 .	69
Figuur 3.10 KMR spektrum van poliepichlorohidrien, 11 .	70
Figuur 3.11 Infrarooi spektra van a) PECH, 11 , en b) GAP, 12 , met 'n baie skerp asied piek by 2100 cm^{-1} .	74
Figuur 3.12 Differensiële skanderings kalometriesse termogramme van a) GAP en b) PECH	76
Figuur 3.13 Termogramme van die glasoorgangsfases van a) PECH b) gekuurde GAP en c) ongekuurde GAP	76
Figuur 3.14 Gepostileerde kanoniese vorms van die ferrisenium radikaal kation van 112 nadat dit elektrochemies geoksideer is. Die positiewe lading wat in die onderste ring aangedui word, is elektrochemies op die elektrode geskep. Die ander positiewe lading wat op 112 b aangedui is, is die gevolg van konjugasie tussen die ferroseniel ring en die karbonielgroep. Vir duidelikheid is slegs een kanoniese vorm van hierdie konjugasie aangedui, maar in werklikheid is dit 'n reeks van kanoniese vorms wat effektief soos in 112 aangedui kan word. Die kanoniese vorm 112 a demonstreer die konjugasie tussen die stikstof en karboniel fragmente van amiedgroep.	92
Figuur 3.15 Sikliese voltammogramme van a) ferroseniel-1-(2-metielasiridien), 109 en b) ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112 . Skandeertempo 100 mV/s . Analiet: 0.002 M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1 M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/Ag^+ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1 M	93
Figuur 3.16 Effek van 'n vergiftigde Pt-werkselektrode op die sikliese voltammetrie van ferroseenaldehyd, 113 en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112 . Sikliese voltammogramme met a) en c) vergiftigde werkselektrode en b) en d) elektrolities skoongemaakte werkselektrode. Analiet konsentrasie: 2 mM , Hulpelektrode: Pt, Werkselektrode: Pt, Oplosmiddel: asetonitriël, Hulpelektroliet: 0.1 M tetrabutiel ammonium heksafluorofosfaat, verwysingsisteem: Ag/AgNO_3 (0.01 M) en tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat (0.1 M). Skandeertempo 100 mV/s vir a en b en 50 mV/s vir c en d.	100
Figuur 3.17 Sikliese voltammogramme van 'n verskeidenheid ferroseenkarboniel derivate relatief tot ferroseen as interne verwysing. Analiet konsentrasie: 2 mM , Hulpelektrode: Pt, Werkselektrode: Pt, Oplosmiddel: asetonitriël, Hulpelektroliet: 0.1 M tetrabutiel ammonium heksafluorofosfaat, verwysingsisteem: Ag/AgNO_3 (0.01 M) en tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat (0.1 M). Skandeertempo 100 mV/s .	101
Figuur 3.18 Verbande tussen formele reduksiepotensiale, karbonielstrekingsfrekwensies en groepselektronegatiwiteit (volgens die Gordy skaal) van β -diketone van die vorm $\text{Fc-CO-CH}_2\text{-CO-R}^{97}$	102
Figuur 3.19 Isomeer iii is die oorheersende enol vorm van die ferroseenbevattende β -diketoon i, iv, vi en viii, is kanoniese vorms van die β -diketoon ii, die enol iii, die mono-ketoon v en die metielester vii onderskeidelik. Fc = ferroseniel, Fc^+ = ferrisenium, R = H, CH_3 , Cl, Ph, Fc, OH, OMe, NH_2 .	103
Figuur 3.20 Reglynige verband tussen redokspotensiaal en karbonielstrekingsfrekwensie.	105

Figuur 3.21 Verband tussen die karbonielstrekkingsfrekwensie sowel as die formele reduksiepotensiaal, E^0 , en die KMR proton seine van die gesubstitueerde sowel as die ongesubstitueerde ferroseenringe.

106

Figuur 3.22 Grafieke van formele reduksiepotensiaal, infrarooi karbonielstrekkingsfrekwensies en KMR seine *versus* groepselektronegatiwiteit, χ_R .

108

Lys van tabelle

	p.
Tabel 2.1 Primêre dryfmiddelbinders en hulle eienskappe	7
Tabel 2.2 Enkele eienskappe van die geometriese isomere van polibutadien	9
Tabel 2.3 Vormingswarmtes van verskillende tipes chemiese bindings.	15
Tabel 2.4 Eienskappe van enkele anorganiese oksideermiddels.	17
Tabel 2.5 Uitlaatprodukte per lansering van 'n NASA ruimtetuig (in kilogram)	18
Tabel 2.6 Metaalreduseermiddels	19
Tabel 2.7 Lys van die belangrikste asiridienbindmiddels	21
Tabel 2.8 Sinteses van 'n verskeidenheid asiridene	29
Tabel 2.9 Lys van amienbindmiddels	31
Tabel 3.1 Algemene samestelling van dryfmiddelformulerings	54
Tabel 3.2 Balistiese eienskappe van hoë brandspoed saamgestelde dryfmiddels	55
Tabel 3.3 Elektrochemiese data van 'n verskeidenheid ferroseen derivate. Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO ₃ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M	58
Tabel 3.4 Sikliese voltammetrie data van enkele uitgangstowwe in die sintese van butaseen. Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO ₃ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1 M	66
Tabel 3.4 Elektrochemiese data van ferrosenoël-1-(2-metielasiridien), 109 , en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112 . Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/Ag ⁺ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M	91
Tabel 3.5 Elektrochemiese data van enkele ferroseenkarboniel derivate. Analiet konsentrasie: 2mM, Hulpelektrode: Pt, Werkselektrode: Pt, Oplosmiddel: asetoniitriël, Hulpelektroliet: 0.1 M tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat, verwysingsisteem: Ag/AgNO ₃ (0.01 M) en tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat (0.1M).	97
Tabel 3.6 Karbonielstrekingsfrekwensie en KMR data van'n verskeidenheid ferroseenkarboniel derivate van die vorm Fc-CO-R.	104
Tabel 3.7 Bepaling van groepselektronegatiwiteit met behulp van KMR(dpm), $\nu(\text{C}=\text{O})(\text{cm}^{-1})$ en E^0	107

Lys van afkortings

CV	sikliese voltammetrie
DSC	differensiële skanderings kalorimetrie
GAP	glisidielasied polimeer
HMDI	heksametileendiisosianaat
HMX	siklotetrametileen tetranitramien
HTPB	hidroksie getermineerde polibutadien
HX-752	isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien
HX-868	Mesoïeltri-1-(2-etiel)asiridien
PECH	poliepichlorohidrien
RDX	siklotrimetileentrinitramien
TEAPAN	sianoëtielgesubstitueerde tetraetileen pentamien
TEPA	tetraetileenpentamien
TEPANOL	dihidroksiepropielsianoëtielgesubstitueerde tetraetileen pentamien

Dankbetuigings

Hiermee wil ek graag my opregte dank uitspreek teenoor:

Prof. Jannie Swarts vir sy entoesiasme, geduld en professionele leiding.

My vriende in die Chemie departement vir hulle belangstelling en ondersteuning deur die jare.

My ouers vir hulle liefde en aanmoediging. Dit is met groot waardering wat ek aan hulle dink, want dit is deur hulle opvoeding en ondersteuning wat ek oor die vermoë beskik het om hierdie tesis te voltooi.

My broer, Heinie, vir sy vriendelikheid en belangstelling.

My man, David, vir sy eindelose liefde, geduld, raad en aanmoediging. Dit is dan ook aan hom en my ouers wat ek die tesis uit waardering opdra.

AAN GOD AL DIE EER!

*When you work you are a flute through whose heart the whispering of the hours turn to
music...*

*But I say unto you that when you work you fulfil a part of earth's furthest dream, assigned to
you when that dream was born,*

And keeping yourself with labour you are in truth loving life,

And to love life through labour is to be intimate with life's inmost secret.

(Kahlil Gibran "The Prophet")

HOOFSTUK 1

Inleiding en navorsingsdoelwitte

1.1 Inleiding

Hoëbrandspoed saamgestelde dryfmiddels is 'n essensiële komponent van die vuurpyl- en missielbedryf. Ten einde die brandspoed van 'n spesifieke dryfmiddelgrein onder vaste, gegewe fisiese toestande soos druk in die verbrandingskamer, drygmiddelgrein- en uitlaatgastemperatuur tydens verbranding en die versnelling en rotasietempo van die missiel te verhoog, kan onder andere die volgende strategië oorweeg word:

- a) Verhoging van die oksideermiddelkonsentrasie, normaalweg ammoniumperchloraat vir energetiese dryfmiddels, tot op die maksimum vastestof dra vermoë van die dryfmiddelbinder.
- b) Verkleining van die partikelgrootte van die oksideer- en reduceermiddel, normaalweg aluminium.
- c) Byvoeging van bymiddels wat die verbrandingswarmte van die dryfmiddelbinder verhoog.
- d) Byvoeging van katalisatore wat die verbrandingsproses vinnig, maar onafhanklik van druk maak.

Voorts word die militêre effektiwiteit van veral landgelanseerde missiele verlaag deur enige uitlaatgasse wat 'n sigbare rookspoor laat. Huidige tegnologie om die rookspoor van 'n missiel te verminder is hoofsaaklik toegespits op dryfmiddels wat vry is van ammoniumperchloraat en ook geen metale as reduceermiddels bevat nie. Die energie-uitset

van sulke dryfmiddels is egter laag. 'n Behoeft bestaan vir 'n energetiese dryfmiddel wat verkieslik geen rookspoor laat nie. Ten einde die energie-uitset van 'n dryfmiddel te verhoog sonder om van die ammoniumperchloraat/aluminium sisteem gebruik te maak, kan oorweeg word om die polimeriese dryfmiddelbinder, normaalweg hidroksiegetermineerde polibutadien, met 'n binder wat oor energetiese groepe beskik, te vervang. Indien die nuwe binder ryk aan suurstof is, sal dit ook 'n bydrae lewer tot die minimering van die rookspoor aangesien die koolstofbevattende dryfmiddelbinder meer volledig tot CO en CO₂ sal verbrand. 'n Verhoging in energielewering deur konvensionele energetiese ammoniumperchloraat formulerings is nie moontlik deur verhoging in ammoniumperchloraatinhoud tot vlakke bokant die maksimum vastestofbeladingspunt van die polimeriese dryfmiddelbinder nie. Deur van energetiese dryfmiddelbinders gebruik te maak kan 'n sprong in energielewering deur die saamgestelde dryfmiddel verkry word bokant dié met maksimum vastestof belading.

Ten einde die energielewering per tydseenheid, dit wil sê die drywing of spesifieke impuls, van 'n dryfmiddelgrein tot op die maksimum te verhoog, behoort 'n hoë brandspoedkatalisator deel van die dryfmiddelgrein (dit wil sê die vaste dryfmiddel van die motor) se samestelling te wees. Die funksie van enige brandspoedkatalisator is om die brandspoed van 'n spesifieke dryfmiddelgrein so konstant en hoog as moontlik tydens reuse drukveranderings in die verbrandingskamer te hou. Hoë brandspoedkatalisatore lei tot tot 'n brandstofgrein met die hoogste drukonafhanklike brandspoed. Dit is algemeen bekend dat ferroseen een van die mees effektiewe hoë brandspoedkatalisatore is. Die raakleef tyd van enige ferroseenbevattende saamgestelde dryfmiddel is egter te kort om van enige kommersiële nut te wees omdat ferroseen geneig is om deur die polimeermatriks van die dryfmiddelgrein tot in

die motorhuls of tot op die dryfmiddeloppervlakte te migreer. 'n Behoeftte bestaan dus om derivate van ferroseen te ontwikkel wat nie die viskositeit van die ongekuurde dryfmiddelgrein sal verhoog nie, wat nie sal migreer deur die dryfmiddelgrein na kuuring nie, maar wat steeds effektief as hoë brandspoedkatalisator sal optree.

1.2 Navorsingsdoelwitte

Teen hierdie agtergrond is besluit om in hierdie studie

- a) Sintesetegnieke te ontwikkel wat derivate van ferroseen daar sal stel wat nie deur die dryfmiddelgrein sal migreer nie.
- b) Een van die ferroseenderivate wat berei is, katoseen, ballisties as hoë brandspoedkatalisator te evalueer.
- c) 'n Dimetielasiridien-ferrosenoïel konjugaat, die voorloper tot 'n hoë brandspoedkatalisatoriese bindmiddel, te berei en karakteriseer.
- d) 'n Asiedbevattende suurstofryke energetiese dryfmiddelbinder te berei en karakteriseer.
- e) Termodinamiese en elektrochemiese ondersoeke op gesellekteerde verbindings uit te voer.
- f) Spektroskopiese (IR en ^1H KMR) en elektrochemiese data van alle ferrosenoïelbevattende (FcCO-) verbindings wat potensieel hoë brandspoed katalisatore is, te korreleer met die van 'n addisionele reeks van α -ferrosenoïelketone ten einde 'n betroubare tegniek daar te stel om groepselektronegatiwiteite op die Gordy skaal te bepaal.

HOOFSTUK 2

Literatuurstudie

2.1 Inleiding

Saamgestelde dryfmiddels bestaan onder andere uit die volgende komponente¹:

- a) 'n Binder, wat gewoonlik 'n vloeistof voorpolimeer is, bind alle vastestof deeltjies tydens kuuring om 'n elastomeriese dryfmiddelgrein te vorm. 'n Voorbeeld is lae molekulêre massa (ca. 3000 g mol^{-1}) hidroksie getermineerde polibutadieen, HTPB.
- b) Oksideermiddels, wat primêr suurstofryke kristallyne anorganiese nitrate en/of perchlorate is, byvoorbeeld NH_4ClO_4 , gee 'n hoë energievrystelling en stel groot volumes gas tydens verbranding vry.
- c) Metaalbrandstowwe (of reduceermiddels), soos aluminium, berrilium, boor of magnesium, tree as reduceermiddel op wat oksiede vorm tydens verbranding met gepaardgaande vrystelling van groot hoeveelhede energie.
- d) Brandspoedkatalisators soos ysteroksied of ferroseen word bygevoeg sodat die brandspoed van ammoniumperchloraatbevattende saamgestelde dryfmiddels verhoog en beheer kan word. Dit verlaag ook die vrye energie vrystelling van die verbrandingsproses.
- e) Bindmiddels soos byvoorbeeld "tepan" ('n polimeerverbinding wat gegenereer word deur die reaksie tussen tetraetileenpentamien en akrilonitriël in 'n molverhouding van 1:2) of HX-752 (die kondensasieproduk van metielasiridien en isoftaloïelsuur) verbeter die meganiese eienskappe van die bindersisteem.
- f) Plastiseerders word bygevoeg om die viskositeit van die ongekuurde dryfmiddelmengsel te verlaag sowel as die lae temperatuur meganiese eienskappe van die dryfmiddelgrein te verbeter.

- g) Kuurreagense, gewoonlik diisosianate, kuur die vloeistof voorpolimere [dryfmiddelbinders* in a) beskryf] tot 'n elastomeriese vastestof, sodanig dat alle vastestof deeltjies in die totale mengsel ondersteun word en homogeen versprei is deur die gekuurde polimeriese matriks. Die rubberagtige vastestof wat verkry word, word die saamgestelde dryfmiddelgrein genoem. Tipies kan gekuurde hidroksie getermineerde polibutadien binders byna nege keer hul eie massa in vastestof deeltjies dra.

Vir die doeleindes van hierdie studie is ondersoek ingestel na die maniere om energetiese binders* daar te stel wat die vorming van 'n rookspoor sal minimiseer tydens verbranding, 'n ekonomiese sinteseroete van die bindmiddel HX-752 (isofaloiëldi-1-(2-metiel)-asiridien) is op nywerheidsaandrag ontwikkel, en ondersoek is ingestel na ekonomiese sinteseroetes tot alternatiewe ferroseenbevattende verbindings wat effektief as brandspoedkatalisatore aangewend kan word en wat die neiging tot migrasie in dryfmiddelgreine potensieel kan oorkom. Een van die ferroseenbevattende katalisatore, katoseen, is aan ballistiese toetse onderwerp. In twee ander gevalle is strategieë ontwikkel om ferroseen aan HTPB as binder te anker, of as deel van die bindmiddel te inkorporeer.

2.2 Binders

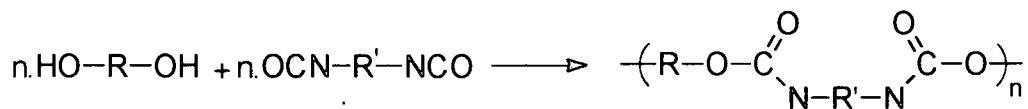
Die hart van enige dryfmiddel is daardie komponente wat tydens verbranding energie of stukrag lewer. In saamgestelde dryfmiddels, vir die doeleindes van hierdie studie, is die oksideermiddel ammoniumperchloraat terwyl aluminiumpoeier as brandstof of reduceermiddel gebruik is. Hierdie onmengbare komponente moet in die brandstofgrein sodanig ondersteun word dat die samestelling of verspreiding daarvan deurgans univorm is. Binders word gebruik

* In die konteks van hierdie studie word "dryfmiddelbinder" en "binder" as sinoniem beskou.

om ammoniumperchloraat, aluminium en alle ander vaste partikels in 'n polimeriese matriks, die dryfmiddelgrein, te ondersteun. Die binder bestaan meesal uit 'n vloeibare polimeer wat na volledige menging met die ander dryfmiddelkomponente, gekuur word tot 'n rubberagtige matriks.

2.2.1 Eienskappe van 'n goeie dryfmiddelbinder²

Die binder voorpolimeer moet oor lae viskositeit (25-75 Poise) beskik om die mengingsproses te vergemaklik en te voorkom dat statiese elektrisiteit en hitte opbou as gevolg van die arbeid wat tydens menging verrig word. Die kuurreaksie van die binder voorpolimeer moet geen byprodukte lewer nie en ook nie uitermatig eksotermies wees nie om spontane ontbranding te voorkom. Vir hierdie doel is die reaksie tussen diisosianate en dialkohole veral geskik omdat daar geen byprodukte (d.w.s. uitsplytprodukte soos H₂O of HCl) vorm tydens polimerisasie nie (skema 2.1).



Skema 2.1 Skematiese voorstelling van die algemene kuuringsreaksie van 'n diisosianaat en 'n dialkohol.

Tydens die keuse van 'n bindersisteem speel die verlangde meganiese- en fisiese eienskappe van die gekuurde produk 'n bepalende rol. Onder andere moet die gekuurde polimeriese binder oor aanvaarbare druk- en trekkragsterkte beskik, vervorming kan weerstaan maar tog oor voldoende elastisiteit beskik om nie te skeur tydens hoë versnellings met missiel lanserings nie. Die dryfmiddelbinder moet voorts ook oor goeie verouderings-eienskappe beskik. Dit wil sê dit moet nie vogsensitief wees nie en bestand wees teen suurstofoksidasie en fotoreaksies. Kortom, dit moet 'n lang rakleef tyd hê³. Voorts is dit

-Literatuurstudie-

belangrik dat die binder 'n groot dravermoë van vaste partikels het. HTPB-gebaseerde binders kan tot nege keer hul eie massa in ammoniumperchloraat en aluminium dra alvorens benatting nie meer volledig is nie.

2.2.2 Tipe binders

Polisulfiede is in die laat 1940's gebruik as dryfmiddelbinders⁴, maar beskik oor lae vastepartikel dravermoë en 'n relatiewe lae werkverrigting. Gevolglik is hulle in 1950 deur

Tabel 2.1 Primêre dryfmiddelbinders en hulle eienskappe³

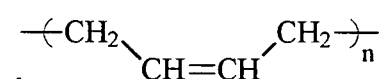
<i>Primêre binder</i>	<i>Eienskappe</i>
Polisulfiede	Monomeer reaktiewe groep is merkaptiel (-SH). Word gekuur deur oksidasie reaksies. Die gekuurde binder het lae vastestof dravermoë, relatief lae werkverrigting en word tans min gebruik.
Poliuretane Polieters poliesters	Monomeer reaktiewe groep is hidroksiel (-OH). Word gekuur met isosianate (poliuretane) of karboksielsure (poliester). Die gekuurde binder het gemiddelde vastestof dravermoë en werkverrigting
Polibutadiene: a) Kopolimeer van butadien en akrielsuur (PBAA)	Voorpolimeer reaktiewe groep is karboksie (-COOH) of hidroksie (-OH) gekuur met difunksionele epoksiede of aziridiene. Die gekuurde binder het mediumvastestof dravermoë en beter werkverrigting as poliuretane, maar onvoldoende kuurstabiliteit en meganiese eienskappe.
b) Kopolimeer van butadien, akrielsuur en akrilonitriël (PBAN)	Die gekuurde binder het goeie fisiese- en verouderingseienskappe, lae vogsensitiwiteit en lae koste. Word steeds industrieel op groot skaal gebruik.
c) Karboksie- getermineerde polibutadien (CTPB)	Gekuur met difunksionele epoksiede of asiridiene. Die gekuurde binder het baie goeie vastestof dravermoë, hoë werkverrigting en fisiese eienskappe.
d) Hidroksigetermineerde polibutadien (HTPB)	Gekuur met diisosianate. Die gekuurde binder het baie goeie vastestof dravermoë en verouderingseienskappe. Uitstekende werkverrigting en fisiese en meganiese eienskappe oor temperatuurgebied -45°C tot 70°C

poliuretane vervang wat onder andere 'n toepassing in interkontinentale ballistiese missiele gevind het. Dit was eers in die laat vyftigerjare wat poliuretane opgevolg is deur die baie populêre polibutadieengebaseerde dryfmiddels. Eerste op die mark was kopolimere van butadien en akrielsuur en is kommersieel bekend as PBAA. Verskeie ko-polimere het gevolg, soos in tabel 2.1, p.7, uiteengesit, waarvan hidroksigetermineerde polibutadien (HTPB) vandag weens sy hoë vaste partikel dravermoë, wêreldwyd die voorkeurpolimeer is⁴.

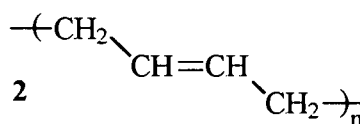
2.2.3 Hidroksie-getermineerde polibutadien (HTPB)⁵

Aangesien HTPB die voorkeur binder in baie saamgestelde dryfmiddelformulerings is, en omdat dit ook in hierdie studie aangewend was, is dit nodig om hierdie binder in detail te bespreek.

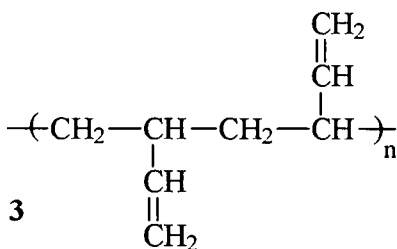
HTPB kan met behulp van anioniese, kationiese of vryradikaalpolimerisasietegnieke berei word. Die polimerisasie van 1,3-butadien kan geskied via 1,2-of 1,4 addisie. 1,2-Addisie lewer twee vinielhomopolimere, naamlik die isotaktiese vorm, 4, waar al die asimmetriese koolstofatome dieselfde konfigurasie het en die sindiotaktiese vorm, 3, waar die konfigurasie



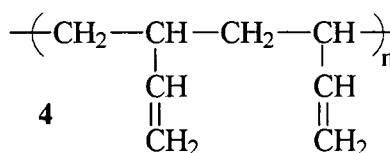
cis-1,4-polibutadien



trans-1,4-polibutadien



Sindiotaktiese 1,2-polibutadien



Isotaktiese 1,2-polibutadien

Figuur 2.1 Geometriese isomere van polibutadien⁶.

-Literatuurstudie-

alterneer (figuur 2.1, p. 8). Hierdie vinielpolibutadiene is star, kristallyn en onoplosbare polimere.

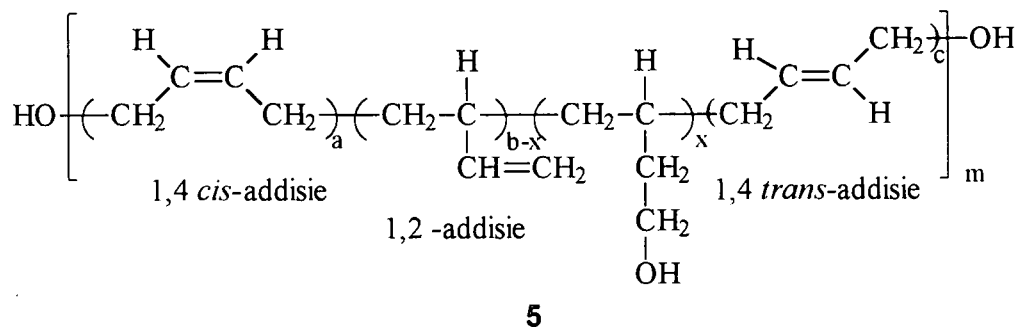
Stereospesifieke polimerisasie van 1,3-butadien via 1,4-adissie lewer of 'n *cis*-of 'n *trans*-polibutadien. *Cis*-polibutadien, **1**, is 'n sagte elastomeer met 'n glasoorgangstemperatuur van ongeveer -102°C en is redelik oplosbaar in organiese oplosmiddels. Die lae glasoorgangstemperatuur dra by tot die uitstekende lae temperatuur meganiese eienskappe waaroor HTPB (**1**, mits die endgroepe OH is) beskik. HTPB beskik ook oor 'n hoë retraksiekrag, maar kristalliseer by uittrekkings groter as 200%. *Trans*-polibutadien, **2**, het 'n glasoorgangstemperatuur van -107°C , is daarenteen hard, moeilik oplosbaar en kristalliseer sonder enige verlenging. Dit is duidelik waarom *cis*-polibutadien as die mees ideale dryfmiddelbinder⁶ beskou word.

Tabel 2.2 Enkele eienskappe van die geometriese isomere van polibutadien

Geometriese isomere	Eienskappe
<i>Cis</i> -1,4-polibutadien	Sagte, maklik oplosbare elastomeer met goeie meganiese eienskappe. Glasoorgangstemperatuur van -102°C . Kristalliseer by uittrekkings groter as 200%.
<i>Trans</i> -1,4-polibutadien	Hard en termoplasties. Glasoorgangstemperatuur van -107°C en -83°C vir 94% <i>trans</i> . Swak oplosbaar in meeste oplosmiddels. Kristallyn sonder verlenging.
1,2-isotaktiese polibutadien 1,2-sindiotaktiese polibutadien	Rigied, kristallyn met swak oplosbaarheids-eienskappe. Glasoorgangstemperatuur van -15°C .

Tydens die anioniese polimerisasie proses van butadien, waar litiummetaal of organolitium verbindings as inisieerder gebruik word, word 'n polibutadien verkry wat gewoonlik 48-58% *trans* 1,4-, 33-45% *cis* 1,4- en 7-15% 1,2-geaddeerde eenhede bevat (figuur 2.2, p.10)⁶.

-Literatuurstudie-



Figuur 2.2 Strukturele voorstelling van kommersiële HTPB ($m \approx 55$; $a \approx 0.2$; $b \approx 0.2$; $c \approx 0.6$). Hoewel HTPB vir gerieflikheid as 'n blokpoliemeer geteken is, volg die herhalende eenhede 'n willekeurige rangskikking

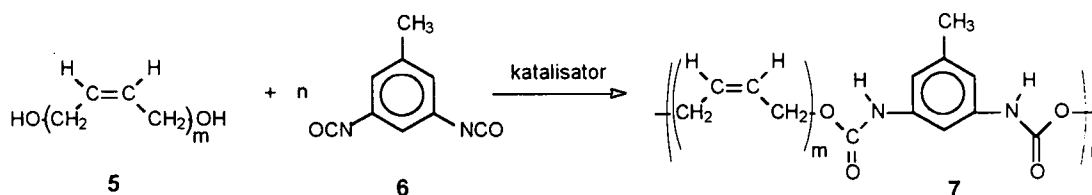
Die beste elastomeriese eienskappe word in kruisgebinde strukture verkry indien *cis*-polibutadien gebruik word. Daar is gevind dat *cis-trans* isomerisasie tydens kruisbinding plaasvind en dat die finale eienskappe van die kruisgebonde produk nie van die aanvanklike *cis-trans* verhouding afhanklik is nie. Die belangrikste voorwaarde vir goeie kruisgebonde elastomeriese eienskappe is dat die vinielinhoud in die syketting laag moet wees⁶.

Terminering tydens anioniese polimerisasie word bewerkstellig deur propileen- of etileenoksied by die reaksiemengsel te voeg. Propileen lei tot 'n mengsel van primêre en sekondêre hidroksie-endgroepe, terwyl etileenoksied tot primêre hidroksie-endgroepe aanleiding gee. Tydens vryradikaal polimerisering tree waterstofperoksied as inisieerder sowel as termineerder op. Die funksionaliteit, dit wil sê die aantal hidroksiegroepe per molekule, van vryradikaal geïnduseerde, kommersiële HTPB, **5**, wissel tussen 2.2 en 2.6 en voorsien die uiters belangrike kruisbindingspotensiaal van die polimeer. Die funksionaliteit van anionies geïnisieerde HTPB is afhanklik van die tipe sowel as die effektiwiteit van die inisieerder wat gebruik word en wissel tussen 2.0 en 2.5.

HTPB-bevattende dryfmiddelsisteme word gekuur met diisosianate, byvoorbeeld

-Literatuurstudie-

tolueendiisosianaat, **6**, om die poliuretaan, **7**, te vorm (skema 2.2). Die poliuretaan wat vorm sal linêr wees as HTPB bifunksioneel is. Indien die funksionaliteit groter is sal 'n driedimensionele netwerk vorm.



Skema 2.2 Skematiese voorstelling van die kuuring van HTPB, **5**, met tolueendiisosianaat, **6**, om poliuretaan, **7**, te vorm. Die katalisator kan enige van tindilauraat, stannio-oktaat, dibutieltindiasetaat of trifeniëlbismut wees. Opmerklik is dat kuuring sonder byprodukvorming plaasvind**.

Hoewel HTPB 'n uitstekende dryfmiddelbinder is, is daar 'n bogrens in terme van maksimum energielewering wat HTPB-gebaseerde greine kan lewer. Dit is 'n direkte gevolg van die maksimum dravermoë van HTPB as binder. HTPB kan nie meer as ongeveer 86% ammoniumperchloraat en aluminium dra voordat greinfaling in terme van verbrokkeling as gevolg van onvolledige benatting intree nie. 'n Behoeftes bestaan egter in die nywerheid vir meer energetiese dryfmiddelsisteme. Al manier hoe dit bewerkstellig kan word is om HTPB te vervang met 'n bindersisteme wat self energeties is. Sintese van energetiese binders is een van die doelstellings van hierdie studie en word in paragraaf 2.2.4 bespreek.

** Van nou af sal kommersiële HTPB, **5**, ter wille van spasie voorgestel word soos in skema 2.2, maar daar word eksplisiet die struktuur in figuur 2.2 geïmpliseer.

2.2.4 Energetiese, suurstofryke dryfmiddelbinders

Die energielewering, ook genoem die spesifieke impuls, I_{sp} , is die krag gelever per eenheidsmassa dryfmiddel en kan teoreties met die volgende termodinamiese vergelyking bereken word⁷:

$$I_{sp} = K \sqrt{NT_c} = K' \sqrt{T_c / M} \quad (1)$$

Met T_c = ewewigsvlamtemperatuur van die verbrandingsgas in die verbrandingskamer,

N = aantal mol verbrandingsgas gelever per eenheidsmassa dryfmiddel,

M = gemiddelde molekulêre massa van gasagtige verbrandingsprodukte,

K, K' = konstante waardes

I_{sp} = spesifieke impuls

Uit vergelyking 1 is dit duidelik dat 'n hoë spesifieke impuls verkry sal word indien

- a) die ewewigsvlamtemperatuur hoog is,
- b) as die molekulêre massa van die gasagtige verbrandingsproduk laag is en/of
- c) as groot hoeveelhede gasagtige produkte per eenheidsmassa dryfmiddel gelever word.

'n Hoë ewewigsvlamtemperatuur sal noodwendig deur dryfmiddelgrondstowwe met meer positiewe standaard vormingswarmte per eenheidsmassa en deur die vorming van verbrandingsprodukte met meer negatiewe standaard vormingswarmtes sowel as lae spesifieke warmtekapasiteite per eenheidsmassa begunstig word.

Voorbeelde van verbindings wat die vorming van verbrandingsprodukte met meer negatiewe vormingswarmte sowel as lae spesifieke warmtekapasiteite ten gevolg het is onder andere

-Literatuurstudie-

metaalreduseermiddels soos aluminium of berrilium en anorganiese oksideermiddels soos perchlorate en nitrate.

Om die energielewering van saamgestelde dryfmiddels verder te verhoog kan van energetiese dryfmiddelbinders gebruik gemaak word. Hierdie tipe dryfmiddels het tipies groter positiewe vormingswarmtes per eenheidsmassa. Eienskappe wat die positiewe vormingswarmtes van dryfmiddels kan begunstig is onder andere 'n aromatiese karakter, onversadigde bindings asook die teenwoordigheid van funksionele groepe met koolstof-stikstof- en stikstof-stikstof bindings soos byvoorbeeld nitriel, asied, amien of hidrasien (tabel 2.3, p.15).

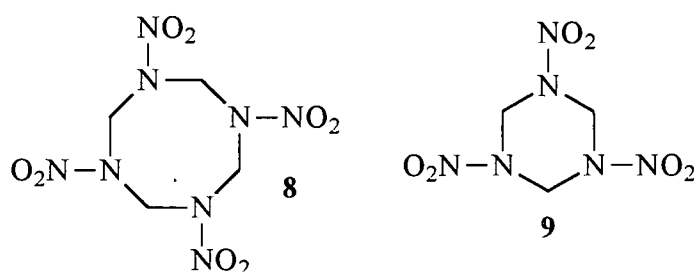
Voorts kan die energielewering van saamgestelde dryfmiddels verhoog word deur die lewering van groot hoeveelhede gasagtige verbrandingsprodukte met lae molekulêre massas tydens verbranding. Waterstofgas is natuurlik die verbrandingsgas met die laagste molekulêre massa en maksimum lewering van hierdie verbrandingsgas word verkry deur die verbranding van versadigde koolwaterstofbinders soos byvoorbeeld poliisobutileen en polietileen. Ten spyte van die feit dat die molekulêre massa van stikstof baie hoër is as die van waterstofgas is, is verbindings wat stikstofgas tydens verbranding lewer van meer belang in terme van hoë energielewering aangesien stikstofbevattende groepe gewoonlik geassosieer word met hoë positiewe vormingswarmtes en lae spesifieke warmtekapasiteit gasagtige produkte⁷. Waterstofgas, hierteenoor, beskik oor die hoogste bekende spesifieke warmtekapasiteit, $12 \text{ J}^{-1}\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Omdat saamgestelde dryfmiddels hoofsaaklik 'n militêre toepassing vind, is die huidige dryfmiddeltegnologie hoofsaaklik toegespits op die ontwikkeling van energetiese dryfmiddels

-Literatuurstudie-

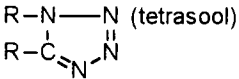
wat rookloos brand. Bestaande saamgestelde dryfmiddels wat 'n lae rookspoor laat, bevat min of geen ammoniumperchloraat (ammoniumperchloraat veroorsaak sekondêre rookvorming) as oksideermiddel en geen metaalreduseermiddels nie. Alternatiewe oksideermiddels wat gebruik kan word is die energetiese verbindings HMX, **8**, en RDX, **9**, (figuur 2.3). So 'n dryfmiddelformulering lewer egter 'n onbevredigende lae spesifieke impuls⁷.

'n Moontlike verklaring hiervoor is die lae oksideervermoë van HMX, **8**, by maksimum vastestofbelading. 'n Verdere nadeel van die onbevredigende oksideervermoë van HMX, **8**, is dat dit juis tot rookvorming aanleiding gee as gevolg van die ongunstige koolstof-suurstof verhouding tydens verbranding⁷.



Figuur 2.3 Skematiese voorstelling van die strukture van siklotetrametileentetranitramien, **8**, (HMX) en siklotrimetileentrinitramien, **9**, (RDX).

Tabel 2.3 Vormingswarmtes van verschillende types chemiese bindings*

Chemiese binding	ΔH , kkal/mol
Onversadigde bindings	
$RCH_2CH_2R-RCH=CHR$	+30.14
$RCH_2CH_2R-RC\equiv CR$	+69.77
Aromatiese bindings	
	+41.42
Koolstof-stikstofbindings	
$RCH(CH_3)R-RN(CH_3)R$ (amien)	+21.2
$RCH(CH_3)R-RCH(CN)R$ (nitriel)	+31.27
$RCH(CH_3)R-RCH(CH_2N_3)R$ (asied)	+56.25
RCH_2R-RCH_2NHNHR (hidrasien)	+28.18
$RC(NH_2)_2R-RCH_2NHNHR$	+29.60
$RCH_2R-RCH_2N(NO_2)R$ (nitramien)	+27.38
Koolstof-suurstof bindings	
$RCH_2R-RCHOHR$ (alkohol)	-59.46
RCH_2R-RCH_2OR (eter)	-36.04
$RCH_2R-RCOR$ (karboniel)	-35.28
$RCH_2R-RCOOR$ (ester)	-82.32
Koolstof-halogeen, Koolstof-swawel bindings	
$RCH_2R-RCHClR$ (chloried)	-14.77
$RCH_2R-RCHF_R$ (fluoried)	-211.119
$RCH_2R-RCHSHR$ (sulfhidriel)	-11.99
Suurstof-stikstof, Fluoer-stikstofbindings	
$RCHNH_2R-RCHNO$ (nitro)	-55.53
$RCHNO_2R-RC(NO_2)_2R$	+45.01
$RCOOCH_2CH(NH_2)R-RCH_2CH_2CH(NO_2)R$	+69.11
$RCHNH_2R-RCHNF_2R$ (difluoroamien)	-6.0
$RCF_2CH(NH_2)R-RCH_2CH(NF_2)R$	+65.65
Heterosikliese stikstof	
	+69.71

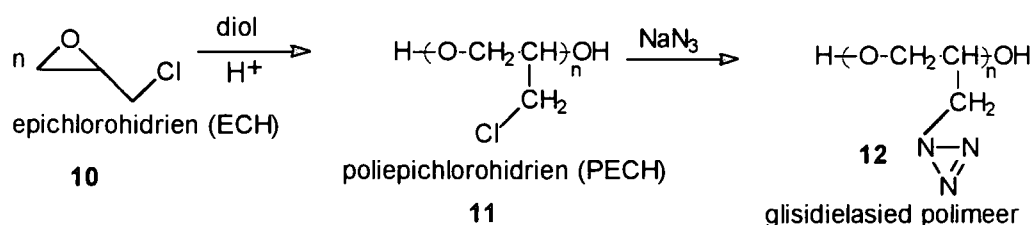
*Om kkal/mol om te skakel na kJ/mol vermenigvuldig met 4.183.

-Literatuurstudie-

Ten einde rooklose energetiese dryfmiddelbinders te ontwikkel moet die volgende eienskappe nagestreef word⁷:

- a) hoë digtheid (groter as 1.2 g cm^{-3})
- b) hoë positiewe vormingswarmte (asied verbindings is van die beste)
- c) lae viskositeit en smeltpunt
- d) verenigbaarheid met ander dryfmiddelgrondstowwe
- e) hoë suurstofinhoud
- f) lae impaksensitiwiteit
- g) difunksionele, chemies stabiele polimeerkettings
- h) glasoorgangstemperatuur van gekuurde binder moet laer as -65°C wees

GAP, **12**, is redelik onlangs in die VSA ontwikkel as suurstof en stikstofryke energetiese dryfmiddelbinder. Daar is vermoed dat die onbevredigende swak meganiese eienskappe van hierdie nuwe dryfmiddelbindersisteem te wyte was aan die feit dat slegs 40% van sy massa in die ruggraat van die polimeer geleë is. Daar is egter gevind dat deur die molekulêre massa van GAP, **12**, te verhoog, beter meganiese eienskappe verkry word. Die sleutel tot hoër molekulêre massa GAP, **12**, is die gebruik van hoë molekulêre massa PECH, **11**, die voorpolimeer van GAP. Sintese en karakterisering van hoër molekulêre massa GAP, **12**, was dan ook as een van die doelwitte van hierdie verhandeling gestel.



Skema 2.3 Skematiese voorstelling van die sintese van GAP (die asiedgroep kan ook ander konformasies, byvoorbeeld $-\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ aanneem).

2.3 Oksideermiddels

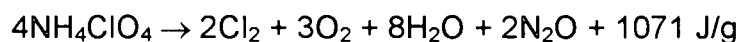
Die chemiese en fisiese kenmerke van die oksideermiddel beïnvloed die ballistiese en meganiese eienskappe van 'n saamgestelde dryfmiddel, sowel as die prosesbaarheid daarvan. Oksideermiddels word geselekteer op grond van hul potensiële energie lewering tydens verbranding, beskikbaarheid van suurstof, hoë volume gaslewering tydens ontbranding, hoë digtheid en lae vormingswarmte² (tabel 2.3, p. 15).

Tabel 2.4 Eienskappe van enkele anorganiese oksideermiddels¹

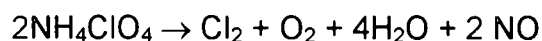
Oksideermiddel	Beskik-bare suurstof(%)	Smeltpunt (°C)	Digtheid (g/cm ³)	Vormings-warmte (kJ/mol)	Warmte-kapasiteit J/(mol.K)	Mol gas per 100 g* oksideermiddel
Kaliumperchloraat	46.0	610	2.53	-433.4	112.5	0
Ammoniumperchloraat	34.0	Ontbind	1.95	-290.3	128.0	2.55
Ammoniumnitraat	20.0	169	1.72	-365.2	137.2	3.75
Litiumperchloraat	60.6	236	2.43	-368.6	104.6	0

*Gas geproduseer deur oksideermiddel en nie die reaksie van suurstof met ander brandstofkomponente nie.

Die mees algemene anorganiese oksideermiddel wat gebruik word en waarvan die ontbindingsproses al deeglik bestudeer is, is ammoniumperchloraat. Die sintese daarvan geskied deur die reaksie van natriumperchloraat met ammoniak en soutsuur. By temperature onder 300°C word hoofsaaklik die volgende produkte tydens ontbranding van ammoniumperchloraat gevorm⁸:



Vir temperature bo 350°C word die reaksie deur die volgende vergelyking voorgestel⁹:



Die ontbrandingstempo van ammoniumperchloraat hang grootliks af van partikelgrootte en

-Literatuurstudie-

partikelgrootte verspreiding^{10,11,12}. Hoe kleiner die partikelgrootte, hoe vinniger vind ontbranding plaas, maar hoe groter is die veiligheidsrisiko tydens die mengingsproses met ander dryfmiddelbestandele.

Ammoniumperchloraat-bevattende vaste brandstowwe het 'n groot impak, in terme van besoedeling, op die omgewing. Volgens NASA veroorsaak soutsuur en aluminiumoksied die grootste skade aan die omgewing (tabel 2.4, p. 17). Die osoonlaag wat skadelike ultraviolet lig uitfiltreer word ook bedreig omdat vrye chloor atome, wat gevorm word wanneer vrygestelde soutsuur met natuurlike hidroksiel radikale reageer, as katalisator optree in die afbreek van osoon¹³.

Ammoniumnitraat word aangewend in lae brandspoed dryfmiddels (0.0125 cm/s by 6.9 MPa/21⁰C) en waar 'n rooklose uitlaat vereis word, terwyl dryfmiddels met kaliumperchloraat vinniger as ammoniumperchloraat ontbrand (1.75 cm/s) en dus in hoë brandspoed dryfmiddels aangewend word.

Tabel 2.5 Uitlaatprodukte per lansering van 'n NASA ruimtetuig (in kilogram)¹³

	<i>Grondvlak (0-500 m)</i>	<i>Troposfeer (0.5-13 km.)</i>	<i>Stratosfeer (13-50 km)</i>	<i>Laer mesosfeer (50-67 km)</i>	<i>Mesosfeer (bo 67 km)</i>	Totaal
HCl	24 666	78 517	59 732	0	0	162 915
Cl ₂	2741	9657	11 727	0	0	24 125
N ₂ O	1697	4618	293	0	0	6608
CO	131	839	2196	0	0	3168
CO ₂	55 075	172 570	147 684	0	0	375 329
H ₂ O	45 674	152 677	146 393	15 542	149 045	509 331
Al ₂ O ₃	39 284	26 385	110 304	0	0	175 973

Stikstofoksied, koolstofdioksied en water word gevorm in reaksies met lug.

2.4 Metaalbrandstowwe of -reduuseermiddels

Metaalbrandstowwe stel groot hoeveelhede energie vry wanneer hulle as reduuseermiddels optree en die ooreenstemmende metaaloksiedes vorm (tabel 2.6).

Aluminium word algemeen gebruik om die impuls te verhoog van saamgestelde dryfmiddels weens die eksotermiese reaksie daarvan met die oksideermiddel. Die verbrandingswarmte is 10.25 kJ/g. Aluminiumhidried, berrilium, berriliumhidried en boor bied teoretiese voordele in verhoogde impuls, maar word nie gebruik nie weens hoër koste, toksisiteit of langtermyn onstabiliteit of bloot omdat hulle nie in praktyk so goed funksioneer nie. Indien die aluminiuminhoud verhoog word, word die digtheid van die dryfmiddel verhoog.

Tabel 2.6 Metaalreduuseermiddels¹⁴

Reduseermiddel	Digtheid	Smeltpunt (°C)	Verbrandings- produk	Smeltpunt (°C)	Verbrandings- warmte (kJ/kg)
Al	168.5	660	Al ₂ O ₃	2027	64.546
Mg	108.7	649	MgO	2804	55.324
Li	32.8	179	Li ₂ O	1727	-
Be	113.6	1277	BeO	2543	138.314
B	145.5	2304	B ₂ O ₃	449	146.000
Si	145.5	1415	SiO ₂	1710	66.597
Ti	282.0	1732	TiO ₂	2127	42.520
Zr	397.5	1843	ZiO ₂	2688	25.871

Die aluminium verhoog die waterstofinhoud van die reaksieprodukte tydens ontbranding en deur die vermindering van die vorming van waterdamp word energieverlies verminder weens die dissosiasie van water by verhoogde temperature. Deur aluminiumkrammetjies te inkorporeer in plaas van 'n gedeelte van aluminiumpoeier kan die brandspoed tot viervoudig toeneem terwyl die spesifieke impuls konstant bly. Die teenwoordigheid van aluminium verminder ook verbrandingsonstabiliteit wat veroorsaak word deur drukgolwe in die

verbrandingskamer wat kan resoneer met een of meer natuurlike akoestiese frekwensie van die kamer¹.

2.5 Bindmiddels

2.5.1 Inleiding

Bindmiddels bind die oksideermiddel (bv. ammoniumperchloraat) en die binder (bv. hidroksigetermineerde polibutadieen) met behulp van fisiese of chemiese interaksie, en vorm sodoende 'n kompakte eenheid. Dit verbeter sodoende die spanning sowel as die druk- en vervormingseienskappe van die dryfmiddel¹⁵. Die bindmiddels vind veral toepassing in bindlaagformulerings vir kruisgebonde poliuretaandryfmiddels wat ammoniumperchloraat as oksideermiddel bevat¹⁶. Op nywerheidsaandrag is in hierdie studie aandag gegee aan 'n ekonomiese sintese vir HX-752, **13**, [isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien] (tabel 2.7, bl. 21). Aandag is ook gegee aan ferroseenbevattende derivate verwant aan HX-752 met die oog op gebruik as hoë brandspoedkatalisatore.

'n Ideale bindmiddel moet oor die volgende eienskappe beskik¹⁷:

- a) Dit moet 'n digte polimeriese netwerk rondom die vastestof partikels vorm.
- b) Die kohesiesterke van die bindmiddel moet groter as die van die binder wees.
- c) Dit moet primêre bindings tussen die ammoniumperchloraat kristal en die binder vorm.
- d) Dit moet polimeriseer op die vullerooppervlak.
- e) Dit moet oplosbaar in die binder wees om die hantering tydens meng van die saamgestelde dryfmiddel te vergemaklik.
- f) Dit moet stabiel ten opsigte van lug en humiditeit wees.
- g) Die molekulêre massa daarvan moet laag genoeg wees om in die hidroksigetermineerde

-Literatuurstudie-

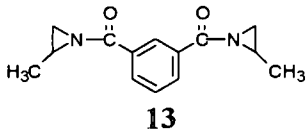
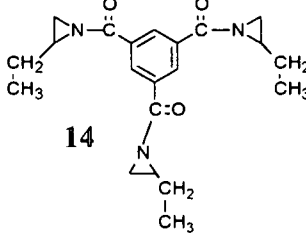
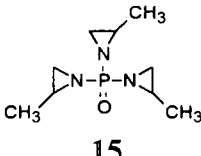
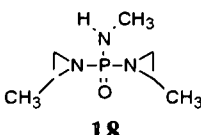
polibutadien (HTPB)-binder oplosbaar te wees, maar dit moet ook hoog genoeg wees om verliese gedurende vakuumsiklusse te verhoed.

h) Dit moet maklik berei kan word.

2.5.2 Asiridienbindmiddels

'n Lys van die belangrikste aziridienbindmiddels onder bespreking word in tabel 2.7 weergegee.

Tabel 2.7 Lys van die belangrikste asiridienbindmiddels

Isoftaloïeldi-1-(2-metiel)-asiridien (HX-752)	 13
Mesoïetri-1-(2-etiel)-asiridien (HX-868)	 14
Tri-[1-(2-metiel)-asiridieniel]-fosfienoksied (MAPO)	 15
Reaksieproduk van MAPO (2,0 mol), adapiensuur (0,7 mol) en wynsteensuur (0,3 mol) (MT-4)	$\text{MAPO} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH} +$ $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ 16 17
Di-metielasiridieniel- metielaminofosfienoksied (Metiel-BAPO)	 18

-Literatuurstudie-

Asiridienbindmiddels lewer dryfmiddels met hoër verlengings by lae temperature as amienbindmiddels. Die asiridienbindmiddel isoftaloïeldi-1-(2-metiel-asiridien] (HX-752), **13**, word baie algemeen in saamgestelde dryfmiddelformulerings gebruik¹⁸. Die gewildheid van tri-[1-(2-metiel)-asiridien]-fosfienoksied (MAPO), **15**, en MAPO-afgeleides as bindmiddel is minder as die van HX-752, maar word tog steeds gebruik¹⁹. MAPO, metiel- en/of etieldiëtanolamien kan alleen of gesamentlik as bindmiddels vir ammoniumperchloraat/HTPB-dryfmiddelformulerings gebruik word. Di-metielasiridinielmetielaminofosfienoksied (metiel-BAPO), is ook in ammoniumperchloraat/HTPB-dryfmiddels geëvalueer. Laasgenoemde toon selfs beter meganiese eienskappe as HX-752, **13**, en MAPO, **15**.

Asiridienbindmiddels word ook in bindlaagformulerings aangewend as sogenaamde adhesie promotors. Die binding van 'n HTPB-gebaseerde dryfmiddelgrein aan die bindlaag van 'n vuurpylmotor en van die bindlaag aan die motorhuls is 'n hoë mate verbeter deur die inkorporering van HX-868, **14**, in 'n HTPB-bindlaag²⁰. Melding word gemaak dat beter adhesie van bindlae aan etileenpropileendieenmonomeer (EPDM)-rubber verkry word deur die gebruik van trimesoïeltri-1-(2-etiel)-asiridien (HX-868), **14**, in die bindlaagformulering.

Een groot nadeel van MT-4 (reaksieproduk van MAPO, adipiensuur en wynsteensuur, sien tabel 2.7, p. 21) is dat hierdie bindmiddel kort voor gebruik in klein hoeveelhede gesintetiseer moet word. Hierdie verbinding is baie onstabiel by kamertemperatuur en moet by lae temperature geberg word om sy rakleef tyd te verleng. Verder word 'n relatiewe hoë konsentrasie (2-3%) van MT-4 benodig om effektiewe binding te kry²¹.

2.5.2.1 Meganisme waarvolgens bindmiddels in saamgestelde dryfmiddels werk

Vyf meganismes of hipoteses wat die werking van bindmiddels in dryfmiddels verduidelik is al gerapporteer^{19,20} en word kortliks bespreek. Nie alle meganismes is gelyktydig van toepassing op alle bindmiddels nie. Die meganisme van werking verskil van bindmiddel tot bindmiddel.

a) Vrye radikaal of opraap hipotese

Die vrye radikale, wat ontstaan wanneer 'n kruisgebonde binder onder spanning breek, val die oppervlak van ammoniumperchloraat aan. Hierdie interaksie veroorsaak lokale oksidasie van die binder teenaan die ammoniumperchloraat oppervlak wat lei tot binderfaling. Bindmiddels onderskep hierdie radikale voordat hulle die ammoniumperchloraat kristal kan aanval.

b) Dunskilhipotese

Die bindmiddels versterk die binder naby die ammoniumperchloraat oppervlak. Die area van versterking is baie dun (paar μm) en bestaan hoofsaaklik uit bindmiddel in gereageerde vorm.

c) Dikskilhipotese

Die bindsterkte neem toe in die omgewing van die ammoniumperchloraat kristal as gevolg van die reaksie tussen die bindmiddel en die kruisbinder of binder.

d) Sekondêre bindingshipotese

Die funksie van die bindmiddel is om sekondêre bindings (adhesie), soos onder andere waterstofbindings, tussen die ammoniumperchloraat en die binder te versterk (figuur 2.4, p. 24).

e) Primêre bindinghipotese

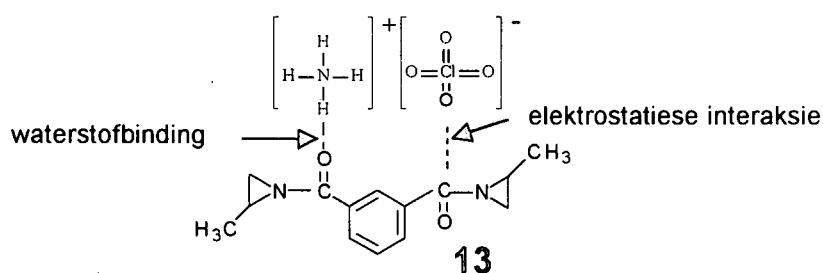
Die funksie van die bindmiddel is om primêre bindings, soos ioniese bindings, tussen die ammoniumperchloraat en die binder te vorm.

-Literatuurstudie-

Resultate soos verkry uit die ondersoek na die vyf hipoteses, het aan die lig gebring dat MT-4 gedeeltelik volgens die dunskilhipotese werk. Aangesien MT-4 die adhesie tussen die ammoniumperchloraat oppervlak en die binder aansienlik verbeter, reageer dit dus ook volgens die sekondêre bindingshipotese. Daar is dus bevind dat MT-4 as volg werk:

- Dit vorm sekondêre bindings met die ammoniumperchloraat oppervlak.
- 'n Sterk polimeriese skil rondom die ammoniumperchloraat kristal word gevorm wat meebring dat faling vanaf die ammoniumperchloraat bindmiddelskeidingsvlak na die bindmiddel-binderskeidingsvlak verskuif.
- Dit vorm slegs sekondêre bindings met die binder.

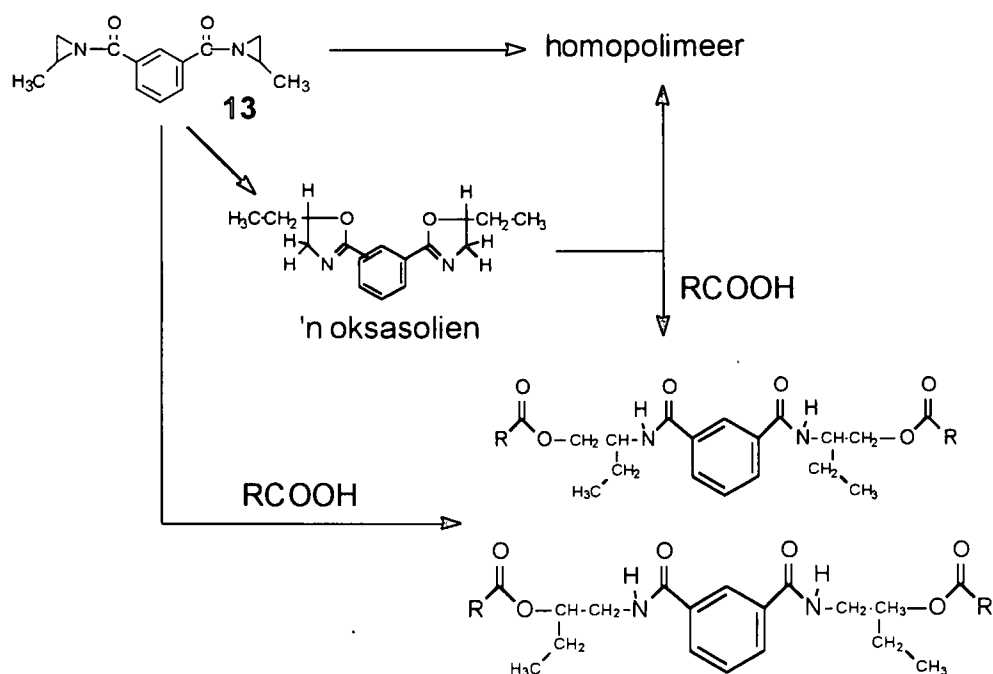
Dit is genoem dat bindmiddels 'n skeurbestande lagie rondom die vullerpartikels vorm en sodoende verhoed dat die binder van die vuller aftrek²². Daar is ook verder aangetoon dat asiridienderivate homopolimerisering as gevolg van imienringopening ondergaan²³. Dit wil dus voorkom asof asiridienbindmiddels volgens die sekondêre binding- en dunskilhipotese werk.



Figuur 2.4 Waterstofbinding tussen ammoniumperchloraat en HX-752, **13**. Hierdie tipe binding is verteenwoordigend van die sekondêre of dunskilhipotese waarvolgens die bindmiddel sekondêre bindings, soos onder andere waterstofbindings, met die ammoniumperchloraat vorm.

-Literatuurstudie-

Asiridienverbindings ondergaan verskeie ringopeningsreaksies, onder andere homopolimerisering en die omskakeling na oksasolien. Die ammoniumperchloraat teenwoordig in dryfmiddels bevorder hierdie syreaksies. Hoër konsentrasies ammoniumperchloraat van fyner partikelgrootte sowel as die mengaksie verhoog oksasolienvorming.



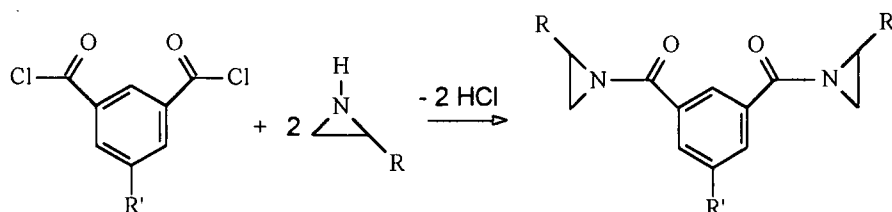
Skema 2.4 Ringopeningsreakies van HX-752, **13**.

2.5.2.2 Sintese van HX-bindmiddels

HX-bindmiddels word in die saamgestelde dryfmiddel matriks geïnkorporeer deur middel van ringopeningspolimerisasiereaksies waartydens waterstofbindings tussen ammoniumperchloraat en die bindmiddel ontstaan²⁴. Die verharding van die asiridien-komponente is as gevolg van die imiedringopeningsreaksie.

-Literatuurstudie-

Tydens die algemene bereidingsreaksie van HX-binders reageer geskikte aromatiese suurchloriede met asiridienne in die teenwoordigheid van 'n suurakseptor (soos K_2CO_3) by lae temperature om aromatiese polialkileenimiede te vorm.



Skema 2.5 Algemene bereidingsreaksie van HX-bindmiddels. $\text{R} = \text{H}$, alkiel ($\text{C} < 8$) $\text{R}' = \text{H}$, Cl , Br , I , alkiel, 1,2-alkileenkarboksimido.

Soutsuur word as 'n byproduk in die sintesereaksie gevorm²⁵. Organiese byprodukte soos β -chloropoliëtielamied en β -hidroksiepoliëtielamied kan ontstaan indien die gevormde soutsuur asirdienringopening bewerkstellig. Gevolglik moet die HCl met 'n suurakseptor soos kaliumkarbonaat uit die reaksiedium verwyder word. Indien dit nie gedoen word nie, veroorsaak dit kontaminasie en verdere degradasie van die gesogde binder. Beide HX-868, **14**, en HX-752, **13**, kan in beginsel op hierdie wyse vervaardig word.

Meeste van die reagense en produkte geassosieer met die sintese van HX-752, **13**, of HX-868, **14**, is giftig, irriterend of vretend. Daar moet dus voortdurend op veiligheidsmaatreëls bedag wees.

Wanneer HX-752, **13**, met die ander komponente van die dryfmiddels gemeng word, word baie min ammoniak vrygestel. Die dryfmiddels wat gevorm word het goeie druk en spanning eienskappe wat essensieël is vir die effektiewe werking van aandrywers²⁶. Voorts het die

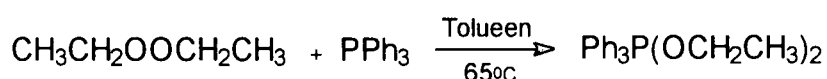
teenwoordigheid van 'n metiel in plaas van 'n etiel sustituent die voordeel van 'n lang rakleef tyd. Die nadele wat egter verbonde is aan HX-752, **13**, is dat dit baie duur en moeilik is om te vervaardig, veral omdat 2-metielasiridien nie vrylik bekombaar is nie, en dat die gevormde dryfmiddels 'n hoë viskositeit het wat prosessering bemoeilik. Die onbeskikbaarheid van HX-752, **13**, teen kommersieel aanvaarbare pryse het daartoe gelei dat in hierdie studie ondersoek ingestel is na sintese moontlikhede om hierdie binder plaaslik te vervaardig.

2.5.2.3 Sintesetegnieke van asiridienne

Daar bestaan verskeie metodes waarvolgens asiridienne gesintetiseer kan word, maar slegs enkele word bespreek.

Die fotochemiese omskakeling²⁷ van byvoorbeeld 1-amino-2-propeen, **19**, na metielasiridien, **20**, lewer drie produkte wat 'n gesamentlike opbrengs van ongeveer 23% gee (tabel 2.8 a (p. 29)).

Voorts kan metielasiridien gesintetiseer word deur diëtoksitrifenielfosfien (DTPP)-gekataliseerde dehidrering van β -aminoalkohole²⁸ (tabel 2.8 b (p.29)). Diëtoksitrifenielfosfien word as volg berei²⁸:



Die bereiding vanaf 1-aminopropan-2-ol, **23**, geskied in 85% opbrengs terwyl die vanaf 2-aminopropan-1-ol, **24**, in 90% opbrengs plaasvind²⁸. Die nadeel verbonde aan hierdie

-Literatuurstudie-

reaksie is dat die uitgangstowwe baie duur is. Dieselfde reaksie kan ook met dichlorotrifeniel fosfien uitgevoer word.

Die mees algemene tegniek waarvolgens asiridien berei word staan bekend as die gasfase-dehidrasie van aminoalkohole^{29,30,31,32}. Geskikte katalisatore is 'n vereiste vir 'n geslaagde sintese.

Voorbeelde van die gasfase dehidrasie reaksies in die teenwoordigheid van geskikte katalisatore word in tabel 2.8 c (p.29) getoon. Die aminoalkohol word gemeng met stikstof in 'n verhouding van stikstof tot aminoalkohol 95 tot 5 en word dan oor die gekose katalisator gelei. Tipiese katalisatore bestaan uit gemengde oksiedes van antimoon, fosfor en natrium (1:1:1)

Die voorbeeld in tabel 2.8 c (p.29) het asiridien, **26**, met hierdie katalisator in 72.1% opbrengs verkry. Waar magnesium en silika oksiedes gebruik is, word lae opbrengste van 27.5% verkry. Sinteses waarin oksiedes van tin en fosfor (1:1) gebruik word is ook suksesvol aangewend. Die bereiding van metielasiridien, **20**, met katalisator $P_1Ca_2Na_{0.2}$ by 420°C het 'n opbrengs van 50.7% gelewer³³ (tabel 2.8 c (p.29)).

Laastens kan asiridien ook in 'n tweestap sinteseproses gesintetiseer word. Butileenoksied word byvoorbeeld as uitgangstof gebruik om in die teenwoordigheid van NH_3 die intermediêre amino-alkohol te vorm wat dan in suurmedium gesikliseer word om etielasiridien, **29**, te gee (tabel 2.8 d, p.29))^{34,35,36}.

Tabel 2.8 Sinteses van 'n verskeidenheid asiridienne

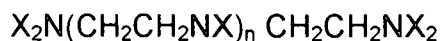
Reaksie beskrywing	Reaksieskema
a) Fotochemies	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{Bestraling}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \triangle \\ \\ \text{Me} \end{array} \quad \mathbf{20}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 21 + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}$ 22
b) Diëtoksietriëfenielfosfien (DTPP) gekataliseerde dehidrering van β-aminoalkohole	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \mathbf{23} \xrightarrow{\text{DTPP}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \triangle \\ \\ \text{Me} \end{array} \quad \mathbf{20}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \mathbf{24} \xrightarrow{\text{DTPP}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \triangle \\ \\ \text{Me} \end{array} \quad \mathbf{20}$
c) Gasfase dehidrasie van aminoalkohole	$\begin{array}{c} \text{N}_2 : \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ 95 : 5 \end{array} \quad \mathbf{25} \xrightarrow[430^\circ\text{C}, 2 \text{ ure}]{1:1:1 \text{ mengsel van Sb, P en Na oksiedes}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \triangle \\ \\ \text{N} \end{array} \quad \mathbf{26}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \mathbf{23} \xrightarrow[420^\circ\text{C}]{\text{P}_1\text{Ca}_2\text{Na}_{0.2}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \triangle \\ \\ \text{Me} \end{array} \quad \mathbf{20}$
d) Sintese van 2-etiëlasiridien met butileenoksied as uitgangstof	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \end{array} \quad \mathbf{27} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \mathbf{28} \xrightarrow[2. \text{ KOH}]{1. \text{ H}_2\text{SO}_4, \text{ PhMe}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \triangle \\ \\ \text{Et} \end{array} \quad \mathbf{29}$

2.5.3 Amienbindmiddels

Behalwe die asiridienreeks van bindmiddels word amienbindmiddels soos TEPA, **30**, TEPAN, **31**, en TEPANOL ook tans plaaslik gebruik. Strukture word in tabel 2.9 (p.31) weergegee. Alkanolamiene en alkanolamien-amiedtipes word ook in saamgestelde dryfmiddel sisteme gebruik en daar is ook al verwys na die gebruik van amiensoute as bindmiddels^{37,38,39}. Een van die voordele verbonde aan die gebruik van amiensoute is die afname in ammoniakvorming wat tot die vorming van ammoniakblasies in die grein lei en 'n oneweredige brandtempo veroorsaak.

Fouriertransformasie infrarooistudies het getoon dat die interaksie tussen TEPAN, **31**, en ammoniumperchloraat, en TEPANOL en ammoniumperchloraat afhanklik is van ioniese bindings⁴⁰. Die ontwikkeling van NH₃-gas is waargeneem wanneer voorgenome amienbindmiddels met die ammoniumperchloraat vermeng word. Hierdie resultaat het die vermoede laat ontstaan dat die intervlakbindingskragte ionies van aard is.

Bindmiddels soos TEPAN en TEPANOL is sterk basisse wat chemies reageer sowel as adsorbeer aan die oksideermiddeloppervlak. Hierdie bindmiddels val in die kategorie van bindmiddels wat deur die volgende algemene formule weergegee word :



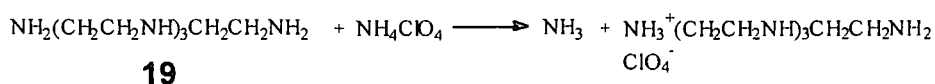
$$n = 1 \rightarrow 12$$

X = waterstof, sianoeëtiel, hidroksipropiel of mengsels hiervan met ten minste een X = waterstof.

Tabel 2.9 Lys van amienbindmiddels

Tetraetileenpent- amien (TEPA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NHCH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$ 30	Dihidroksiepropiel- sianoëtielgesubstitu- eerde tetraetileenpent- amien (TEPANOL)	31 $\text{TEPA} + \text{CH}_2=\text{CH-CN} +$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NHCH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$ 30
Sianoëtielgesub- stitueerde tetraetileenpent- amien (TEPAN)	$\text{TEPA} + \text{CH}_2=\text{CH-CN}$ (Akrilonitriël) 31	N,N-bis(2-hi- droksiëtiel)glikol- amied (BHEGA)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{-C-N} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$ 32
Diëtanolamien (DEA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \end{array}$ 3	Diëtanolamien (1 mol) + 12- hidroksiesteariensuur (PED-O-BOND-3)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-CH-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH} \\ + \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \end{array}$ 34 35
Triëtanolamien (TEA)	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 36	Diëtanolamien (1 mol) + 12- hidroksisteariensuur (1 mol) (PED-O- BOND-L3)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH-CH}_2\text{CH-CH(CH}_2\text{)}_7\text{COOH} \\ + \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$ 37 38
N-metiëldi- ëtanolamien (MDEA)	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$ 39	2,2'-(n-butiëlimino)- diëtanol (BIDE)	40 $\begin{array}{c} \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-C-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
N-etiel metiëldiëtanol- amien (EDEA)	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 41	N- metiëldiëtanolamien + sebsiensuur (N- 8)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ 42 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C-N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$ 43

Tepan vorm 'n perchloraatsout na 'n suur-basisreaksie met ammonuimperchloraat en ammoniak word in die proses vrygestel. Die gevormde tepanperchloraat bind dan die orige ammonuimperchloraat elektrostaties in die aandrywingsmatriks.



Skema 2.6 Reaksie tussen ammoniumperchloraat en TEPA, 30

-Literatuurstudie-

Daar word gepostuleer dat bindings wat TEPAN en TEPANOL met ammoniumperchloraat vorm, sodanig is dat nie al die ammoniumgroepe deur die ammoniumperchloraat omgeskakel word nie (skema 2.6, p. 31). Van die aminogroepe is dus beskikbaar vir kruisbinding met die diisosianaat.

Die meganisme vir binding van bindmiddels soos TEA, PED-O-BOND-3 en PED-O-BOND-L3 is ook behandel⁴¹, maar word nie hier bespreek nie omdat dit geen direkte belang by hierdie studie het nie.

2.6 Brandspoedkatalisators

Die tempo waarteen die dryfmiddel brand word gewoonlik beskryf deur 'n verwysingswaarde by 'n spesifieke druk. Die verbrandingstempo, r , kan voorgestel word deur de Saint Robert se wet⁴²:

$$r = aP_c^n$$

waar r = dryfmiddel brandspoedtempo in mm/s

a = drukkoëffisient

P_c = druk in verbrandingskamer (MPa)

n = drukeksponent

Groot drukkoëffisiente, a , resulteer in hoë brandspoedtempo's, r , by lae drukke. Daarteenoor sal kleiner waardes van die drukeksponent, n , tot gevolg hê dat die verbrandingstempo nie

-Literatuurstudie-

dramaties sal verhoog met verhoging in die druk in die verbrandingskamer is¹ nie. Die ideaal is dat die drukekspont so laag as moontlik moet wees, sodat die verbrandingstempo so konstant moontlik tydens verbranding kan wees, selfs al lei die vorming van groot hoeveelhede uitlaatgasse tot reuse drukfluktuasies in die ontbrandingskamer.



Figuur 2.5 Die invloed van drukekspont, n , en drukkoëffisient, a , op brandspoed $r = ap_c^n$.

Brandspoedkatalisatore word dikwels in twee klasse verdeel, naamlik hoë en lae brandspoed katalisatore. Effektiewe hoë brandspoedkatalisatore beskik oor drukekspont waardes tussen 0.2 en 0.4. Verskeie katalisatore word gebruik waaronder die effektiëste die oorgangsmetale met minstens twee stabiele oksidasietoestande is⁴³.

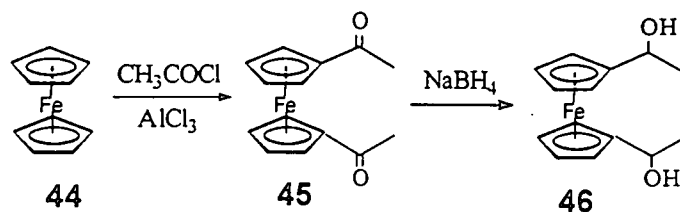
Hoewel ferroseen en baie van sy derivate bekend is as baie goeie brandspoedkatalisators is hulle grootste nadeel dat hulle deur die vaste polimeriese matriks van die gekuurde dryfmiddel migreer tot op die oppervlak van die dryfmiddelgrein. Dit lei tot gelokaliseerde hoë brandspoedtempo's in die motor en gevolglike drukfluktuasies wat tot motorfaling kan lei. Verskeie pogings is al aangewend om hierdie probleem te oorkom.

-Literatuurstudie-

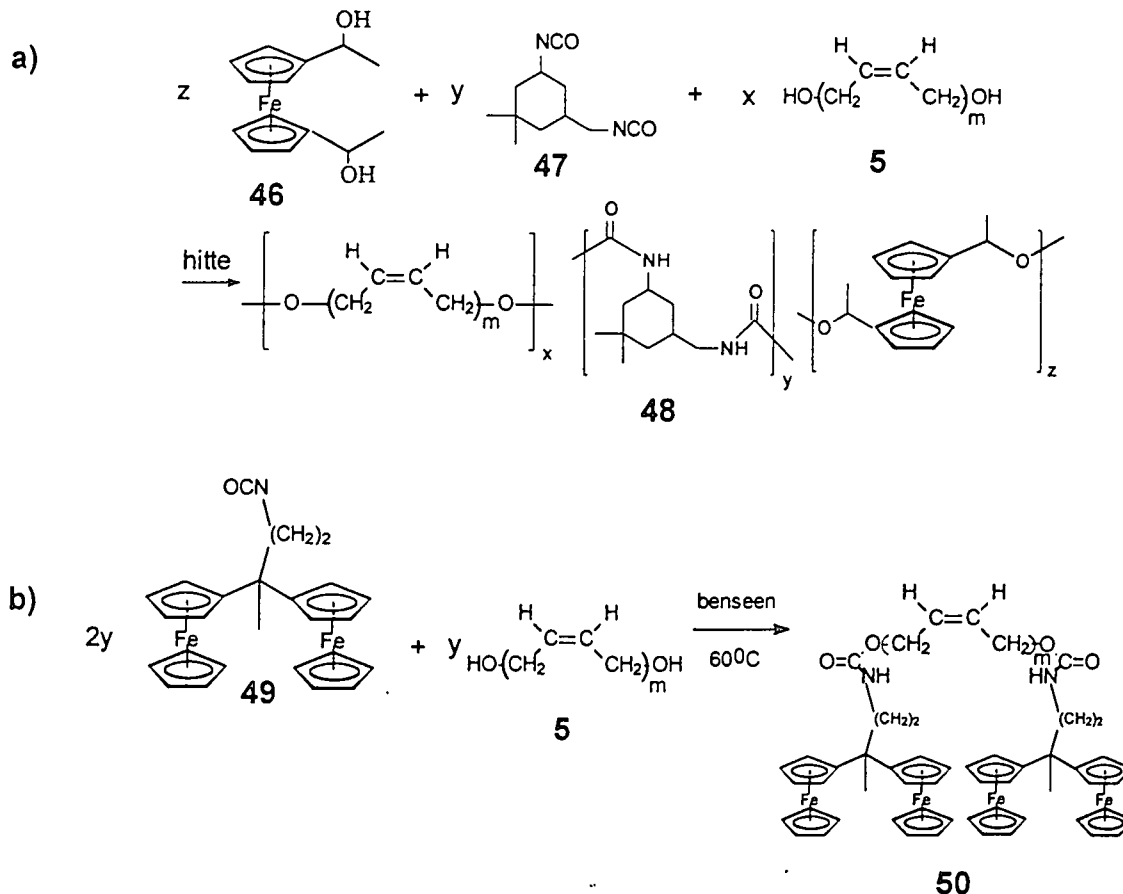
In beginsel is daar drie maniere voorgestel hoe die migrasie van ferroseen deur die matriks van vaste dryfmiddelgreine voorkom kan word. Die eerste metode behels die kopolimerisasie van 'n dryfmiddelbinder met 'n klas 1 derivaat van ferroseen. Klas 1 ferroseen derivate is vir die doeleindes van hierdie studie, ferroseen verbindings wat sodanig gedifunksionaliseer is dat die ferroseen brokstuk kovalent gebind aan en deel van die polimeriese rugraat van die gekuurde binder word. Tipies sal hierdie kovalente bindings amiede, uretane of ureabindings wees om kuuring en ferroseen inkorporering te bewerkstellig. In die tweede metode om ferroseen te immobiliseer, word die klas 2 ferroseniel derivate nie tydens kuuring aan die polimeriese binder sisteem gebind nie. Insteede word 'n ferroseenderivaat bygevoeg as 'n addisionele byvoeging tot die dryfmiddelformulering. Hoë (d.i. polimeries) en lae molekulêre massa (d.i. oligomeries) ferroseenbevattende bymiddels kan gebruik word. Immobilisering volgens metode 3 vereis klas 3 ferroseen derivate om kovalent te bind aan die polimeriese bindersisteem, maar nie as deel van die hoof polimeerketting nie. Hulle word eerder geanker as 'n kort syketting aan die polimeriese rugraat van die gekuurde binder via kovalente bindings wat verskil van die wat gevorm word tydens die kuring van die dryfmiddelbinder. Laasgenoemde twee benaderings is in hierdie studie nagevors.

Voorbeelde van die eerste immobiliseringsmetode kan onder andere gevind word in die kopolimerisasie van bis(1-hidroksietiel)ferroseen, **46**, en hidroksie-getermineerde polibutadieen met isoforoondiisosianaat, **47**, (Skema 2.7-8). Daar is verwag om die poli-uretaan as produk te kry. Dit was nie suksesvol nie weens die vorming van blasies in die dryfmiddelgrein matriks as gevolg van CO₂ uitspluiting⁴⁴.

-Literatuurstudie-



Skema 2.7 Sintese van bis(1-hidroksietiel)ferroseen, 46.

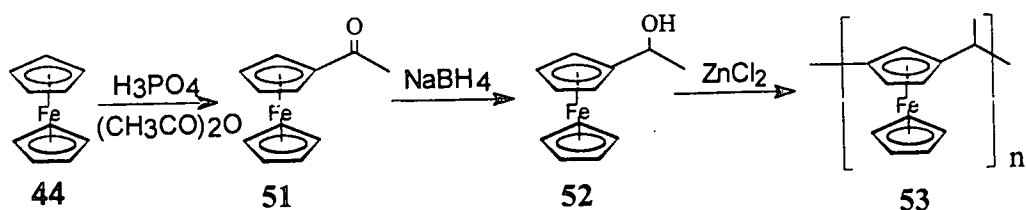


Skema 2.8 a) Verwagte ko-polimerisasie van bis(1-hidroksietiel)ferroseen, 46, HTPB, 5, en isofooroondiisosianaat, 47, met 'n onwillekeurige verspreiding van dialkohole en $y=x+z$ en b) kovalente binding tussen 3,3'-diferroseenielbutiel isosianaat, 49, en HTPB, 5. Tipiese voorbeelde van klas 1, metode 1 immobilisering (p.34).

'n Alternatiewe benadering is om monoalkohol of -isosianaat ferroseenbevattende verbindings met die bestandele van die saamgestelde dryfmiddelgrein te meng. Reaksie met of die diisosianaat kruisbinder, byvoorbeeld isofooroondiisosianaat, 47, of HTPB, 5, sal 'n binder met ferroseenbevattende endgroepe ten gevolg hê (skema 2.8 b p.35).

Alternatiewelik kan 'n ferroseenisosianaat derivaat, byvoorbeeld 3,3-diferrosenielbutiel isosianaat, **49**, direk aan HTPB, **5**, gebind word (skema 2.8 b, p.35)⁴⁵.

Tydens immobilisering van ferroseen volgens metode 2 is ferroseen derivate se molekulêre massas gemanipuleer. Daar is gehoop dat lang sykettings van ferroseen sal lei tot die vorming van kraaineste of molekuulkoekoer wanneer ferroseen derivate as bymiddel in die gekuurde polimeriese matriks van die dryfmiddelgrein versprei is. Beide ferroseenpolimere sowel as oligomere is gesintetiseer. Butielferroseen is onder andere as bonkige katalisator geëvalueer⁴⁶. Alhoewel hierdie verbinding goeie katalitiese eienskappe geopenbaar het, was dit nie bonkig genoeg om migrasie te stop nie. Poli[(metielmetien)ferroseen] is gesintetiseer⁴⁷ en 'n molekulêre massa van 23 000 g/mol is verkry⁴⁸, maar daar is gevind dat hierdie verbinding nie gebruik kan word nie omdat die viskositeit van die ongekuurde dryfmiddel te hoog is om die dryfmiddelgrein te giet. Viskositeit wat te hoog is kan lei tot die ontwikkeling van statiese elektrisiteit tydens die gietingsproses en gevolglik 'n ontploffing tydens onverwagte elektrostatiese ontlading. Hierdie probleem kan die hoof gebied word deur kleiner molekulere massa fragmente van poli[(metielmetien)ferroseen] te isoleer, maar die benadering is onprakties. As gedeeltelike doelwit is in hierdie studie gevolglik besluit om 'n dimeriese derivaat, katoseen, op groot skaal te berei en aan toetse te onderwerp (doelwit (b), hoofstuk 1)



Skema 2.9 Sintese van poli[(metielmetien)ferroseen], **53**.

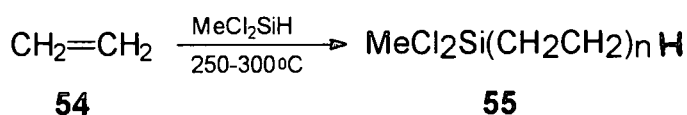
-Literatuurstudie-

Die presiese katalitiese meganisme van ferroseen derivate as hoë brandspoed katalisatore is steeds onbekend. Dit is wel bekend dat hoe kleiner die partikelgrootte van Fe_2O_3 is, hoe meer effektief word dit as brandspoedkatalisator. Studies⁴⁹ het getoon dat 'n toename in oppervlakarea van $0.1 \text{ m}^2/\text{g Fe}_2\text{O}_3$ na $1 \text{ m}^2/\text{g Fe}_2\text{O}_3$ die brandspoed vanaf 10 mm/s na 14 mm/s laat toeneem het. Die sukses van ferroseen as brandspoedkatalisator word toegeskryf aan die *in situ* vorming van mikrofyn Fe_2O_3 met 'n baie groot oppervlakarea⁵⁰ (geskatte waarde van $500\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$) wat vorm tydens die baie vinnige oksidasie van die ferroseen brokstuk deur ammoniumperchloraat gedurende ontbranding. Dit is ook elders⁵¹ aangetoon dat die katalitiese aktiwiteit van die ysterbevattende katalisatore plaasvind in die gasfase (wat of die gasagtige ammoniumperchloraat of die aanvanklike gasagtige verbrandingsprodukte van ammoniumperchloraat kan wees). Dit werk nie katalities onder die ontbrandingsoppervlakte waar die ongereageerde brandstof nog in die vastestoffase is nie.

2.7 Hidrosileringchemie^{52,53}

Hidrosilering is as 'n sintesestap in hierdie navorsingsprogram aangewend tydens die sintese van 'n klas 3, metodes 3 (p.34) immobilisering. Gevolglik is dit as belangrik beskou om hidrosileringschemie te bespreek.

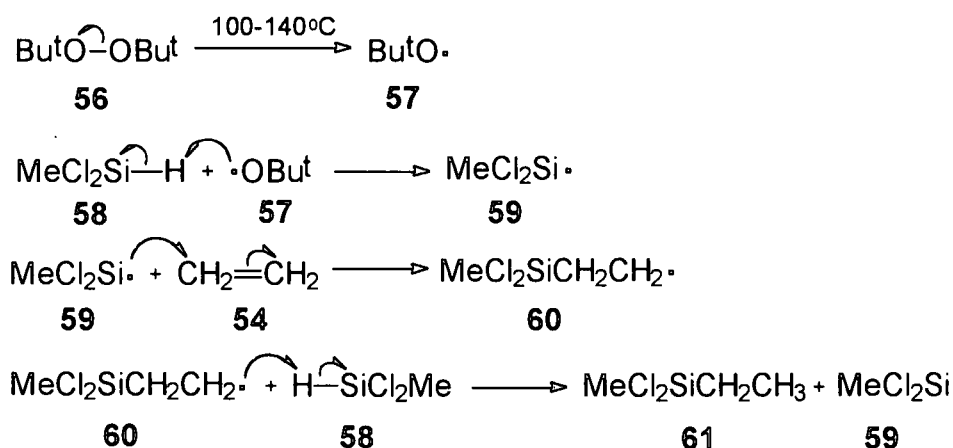
Silikon hidriede addeer aan olefiene by temperature van ongeveer 300°C en hoë drukke in die afwesigheid van katalisatore (skema 2.10). Oligomere van die olefiene word dikwels onder hierdie kondisies gevorm. Daarom word die reaksie normaalweg gekataliseer deur van sekere oorgangsmetale en hulle komplekse gebruik te maak of deur radikaal inisieerders.



Skema 2.10 Hidrosileringsreaksie in die afwesigheid van 'n katalisator.

2.7.1 Radikaal-geïnisieerde hidrosilering

Radikaal inisieerders, byvoorbeeld di-t-butiël peroksied, reageer met silikonhidriede om siliel radikale, **59**, te gee. In die teenwoordigheid van olefiene of asetilene ontstaan 'n kettingreaksie (skema 2.11). As gevolg van die swak Si-H binding, is silikonhidried 'n effektiewe waterstofdonor aan radikale en daarom is oligomerisasie nie 'n probleem nie, behalwe in die geval van maklik polimeriseerbare olefiene, byvoorbeeld akrilaat en styrene.



Skema 2.11 Radikaal geïnisieerde hidrosilering.

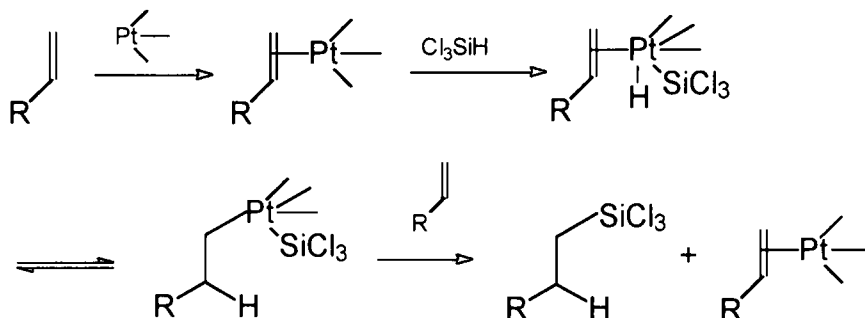
2.7.2 Oorgangsmetaal-gekataliseerde hidrosilering

Met die ontdekking van die katalitiese hidrosileringsaksie van oorgangsmetale en hul komplekse, is daar grootliks weggedoen met die termiese sowel as peroksied geïnisieerde hidrosilering. Tipies word $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gebruik as katalisator by kamertemperatuur of onder reflux in oplosmiddels soos tetrahydrofuraan of isopropanol.

Die silane wat normaalweg gebruik word is trichlorosilane en metiëldichlorosilane. Hierdie silane is reaktief, lewer goeie opbrengste en kan met die metiel Grignard reagens behandel word om die hidrolities stabiele trimetiëlsilane as die finale produk te lewer.

-Literatuurstudie-

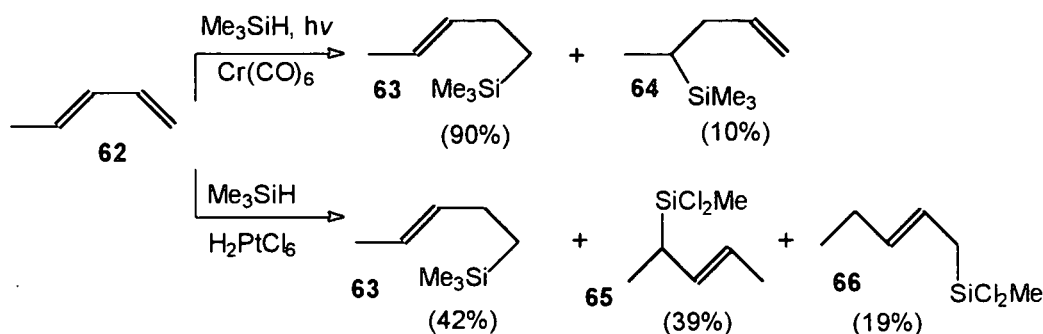
Die meganisme behels die koördinasie van die olefien of asetileen aan die metaal, gevolg deur die addisie van die silaan aan die metaal (skema 2.12). Herrangskikking na 'n δ -gebonde platinum spesie word gevolg deur die oordrag van die terminale koolstof van die platinum na die silikon.



Skema 2.12 Meganisme van hidrosilering via 'n oorgangsmetaal katalisator.

Talle ander katalisatore is al ondersoek en suksesvol aangewend. Reaksies wat gekataliseer word deur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ is relatief onsensitief ten opsigte van die substituentte op die silika en maak dit moontlik om byvoorbeeld trimetiel- of trietielsilaan direk te gebruik. Die keuse van watter katalisator gebruik moet word is afhanklik van die tipe reaksie wat uitgevoer moet word. So word $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gebruik in die teenwoordigheid van lig vir stereoselektiewe en regioselektiewe 1,4-addisie aan dubbelbindings terwyl H_2PtCl_6 minder selektief van aard is (skema 2.13, p. 40). Ander voorbeelde van katalisators is $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en ook die Wilkonson katalisator, naamlik $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ wat baie reaktief ten opsigte van hidrosilering is.

-Literatuurstudie-



Skema 2.13 Effek van verskillende katalisators tydens hidrosilering.

2.8 Fisiese tegnieke

In hierdie studie is van sikliese voltammetrie en differensiele skanderingskalorimetrie gebruik gemaak tydens die analise en karakterisering van geselekteerde gesintetiseerde verbindings. As gevolg hiervan word hierdie tegnieke kortliks bespreek.

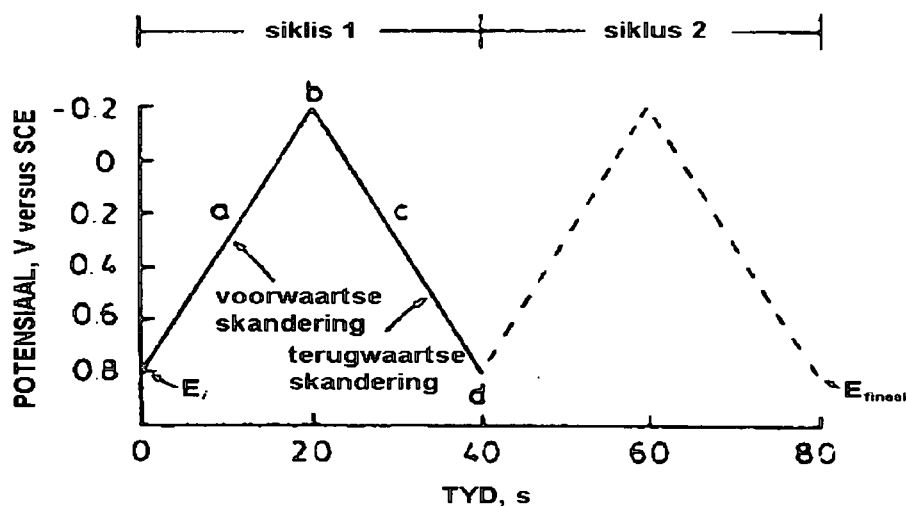
2.8.1 Sikliese voltammetrie (CV)⁵⁴

Sikliese voltammetrie is 'n eenvoudige elektro-analitiese tegniek waarmee die redoksgedrag van 'n redoksaktiewe spesie oor 'n wye potensiaalgebied bestudeer kan word.

2.8.1.1 Die sikliese voltammogram

Tydens 'n CV eksperiment word die potensiaal van 'n elektrode gesikliseer en die resulterende stroom gemeet. Die potensiaal van hierdie werkselektrode word beheer ten opsigte van 'n verwysingselektrode, byvoorbeeld 'n versadigde kalomel (SCE) of 'n silwer/silwerchloried (Ag/AgCl) elektrode. Die kontrole potensiaal wat toegepas word oor hierdie twee elektrodes kan as 'n opwekkingssein beskou word. Die opwekkingssein vir 'n

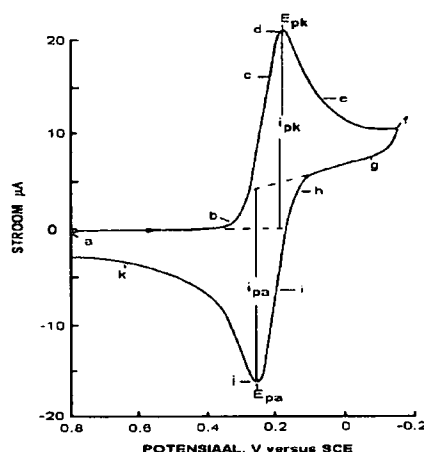
CV is 'n lineêre potensiaal skandering met 'n driehoekige golfvorm (figuur 2.6, p. 41). Hierdie driehoekige opwekkingssein varieër die potensiaal van die elektrode tussen twee waardes naamlik die aanvangspotensiaal (E_i) en die omskakelingspotensiaal ($E_{\lambda 1}$), dit wil sê waar die potensiaal omgeskakel word om in die teenoorgestelde rigting te skandeer.



Figuur 2.6 'n Tipiese opwekkingssein vir sikliese voltammetrie.

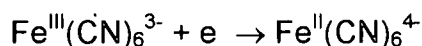
'n Sikliese voltammogram word verkry deur die stroom by die werkselektrode te meet gedurende die potensiaalskandering. Die stroom kan beskou word as die reaksiesein op die potensiaalopwekkingssein. 'n Tipiese voltammogram vertoon die stroom op die vertikale as teenoor die potensiaal op die horisontale as. Omdat die potensiaal lineêr met tyd gevarieër word, kan die horisontale as ook as 'n tyd-as beskou word.

'n Tipiese voltammogram word in (figuur 2.7, p. 42) getoon vir 'n platinum werkselektrode in 'n oplossing wat 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ as die elektroaktiewe spesie bevat met 1 mM KNO_3 as die hulpelektroliet.



Figuur 2.7 Sikliese voltammogram van 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ in 1 M KNO_3 . Skandering is begin by 0.8 V versus SCE in 'n negatiewe rigting teen 50 mV/s. Platinum elektrode area = 2.54 mm².

Die beginpotensiaal, E_i , word gewoonlik so gekies dat die elektrolise van $K_3Fe(CN)_6$ voorkom word wanneer die elektrode aangeskakel word. Die potensiaal word dan negatief, voorwaarts geskandeer en wanneer die potensiaal voldoende negatief is om $K_3Fe(CN)_6$ te reduseer, word die aanvang van die katodiese stroom waargeneem soos aangedui by **b** as gevolg van die aanvang van die volgende elektrode proses:



Die elektrode is nou 'n sterk genoeg reduktant om $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ te reduseer. Die katode stroom neem met verdere negatiewe skandering van die potensiaal, drasties toe (**b** → **d**) soos die tempo van reduksie toeneem. Nadat maksimum stroom bereik is, (**d**), verminder die stroom drasties (**d** → **g**) omdat die tempo van diffusie van $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ na die elektrodeoppervlakte stadiger is as die tempo van die reduksie van die kompleks.

Die skanderingsrigting word by **f** omgekeer vir die terugwaartse skandering (anodiese skandering) waartydens oksidasie plaasvind. Wanneer die elektrode 'n genoegsaam sterk oksidant word, word $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ in die akkumuleringslaag om die elektrode geoksideer (**h** → **j**).

-Literatuurstudie-

'n Anodiese piek (j) word op soortgelyke wyse verkry as wat beskryf is vir die katodiese piek. Die stroom neem drasties af (j → k) soos die oplossing uitgeput raak aan $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.

2.8.1.2 Interpretasie van die sikliese voltammogram⁵⁵

'n Reaksie kan beskou word as 'n Nernst reaksie indien die elektronoordrag vinnig genoeg is om aan te neem dat die konsentrasie van beide die geoksideerde (O) en gereduseerde (R) spesies by hulle ewewigswaardes is. Die Nernst vergelyking kan as volg geskryf word:

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]_{x=0}}{[R]_{x=0}}$$

vir die halfreaksie



'n Omkeerbare sisteem is 'n redokssisteem waar vinnige elektronuitruiling van die redoksspesies met die werkselektrode plaasvind. Die formele redokspotensiaal, $E^{\circ'}$, is gesentreer tussen E_{pa} en E_{pk}

$$E^{\circ'} = \frac{1}{2} (E_{\text{pa}} + E_{\text{pk}})$$

Die aantal elektrone, n , wat oorgedra word in 'n omkeerbare reaksie kan dus bepaal word vanaf die verskil in piekpotensiale

$$\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pk}} \approx 0.059/n$$

by 25°C. Die piekstroom vir 'n omkeerbare sisteem word beskryf deur die Randles-Sevcik vergelyking vir die voorwaartse skandering van die eerste siklus (figuur 2.6, p. 41)

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Waar I_p = piek stroom (A)

n = elektron stoichiometrie

A = elektrode area (cm^2)

D = diffusiekoëffisient (cm^2/s)

-Literatuurstudie-

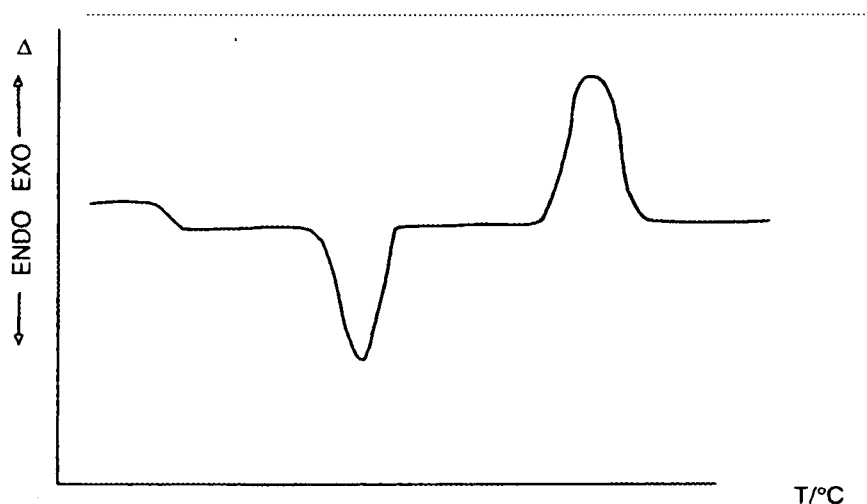
C = konsentrasie (mol/cm^3)

V = skandeertempo (V/s)

Volgens die Randles-Sevcik vergelyking sal I_p toeneem met toename in $v^{1/2}$ en is dit direk eweredig aan die konsentrasie. Die verband van die piekstroom met die konsentrasie is van besondere belang in analitiese toepassings en studies van elektrode meganismes. Die waardes van i_{pa} en I_{pk} behoort dieselfde te wees vir eenvoudige omkeerbare prosesse, dit is $i_{pa}/i_{pk}=1.0$

2.8.2 Differensiële skanderingskalorimetrie (DSC) ^{56,57}

Differensiële skanderingskalorimetrie is 'n tegniek waarmee die verskil in tempo van hittevloei na 'n monster en 'n verwysingsmonster gemonitor word teen tyd of temperatuur terwyl die temperatuur van die monster, in 'n spesifieke atmosfeer, geprogrammeer word. DSC word 'n differensiële metode genoem omdat die gedrag van die verwysingsmateriaal vergelyk word met die van die monster. Die verwysingsmateriaal is tipies alumina, Al_2O_3 .



Figuur 2.8 'n Tipiese DSC kurwe waar die endotermiese pieke konvensioneel na onder gerig is. Δ dui die differensiële sein vir temperatuur of drywings aan⁴⁹.

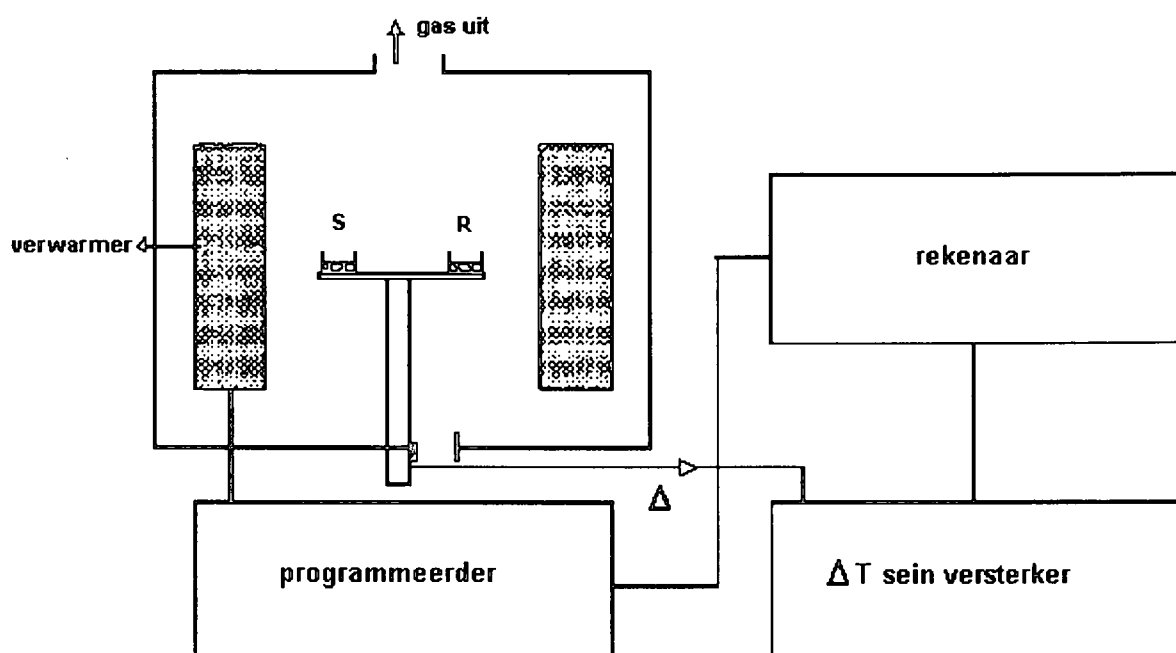
-Literatuurstudie-

In praktyk word hitte toegevoeg tot 'n monster in 'n pan teen dieselfde tempo as aan die verwysing in sy pan. Die verskil in tempo van hitte absorpsie word dan as 'n piek in die DSC kurwe aangetoon. Twee tipes DSC word aangetref:

1. **Drywing-gekompenseerde DSC**, waar die monster en die verwysing afsonderlik verhit word deur individuele verwarmers, sodanig dat die temperatuurverskil naby aan nul gehou word. Dit geskied terwyl die verskil in elektriese drywing ($\Delta P = d(\Delta Q)/dt$), wat nodig is om die gelyke temperature te handhaaf, gemeet word.
2. **Hittevloed DSC**, waar die monster en die verwysing verhit word vanaf dieselfde bron en die temperatuurverskil (ΔT) gemeet word. Die sein word omgeskakel na 'n drywingsverskil (ΔP) deur van kalorimetrie sensitiwiteit gebruik te maak.

Die DSC kurwe het ΔP op die y-as en die temperatuur of tyd op die x-as. Omdat 'n endotermiese piek die absorpsie van meer drywing vereis, word endotermiese pieke gewoonlik afwaarts geplot. Die DSC apparaat bestaan hoofsaaklik uit die DSC sensors, versterker, warmplaat, temperatuursensor, rekenaar en 'n drukker (fig. 2.9, p. 46)

Die mees algemene sensors wat gebruik word is termiese koppelings vir beide die monster en die verwysing. Vir lae temperatuur skanderings is chromel-alumel al gebruik terwyl Pt-Pt/13% Rh vir hoër temperature gebruik word. 'n Verskeidenheid materiale is al gebruik vir die panne waaronder aluminium die mees algemene metaal is. Die verwarmers is meesal met keramiek uitgevoer en word elektries verhit met behulp van elektroniese beheer. Verwarmingstempo's van tussen 0 en 100K/min. word gebruik.



Figuur 2.9 Skematiese voorstelling van DSC apparaat. Δ dui die gedifferensieerde sein aan.

Die gebruik van 'n rekenaar is essensieel omdat die sein omgeskakel moet word na die ΔP sein deur gebruik te maak van kalorimetriese sensitiwiteit wat gestoor word in die sagteware. Die kurwes wat verkry word moet voorts ook geanaliseer word vir termiese parameters deur differensiasie en integrasie.

In die gebruik van hittevloed DSC word die termiese koppelings onder die monster en verwysingspanne geposisioneer. Die basislyn se posisie is afhanklik van die monster se spesifieke warmtekapasiteit en word nie deur ander eienskappe van die monster beïnvloed nie. Die basislyn is egter wel afhanklik van die karakteristieke van die pan. Die apparaat moet dus gekalibreer word deur van bekende standaarde gebruik te maak. Die area onder die piek is direk eweredig aan die reaksiewarmte.

$$\Delta H = K \int \Delta T dt = K \cdot (\text{piek area})$$

-Literatuurstudie-

Die kalibrasiekonstante K skakel die piek area om na joules en is 'n termiese faktor wat met temperatuur kan varieër.

In drywing gekompenseerde DSC word die monster en die verwysingshouers geïsoleer van mekaar en het hulle eie individuele sensors en verwarmers. Die elektroniese stroombaan werk sodanig dat die houers by dieselfde temperatuur gehou word deur die drywing te varieër. Die termiese energie wat geabsorbeer word deur die monster per eenheid tyd word presies voorsien deur die elektriese drywing ΔP deur die verwarmers voorsien. Deur hierdie drywing te meet word effektief termiese drywing gemeet en daarom is die basislyn:

$$\Delta P = d\Delta q/dt = \beta \cdot (C_S - C_R)$$

waar β die verhittingstempo is en C_S en C_R die spesifieke hittekapasiteit van die monster en die verwysing onderskeidelik is. Dus kan ΔH direk vanaf die piek area verkry word. In drywing gekompenseerde DSC is die kalibrasie konstante 'n konstante elektriese omskakelingsfaktor.

HOOFSTUK 3

Resultate en bespreking

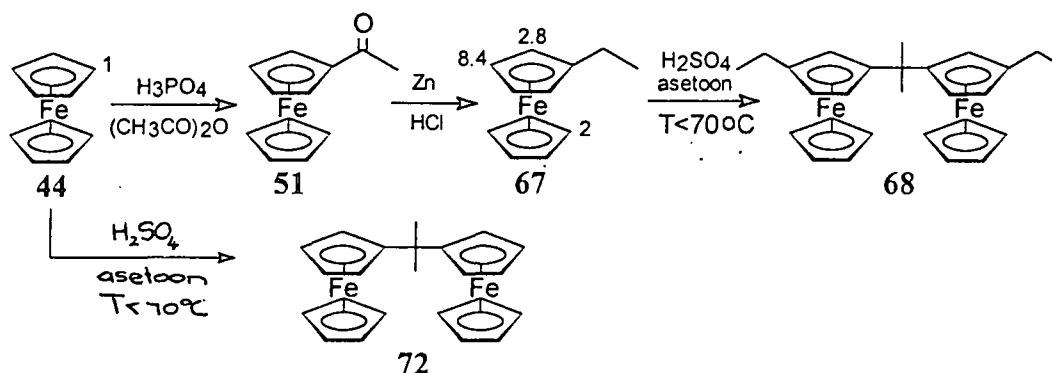
3.1 Inleiding

Die sintese doelwitte vir hierdie studie was om derivate van ferroseen daar tel stel wat nie deur die dryfmiddelgrein sal migreer nie. Een van die ferroseenderivate wat berei is, naamlik katoseen, is ook balisties as hoë brandspoedkatalisator geëvalueer. Voorts is 'n dimetielasiridien-ferrosenoïel konjugaat, die voorloper tot 'n hoë brandspoed katalisatoriese bindmiddel berei en gekarakteriseer. Die bereiding en karakterisering van 'n asiedbevattende suurstofryke energetiese dryfmiddelbinder is ook suksesvol ondersoek.

3.2 Sintese en evaluering van 2,2-di(etielferroseniel)propaan, 68 (katoseen).

3.2.1 Sintese van 2,2-di(etielferroseniel)propaan, 68

Die sintese van 2,2-di(etielferroseniel)propaan of katoseen, 68, is 'n drie stap proses:

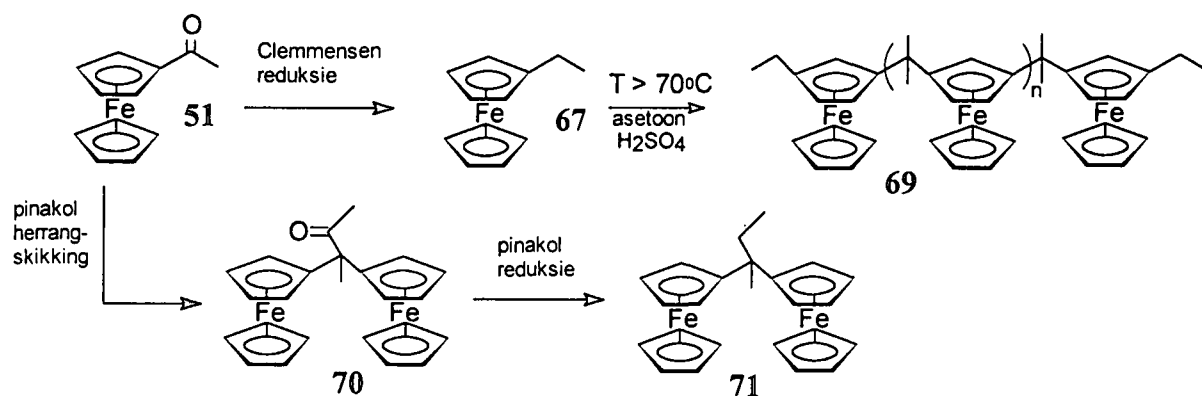


Skema 3.1 Skematiese voorstelling van die sintese van 2,2-di(etielferroseniel)propaan, 68 en 2,2-di(ferroseniel)propaan, 72. Die nommers by etielferroseen, 67, dui die relatiewe aktiwiteite van die posisies aan ten opsigte van asetilering relatief ten opsigte van ongesubstitueerde ferroseen waaraan 'n waarde van 1 toegeken is^{59,60}.

Friedel-Crafts asilering^{61,62} van ferroseen met asynsuuranhidried in die teenwoordigheid van fosforsuur om asetielferroseen, 51, gee is eenvoudig, maar opbrengste is baie afhanklik van

-Resultate en bespreking-

die temperatuur van die reaksiemengsel. Optimum opbrengste (70-80%) kan verkry word indien die interne temperatuur tussen 100-105°C gehou word. Die Clemmenson reduksie van asetielferroseen, **51**, om etielferroseen, **67**, te produseer, geskied in hoë opbrengs (85%) mits etanol (25%) by die reaksiedmedium gevoeg word. In die afwesigheid van etanol vind pinakol herrangskikking plaas (skema 3.2) om onder andere 3,3-diferroseniël-2-butanoon, **70**, en die pinakol reduksie produk, 2,2-diferroseniëlbutaan, **71**, te vorm⁶³.

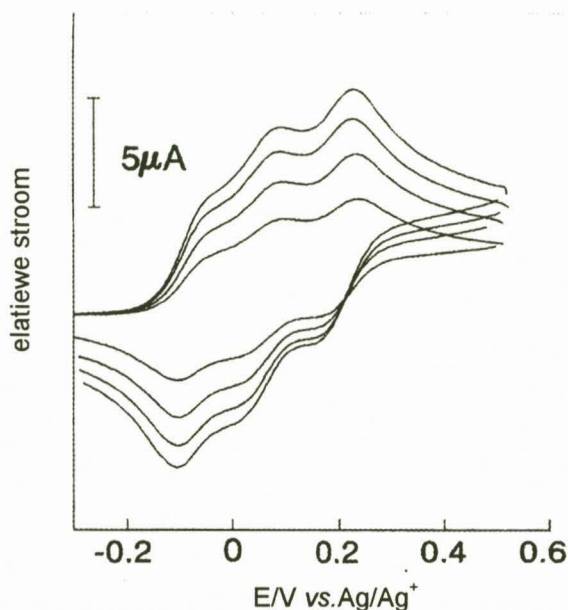


Skema 3.2 Skematiese voorstelling van pinakol herrangskikking wat as newereaksie plaasvind tydens die reduksie van asetielferroseen, **51**.

Dit is gevind dat die vorming van 3,3-diferroseniël-2-butanoon, **70**, en 2,2-diferroseniëlbutaan, **71**, ook bevoordeel word deur die teenwoordigheid van uitermatig groot hoeveelhede sink. Kondensasie van etielferroseen, **67**, met aseton om katoseen, **68**, (skema 3.1) te gee is baie sensitief ten opsigte van temperatuur. By temperature hoër as 70°C stop die reaksie nie by die vorming van katoseen nie, maar hoër homoloë kondensasie produkte vorm (skema 3.2, **69**). Hierdie waarneming is in ooreenstemming met waargenome polimerisasie reaksies van ferroseen en aldehyede wat normaalweg by 85°C of hoër temperature uitgevoer word⁶⁴. By hierdie hoër temperature is produkte wat tot 10 herhalende ferroseenbevattende eenhede ($n=8$ in verbinding **69**) gevind. By 67°C is die opbrengs van katoseen, **68**, vanaf etielferroseen, **67**, 80 %, dit wil sê 48-54 % vanaf ferroseen, **44**. Daar is suksesvol daarin geslaag om die trimeer (dit is verbinding **69** met $n=1$), gevorm tussen reaksietemperature 70-

-Resultate en bespreking-

80°C, te isoleer en 'n sikliese voltammetriese eksperiment is daarop uitgevoer. Drie onderskeie pieke is waargeneem (figuur 3.1) wat verteenwoordigend is van elk van die drie Fe^{2+} kerne wat omkeerbaar geoksideer en opeenvolgend gereduseer is.



Figuur 3.1 Sikliese voltammogram van die trimeriese produk, **69** ($n=1$). Skandeertempo's: 50, 100, 150 en 200 mV/s. Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO_3 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M

Die aangetoonde struktuur van katoseen, **68**, is die ideale struktuur. Bo en behalwe die vorming van isomere weens die verskillende posisies vir etielbinding aan die ferroseen molekule, kan die koppeling van die ferrosenielgroep aan die propaan ruggraat geskied *via* die ongesubstitueerde sowel as *via* die etielgesubstitueerde siklopentadienring.

Die reaktiwiteit van die alkiel gesubstitueerde siklopentadien ring is egter meer as die van die ongesubstitueerde ring en daarom is die verwagte oorheersende isomeer die aangetoonde verbinding **68** (skema 3.1, p. 49). Die relatiewe aktiwiteite ten opsigte van asilering is in skema 3.1, verbinding **67** aangedui. Die aangeduide resultaat vir die relatiewe reaktiwiteite soos aangetoon op molekule **67** is die gevolg van kwantitatiewe studies wat toon dat elektron donerende substituent (soos alkielgroepe) ferroseen aktiveer ten opsigte van

-Resultate en bespreking-

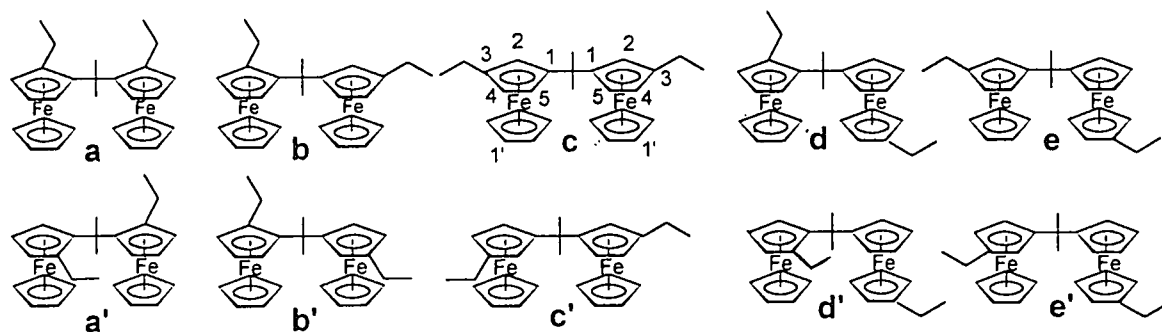
elektrofiliese substitusie terwyl elektron onttrekkende substituent die teenoorgestelde effek het⁶⁵. Die moontlike katoseen isomere wat kan vorm, word in figuur 3.2 (p. 53) aangedui.

Daar moet gelet word daarop dat a en a' pseudochirale verbindings is en so ook b en b'; c en c'; d en d'; e en e' (figuur 3.2, p. 53). Indien die ferrosenielgroep sodanig geroteer word dat die etielgroep van a' in dieselfde posisie is as die van a, dan sal die ferrosenielgroep na bo gerig wees. Daar moet dus baie duidelik onderskei word tussen die op die oog af identiese molekule. In 'n suksesvolle skeidingspoging is twee isomere ($r_f = 0.37$ en 0.44 in heksaan:eter 3:1) van katoseen, **68**, met behulp van dunlaagchromatografie geïsoleer. Daar is verwag om met ^1H KMR 'n singulet vir die metielprotone van die propiel groep waar te neem wat vir ses protone integreer, maar inسته is 'n multiplot waargeneem (sien figuur 3.3, p. 54). Drie redes kan hiervoor aangevoer word. Eerstens kan dit wees dat die geïsoleerde produk nie net een isomeer is nie. Tweedens kan dit toegeskryf word aan langafstand ruimtelik koppeling tussen die H-atome op die ferrosenielkoolstofatome 2 en 5 (sien fig. 3.2, p. 53) en die metiel protone van die propiel ruggraat. Derdens kan dit toegeskryf word aan die onvermoë van vry rotasie van die metielgroep in die propiel ruggraat as gevolg van steriese effekte in die molekule. Isomere wat geskei kan word slegs omdat rotasie om 'n enkelbinding nie kan plaasvind nie, of vertraag word, word atropisomere genoem⁶⁶.

Om die moontlikheid van langafstand ruimtelike protonkoppeling tussen die H-atome op die ferrosenielkoolstofatome 2 en 5 (sien figuur 3.2 c, p. 53) en die metiel protone van die propiel ruggraat uit te skakel is 2,2-di(ferroseniel)propaan, **72**, berei (skema 3.1, p. 49) en is 'n ^1H KMR spektrum daarvan getrek. Die KMR spektrum van die verbinding toon soos wat verwag word 'n singulet vir die metielprotone van die propielruggraat (sien figuur 3.3 p. 54). Die gevolgtrekking is dus gemaak dat langafstand ruimtelike protonkoppeling tussen die H-atome op die ferrosenielkoolstofatome 2 en 5 (sien figuur 3.2) en die metiel protone van die propiel

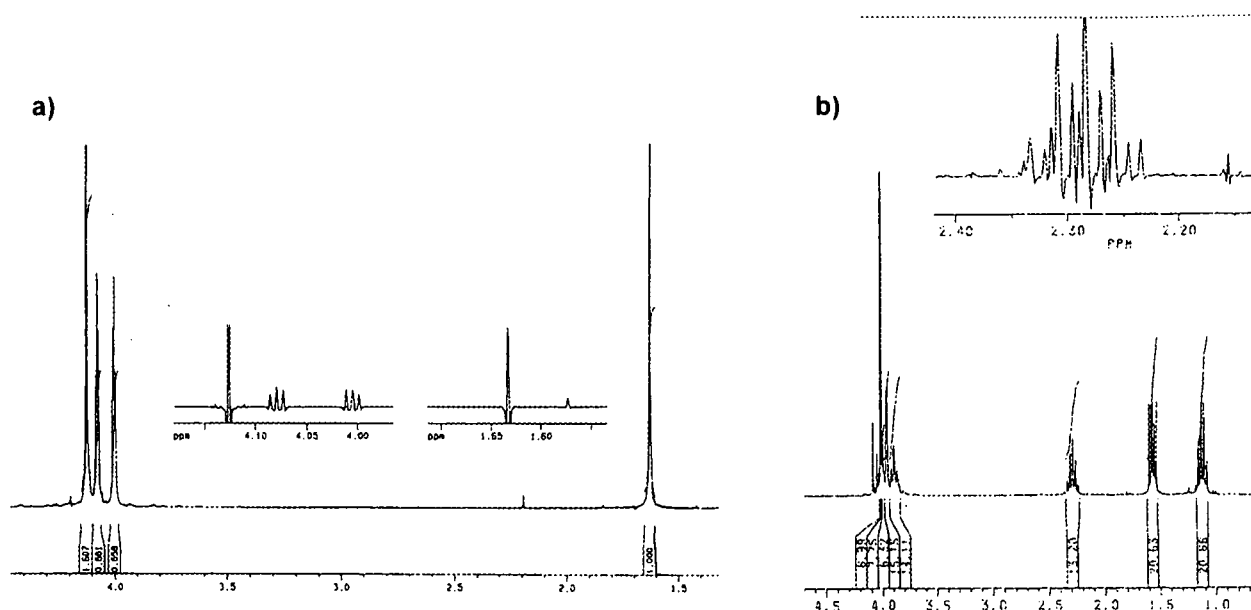
-Resultate en bespreking-

rugraat nie die rede vir die multiplisiteit van die KMR seine van **68** is nie. Die multiplisiteit van die KMR seine is in ooreenstemming met die derde bostaande rede, alhoewel die eerste rede nie summier uitgesluit kan word nie. Ongelukkig het 'n temperatuurstudie op die KMR van die suiwer isomere van **68** nie die waargenome multiplet KMR sein (figuur 3.3, p. 54) vereenvoudig nie. Spektra in gedeutereerde chloroform by 25, 40, 60 en 80°C het geen verskil op die ^1H KMR spektra teweeg gebring nie. Net twee gevolgtrekkings hieruit is moontlik. Dit kan beteken dat die isomere steeds 'n mengsel van isomere is, of dat geen rotasie van die metielgroep moontlik is nie. Aangesien die siklies voltammetriese data nie op meer as een verbinding dui nie (ΔE waardes is nagenoeg aan die teoretiese waarde van 59 mV en sou heelwat groter gewees het indien meer as een isomeer teenwoordig was), is die skrywer egter van mening dat die hoofrede vir multiplisiteit van die isomere van **68** waarskynlik nie 'n onsuksesvolle skeiding van isomere is nie, maar eerder die gebrek aan vrye rotasie is. Voorlopige resultate van kwantum chemie berekenings⁶⁷ dui op 'n gebrek aan vrye rotasie, maar resultate sal later na voltooiing van hierdie studie beskikbaar wees.



Figuur 3.2 Moontlike isomere van katoseen

-Resultate en bespreking-



Figuur 3.3 ^1H KMR van a) 2,2-di(ferroseniel)propan, **72**, en b) 2,2-di(etielferroseniel)propan, **68**, met 'n uitbreiding van die propielsein wat in a) as 'n singulet en in b) as 'n multipliet waargeneem word.

3.2.2 Ballistiese evaluering

Katoseen is in lotte van 1.5 kg per sintese vervaardig en aan ballistiese toetse onderwerp. Die samestelling van die dryfmiddelformulerings wat aan ballistiese toetse onderwerp is, word in tabel 3.1 gegee. Die resultate is met Van Zyl se data vir ander soliede katalisatore naamlik Fe_2O_3 (superfyn graad) en pruisiese blou, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vergelyk⁶⁸. Ballistiese data van katoseen word in tabel 3.2 (p. 55) vergelyk met Fe_2O_3 en pruisiese blou.

Tabel 3.1 Algemene samestelling van dryfmiddelformulerings.

Komponent	HTPB binder sisteem ^a	NH_4ClO_4 oksideermiddel ^{b,c}	Ballistiese modifiseer- der ^c	Al poeier (brandstof)	Brandspoed katalisator ^d
Konsentrasie/ m/m %	14.0	44.0 (175-225 μm) 23.5-24.0 (8-12 μm)	0.0-0.5	16.0	2.0

^aBestaan uit HTPB voor-polimeer, Tepan binder, DAO plastiseerder, AO2246 anti-oksidant en IPDI kuurreagens.

^bPartikelgrootte in hakies.

^cm/m % [NH_4ClO_4 + ballistiese modifiseerder (amorf boor poeier of Al_2O_3)] = 68%.

^d2,2-di(etielferroseniel)propan [katoseen], of ferriferrosianied [pruisiese blou]

-Resultate en bespreking-

Tabel 3.2 Ballistiese eienskappe van hoë brandspoed saamgestelde dryfmiddels.

Brandspoed Katalisator	a^a/mms^{-1}	n^b	r^c/mms^{-1}
Ferroseen	16.5	0.28	
a) Katoseen (suiwer)	16.4	0.30	32.6
b) + 0.5 % Al_2O_3	14.3	0.35	32.0
c) + 0.5 % B	16.4	0.26	29.5
a) Fe_2O_3 (suiwer) ^d	8.2	0.70	40.6
b) + 0.5 % Al_2O_3	8.2	0.66	37.9
c) + 0.5 % B	12.6	0.47	37.0
a) pruisiese blou (suiwer) ^d	12.5	0.38	29.5
b) + 0.5 % Al_2O_3	10.0	0.46	29.2
c) + 0.5 % B	11.9	0.32	25.1

^a a = drukkoeffisient.

^b n = drukeksponent

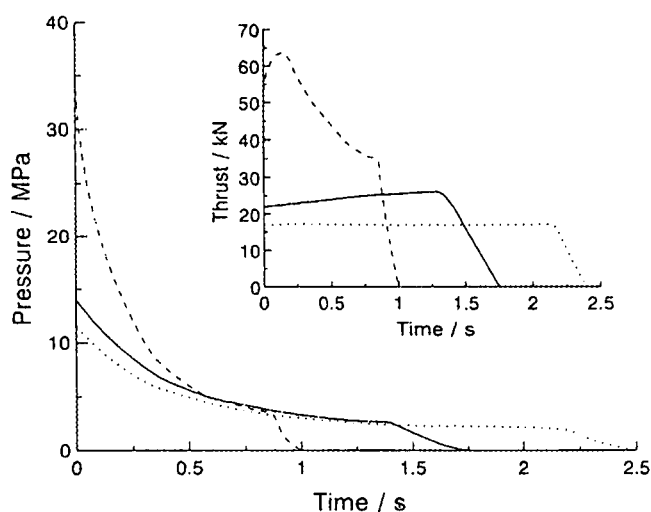
^c r = brandspoedtempo by 10 MPa, 21°C.

^d Drie eksperimente is uitgevoer: Een wat slegs suiwer katalisator bevat en nog twee wat die aangeduide ballistiese modifiseerder bevat

Vanuit die ballistiese data in tabel 3.2 is dit duidelik dat katoseen in die afwesigheid van ballistiese modifiseerders soos Al_2O_3 , 'n baie meer gunstige (dit wil sê kleiner) drukeksponent het as Fe_2O_3 wat baie algemeen as katalisator gebruik word. Katoseen beskik ook oor 'n laer drukeksponent as al die ander getoetste katalisatore. Die voordele wat gebied word deur 'n katalisator wat die brandspoed onderdruk by hoë drukke (dit wil sê formulerings wat tot lae drukeksponente lei) kan duidelik waargeneem word vanaf die simulاسie⁶⁹ (figuur 3.4, p.56) van die teoretiese gedrag van 'n subskaal 127 mm snoetlose aanjaer. Omdat die maksimum druk in die motor heelwat verlaag (vanaf ongeveer 34 MPa tot onder 14 MPa), verlaag die strukturele belading op die huls ook ooreenstemmend. 'n Byna neutrale dryfkrag-tyd kurwe is verkry vir die gevalle waar $n=0.32$ of 0.26. Amorfe boor is as ballistiese modifiseerder bygevoeg en het deurgans die drukeksponent verlaag. Die invloed op ballistiese eienskappe van dryfmiddelformulerings waarby Al_2O_3 (korrelgrootte 200 μm) bygevoeg is, was min of selfs weglaatbaar. Hierdie resultate is in kontras met 'n vorige verslag⁷⁰ wat toon dat byvoegings van superfyn Al_2O_3 beide die drukeksponent en -koeffisient verhoog met 'n aansienlike verhoging in brandspoed. Die lae na-mengingsviskositeit (ca. 2.7kP) van

-Resultate en bespreking-

katoseenbevattende dryfmiddelformulerings, wat prosessering vergemaklik, word toegeskryf aan die feit dat katoseen, **68**, 'n vloeistof is by mengings- en kuuringtemperatuur terwyl alle ander katalisatore vastestowwe is. Dit wil dus voorkom asof katoseen, **68**, die rol van 'n plastiseerder vervul tydens die menging en kuuring van die dryfmiddel. 'n Soortgelyke plastiseringsfunksie is waargeneem by ander vloeistof ferroseenverbindings⁷¹. Die lae drukeksponent en hoë drukkoëffisiënt van katoseenbevattende greine, lei tot baie hoë massavloei tempo's by atmosferiese druk wanneer dit brand. Gevolglik hou dit 'n baie groter bergingsgevaar in as byvoorbeeld Fe_2O_3 . Hierdie gevaareienskappe, waaronder ook impak en wrywingsensitiwiteit wat elders gerapporteer is⁷², impliseer dat katoseen dryfmiddelformulerings baie meer gevaarlik is om te prosesseer en te hanteer as formulerings wat ander katalisatore bevat. Industriële toetse het egter getoon dat alhoewel katoseen 'n goeie hoë brandspoedkatalisator is, migrasie daarvan binne enkele maande vanaf grein-gieting waarneembaar is⁷³. Per implikasie beteken dit dat katoseenbevattende formulerings nie oor 'n lang rakleef tyd beskik nie en is gevolglik nie geskik vir toepassings waarin die gegote brandstof potensieel vir lang tydperke geberg moet word nie.



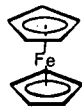
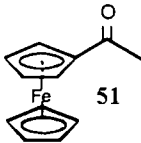
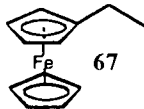
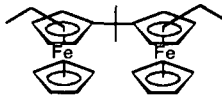
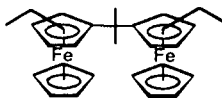
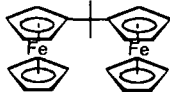
Figuur 3.4 Simulasie van die druk-tyd kurwes sowel as dryfkrag-tyd kurwes vir die teoretiese gedrag van 'n 127 mm snoetlose aanjaer motor met verskillende ballistiese eienskappe. Die aangenome brandspoedvergelykings is $R = 11.96 P_c^{0.62}$ (----), $R = 16.37 P_c^{0.26}$ (—) en $R = 11.93 P_c^{0.32}$ (.....)

3.2.3 Sikliese voltammetrie

Sikliese voltammetrie is uitgevoer op ferroseen, **44**, asetielferroseen, **51**, etielferroseen, **67**, die twee suksesvol geïsoleerde isomere van katoseen, **68** sowel as die etiellose derivaat, **72**, van katoseen. Ferroseen, **44**, vertoon omkeerbare elektrochemiese gedrag met gemiddelde $\Delta E = 0.074$ V oor skandeertempo's 50, 100, 150, en 200 mV/s, $i_{pk}/i_{pa} = 0.91$ en 'n gemiddelde formele reduksiepotensiaal, $E^0 = 0.076$ V *versus* Ag/AgNO₃. Elektrochemiese omkeerbare gedrag word teoreties beskryf deur $\Delta E = 59$ mV en $i_{pa}/i_{pk} = 1$, maar in hierdie studie word praktiese resultate van $\Delta E < 80$ mV as voldoende vir omkeerbaar gedrag beskou, $80 < \Delta E < 100$ mV as kwasi-omkeerbaar en $\Delta E > 100$ mV as onomkeerbare elektrochemiese gedrag vir ons sisteem beskou. In vergelyking met ferroseen vertoon asetielferroseen, **51**, elektrochemies omkeerbare gedrag by 50 mV/s en kwasi-omkeerbare elektrochemiese gedrag met gemiddelde $\Delta E = 0.088$ V en $i_{pk}/i_{pa} = 0.87$ by hoër skandeertempo's (150 en 200 mV/s). Die formele reduksiepotensiaal van asetielferroseen is 255 mV meer positief as die van ferroseen, naamlik $E^0 = 0.331$ V. Dit kan verklaar word aan die hand van die elektron onttrekkende eienskappe van die asetielgroep. Die elektron onttrekkende eienskappe van die asetielgroep verlaag die elektrondigtheid op die sentrale Fe-kern. As gevolg hiervan is die Fe-kern traag om 'n elektron tydens oksidasie te verloor. Die teenoorgestelde effek van hierdie is ook goed waargeneem in die gemiddelde $E^0 = 20$ mV *versus* Ag/AgNO₃ van etielferroseen, **67**. Etielferroseen beskik oor 'n elektronpompende etielgroep. As gevolg hiervan is die formele reduksiepotensiaal van etielferroseen gemiddeld 56 mV meer negatief as ferroseen self. Etielferroseen vertoon elektrochemies omkeerbare gedrag met $\Delta E = 0.079$ V en $i_{pk}/i_{pa} = 0.86$.

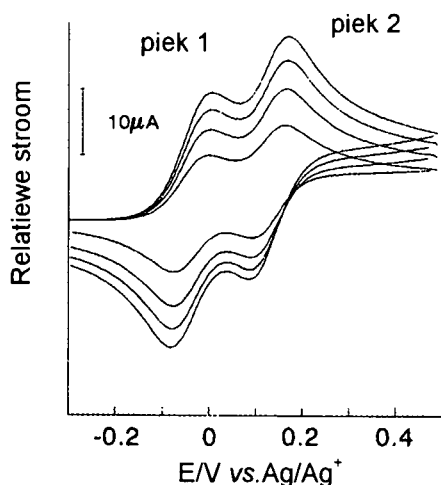
-Resultate en bespreking-

Tabel 3.3 Elektrochemiese data van 'n verskeidenheid ferroseen derivate. Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO₃ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M

Verbinding	v /mVs ⁻¹	E_{pa} /V	E_{pk} /V	ΔE_p /mV	E^0 /V	i_{pa} /A	i_{pk} /A	i_{pk}/i_{pa}
 44	50	0.106	0.043	63	0.075	12.04	11.17	0.93
	100	0.113	0.038	75	0.075	16.98	15.54	0.92
	150	0.117	0.038	79	0.078	20.65	18.76	0.91
	200	0.117	0.038	79	0.077	23.75	21.46	0.90
			Gem.		0.076			0.91
 51	50	0.368	0.291	77	0.330	10.12	12.13	0.84
	100	0.373	0.290	83	0.332	16.62	14.03	0.85
	150	0.375	0.289	86	0.332	19.78	17.30	0.87
	200	0.375	0.286	89	0.331	22.59	20.43	0.89
			Gem.		0.331			0.87
 67	50	0.061	-0.018	79	0.022	9.28	8.42	0.91
	100	0.060	-0.019	79	0.021	13.43	11.52	0.86
	150	0.060	-0.021	81	0.020	16.42	13.97	0.85
	200	0.055	-0.023	78	0.016	19.16	15.79	0.82
			Gem.		0.020			0.86
Isomeer 1:  68	Piek 1							
	50	0.021	-0.069	90	-0.024	14.32	14.07	0.98
	100	0.021	-0.068	89	-0.023	19.81	19.51	0.98
	150	0.020	-0.059	79	-0.020	23.95	23.52	0.98
	200	0.019	-0.072	91	-0.026	26.73	27.16	1.02
			Gem.		-0.023			0.99
	Piek 2							
	50	0.172	0.097	75	0.134	9.89	9.10	0.92
	100	0.172	0.089	82	0.131	14.88	12.36	0.83
	150	0.176	0.091	92	0.134	18.99	15.06	0.79
	200	0.179	0.087	97	0.133	22.47	17.08	0.76
			Gem.		0.133			0.83
Isomeer 2:  68	Piek 1							
	50	-0.004	-0.081	85	-0.043	8.74	8.39	0.96
	100	0.000	-0.082	82	-0.042	12.15	11.91	0.98
	150	0.001	-0.082	83	-0.041	13.88	14.57	1.05
	200	0.001	-0.087	88	-0.043	15.83	16.78	1.06
			Gem.		-0.042			1.01
	Piek 2							
	50	0.168	0.092	76	0.130	9.41	9.17	0.97
	100	0.173	0.091	82	0.132	14.92	12.49	0.84
	150	0.174	0.086	88	0.130	19.07	15.10	0.79
	200	0.176	0.087	89	0.131	22.68	17.46	0.77
			Gem.		0.131			0.83
	Piek 1							
	50	0.064	-0.021	85	0.022	1.98	1.59	0.80
	100	0.066	-0.023	89	0.022	6.65	4.16	0.63
	150	0.069	-0.026	95	0.022	16.37	8.50	0.52
	200	0.069	-0.029	98	0.020	18.70	9.68	0.52
			Gem.		0.022			0.62
 72	Piek 2							
	50	0.226	0.136	90	0.181	1.38	1.32	0.96
	100	0.230	0.126	104	0.178	13.54	9.50	0.70
	150	0.234	0.120	114	0.177	18.37	11.63	0.63
	200	0.236	0.115	121	0.176	18.48	12.63	0.68
			Gem.		0.178			0.74

-Resultate en bespreking-

Die gemiddelde formele reduksiepotensiale van die eerste oksidasie seine van die twee isomere van katoseen, **68**, is onderskeidelik -23 en -42 mV. Die twee isomere onder die gebruikte eksperimentele kondisies neig beide na elektrochemies kwasi-omkeerbare gedrag. Daar is ook kwasi-omkeerbare elektrochemiese gedrag met 2,2-di(ferroseniel)propaan, **72**, waargeneem met $\Delta E = 0.092$ V, $i_{pk}/i_{pa} = 0.62$ en $E^0 = 0.022$ V



Figuur 3.5 Sikliese voltammetrie van een van die suiwer isomere van 2,2-di(etielferroseniel)-propaan, **68**. Skandeertempo's 50, 100, 150 en 200 mV/s. Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO₃ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M

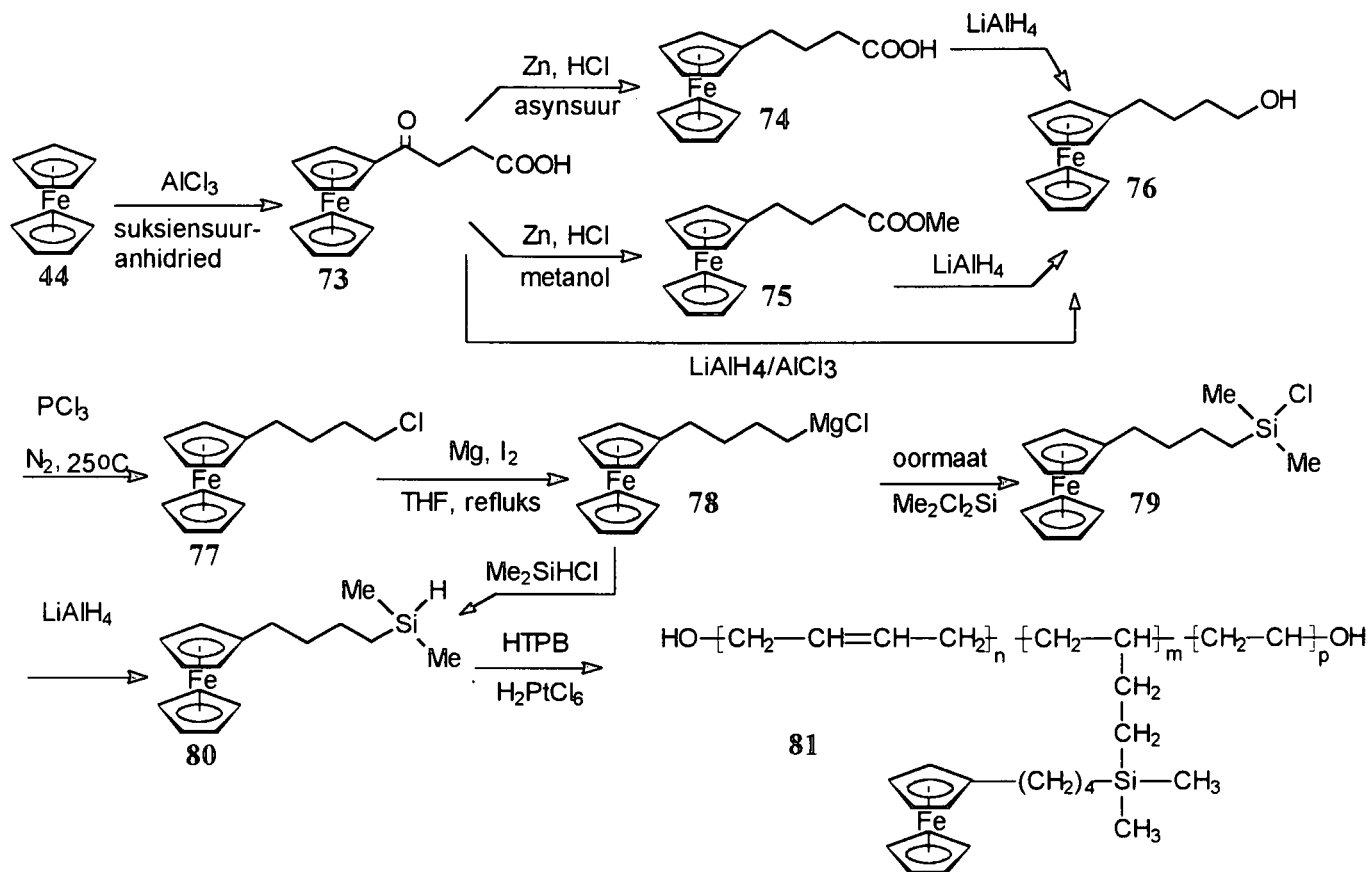
3.3 Sintese van dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan, **80**, en butaseen, **81** en sikliese voltammetrie van geselekteerde uitgangstowwe.

3.3.1 Sintese van dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan, **80**, en butaseen, **81**

Katoseen is 'n klas 2 ferroseenbevattende verbinding wat immobilisasie van ferroseen nastreef deur die vorming van binder/katalisator kraaineste soos beskryf op p. 36. Volgens metode 3 (sien p. 34) word immobilisering bewerkstellig deur die katalisator kovalent aan sykettings van die binder te bind. Hierdie is een van die maniere om die migrasieproses van ferroseen heeltemal uit te skakel, mits die koppeling nie die dryfmiddelbinder se eienskappe verander nie. Die nuutste voorbeeld hiervan is butaseen, **87** wat gepatenteer is deur 'n

-Resultate en bespreking-

Franse maatskappy, DNPE. In butaseen word die ferroseniel eenheid gebind aan die dryfmiddelbinder *via* die viniel sykettings van HTPB om dan 'n kovalente silika-koolstof binding te genereer in die finale koppelingsreaksie tussen HTPB en die ferroseenderivaat in die teenwoordigheid van heksachloroplatinaat(IV) ione. Sintesetegnieke ten einde butaseen daar te stel is in hierdie navorsingsprogram op nywerheidsaandrag ondersoek.



Skema 3.3 Skematiese voorstelling van die sintese van butaseen, **81**.

Die bereiding van dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan **80** is 'n komplekse sintese wat uit sewe stappe bestaan en word in skema 3.3 uiteengesit. Die eerste stap behels standaard Friedel-Crafts asilering van ferroseen met suksiensuuranhidried om 3-ferrosenoïelpropanoësuur, **73**, in 54% opbrengs te lewer. Dit is gevind dat Clemmensenreduksie van 3-ferrosenoïelpropanoësuur, **73**, in afwesigheid van enige organiese ko-oplosmiddel tot verkoling van die uitgangstof lei. In teenwoordigheid van asynsuur as ko-oplosmiddel word

-Resultate en bespreking-

4-ferrosenielbutanoësuur, **74**, in 59% opbrengs gelewer terwyl metanol as ko-oplosmiddel tot metiel(4-ferroseniel)butanoaat, **75**, in 74% opbrengs lei. Litiumaluminiumhidried reduksie van metiel(4-ferroseniel)butanoaat, **75**, is heelwat meer suksesvol (78% opbrengs) in die sintese van 4-ferrosenielbutanol, **76** as die reduksie van 4-ferrosenielbutanoësuur, **74**, (55% opbrengs is verteenwoordigend).

Die meer direkte roete om 4-ferrosenielbutanol, **76**, te verkry is *via* die behandeling van die Friedel Crafts produk⁷⁴, **73**, met 'n oormaat litiumaluminiumhidried in die teenwoordigheid van watervrye aluminiumchloried. Hierdie reaksie het binne drie ure na roering onder reflux in eter, kwantitatief 4-ferroseniebutanol, **76**, gelewer. Gewoonlik gee litiumaluminiumhidried reduksie van ketone slegs die korresponderende alkohole^{75,76}, maar in die teenwoordigheid van aluminiumtrichloried vind gelyktydige volledige reduksie van die α -ketoon ten opsigte van die ferroseniel groep en die van die karboksielsuur tot 'n primêre alkohol plaas. Die buitengewone stabiliteit van karbokatione in die α -posisie langs die ferrosenielgroep⁷⁷ (gedeeltelik as gevolg van die sterk elektrondonerende eienskappe⁷⁸ van die ferroseniel groep) assisteer die reduktiewe deoksiginering deur hierdie metode, maar die teenwoordigheid van ander funksionele groepe in die molekule mag die potensiële algemene gebruik van hierdie reaksie beperk. Die totale opbrengs 4-ferrosenielbutanol, **76**, vanaf ferroseen, **44**, *via* 4-ferrosenielbutanoësuur, **74**, is 18% en *via* metiel(4-ferroseniel)butanoaat, **75**, is 31%. In die geval waar 3-ferrosenoïelpropanoësuur, **73**, kwantitatief omgeskakel is na 4-ferrosenielbutanol, **76**, deur van LiAlH_4 en AlCl_3 gebruik te maak, is 'n totale opbrengs van 54% verkry.

Die alkohol, **76**, word effektief met fosfortrichloried by kamertemperatuur onder stikstof na 1-chloro-4-ferrosenielbutaan, **77**, (99% opbrengs) omgeskakel. Halogeneringsreaksies met SOCl_2 , of HCl of HBr is in beginssel moontlik, maar in die praktyk moeilik haalbaar met

-Resultate en bespreking-

ferroseenderivate. Die rede hiervoor is opgesluit in die labiliteit van die ferroseen fragment ten opsigte van sure in die teenwoordigheid van selfs spoorhoeveelhede suurstof. Alle pogings in hierdie studie om die gehalogeneerde verbinding, **77**, met HCl, HCl/H₂SO₄ mengsels, Br₂/PBr₅ en SOCl₂ te berei het gefaai. Die blou geoksideerde vorm van die ferroseen fragment vorm onmiddellik waarna die organometaal fragment skynbaar ontbind, want geen produk kon geïsoleer word met enige van hierdie tradisionele halogeneringsreaksies nie. Die beste pogings om suurstof uit te sluit het geen goeie gevolg gehad nie.

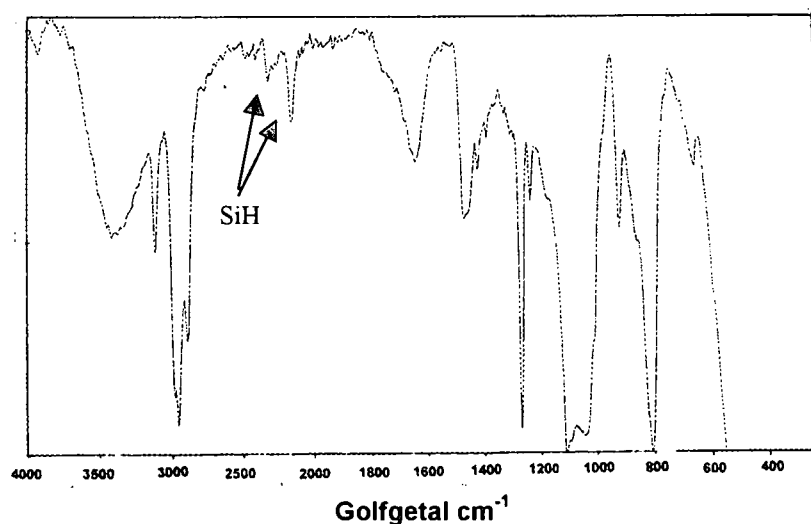
Na suksesvolle chlorinerings met PCl₃ is gevind dat **79** nie tydens opwerk aan water of alkali blootgestel moet word nie omdat die chloried baie maklik weer deur OH verplaas word. Die vorming van die Grignardreagens, **78**, vind gerieflik oornag onder reflux in THF plaas, maar jodium is noodsaaklik as inisieërder. Die omskakeling van, **78**, na dimetiel(4-ferrosenielbutiel)chlorosilaan, **79**, met behulp van dichlorodimetielsilaan kan net plaasvind indien 'n groot oormaat dichlorodimetielsilaan gebruik word. Stoichiometriese hoeveelhede lewer beduidende opbrengste van dimetieldi(4-ferrosenielbutiel)silaan. 'n Tienvoudige molêre oormaat van dichlorodimetielsilaan werk goed, maar die herwinning van die oormaat dichlorodimetielsilaan vir hergebruik is problematies deurdat hierdie uitgangstof beduidend vog- en suurstofsensitief is. Die oormaat dichlorodimetielsilaan word gerieflik met behulp van distillasie verwyder, maar die produk, **79**, kon nie gedistilleer word by 120°C, 1 mmHg nie. Gevolglik is kru (4-ferrosenielbutiel)chlorodimetielsilaan, **79**, (middelmatig suurstofsensitief, dit kan wel vir 2 ure oop aan die atmosfeer gelaat word) dan kru in die daaropvolgende reaksie gebruik. In beginsel behoort **80** direk vanaf **78** onder die invloed van chlorodimetielsilaan berei te kan word, maar hierdie reaksie is nie in hierdie studie nagevors nie.

Litiumaluminiumhidried reduksie van (4-ferrosenielbutiel)chlorodimetielsilaan, **79**, na dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan, **80**, vind vinnig en in goeie opbrengs (85%) onder stikstof

-Resultate en bespreking-

plaas, maar moet onmiddelik gebruik word. 'n Monster wat vir twaalf ure aan die atmosfeer oop gelaat was het meer as 50% ontbind gedurende hierdie tydperk. Die finale produk, butaseen, **81**, is verkry deur **80** vir 12 ure in hekseen onder stikstof en onder terugvloei in die teenwoordigheid van 'n isopropanol oplossing van waterstof heksachloroplatinum(IV) by 60°C in donker te verhit. Uitsluiting van lig is belangrik gedurende die sintese van butaseen omdat isopropanol oplossings van waterstof heksachloroplatinum(IV) 50% aktiwiteit binne 10 dae by kamertemperatuur verloor indien dit aan gewone daglig blootgestel word. Die reaksie is gevolg deur die verdwyning van die SiH IR band by 2150 en 2300 cm^{-1} , figuur 3.6 te monitor.

Volgens ^1H KMR en 'n atoomabsorpsie ysteranalise bevat die finale produk ongeveer 6% ferroseen. Die ferroseeninhoud van 'n kommersieël beskikbare "butaseen", (met behulp van ^1H KMR gemeet) is nagenoeg 10%. Die bereide butaseen produk **81** is 'n viskose geel vloeistof en sal in die opvolgstudie aan ballistiese toetse onderwerp word.



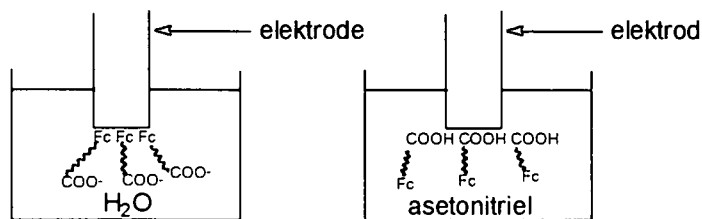
Figuur 3.6 Infrarooi spektrum van dimetiel(4-ferrosenielbutiel)silaan, **80**, met Si-H strekkingsfrekwensies by 2150 en 2300 cm^{-1} .

3.3.2 Sikliese voltammetrie

Sikliese voltammetrie in asetonitriël met Pt werkelektrode, Pt hulpelektrode en Ag/Ag^+ verwysingselektrode en 0.1 M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat as elektroliet is uitgevoer op geselekteerde uitgangstowwe in die sintese van butaseen en die resultate word opgesom in tabel 3.4, p.66. Elektrochemiese onomkeerbaarheid onder die gebruikte kondisies is duidelik uit die groot ΔE waardes van **74** en **75** ($\Delta E=97$ mV en 113 mV onderskeidelik by 200 mV/s skandeertempo) en $i_{pk}/i_{pa}=1.00$ en $i_{pk}/i_{pa}=0.78$. Hierdie resultaat is in kontras met studies⁷⁹ wat in alkaliese waterige medium met behulp van 'n glassy carbon elektrode uitgevoer is. Die waarneming kan minstens gedeeltelik verklaar word aan die hand van die hidrofobiese eienskappe van die ferroseniel groep en die hidrofiliese eienskappe van die COOH groep, veral as 'n geneutraliseerde sout, COO^-Na^+ , vorm. In 'n waterige alkaliese medium bestaan **74** as $\text{Fc}(\text{CH}_2)_3\text{COONa}$

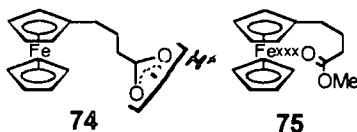
Dit kan gevisualiseer word dat **74** se natuurlike aggregate sodanig sal wees dat die hidrofobiese ferroseniel groepe by voorkeur op die waterarm elektrode oppervlak sal versamel terwyl die hidrofiliese COO^- groepe by voorkeur weg van die elektrode in die water in sal projekteer. In so 'n oriëntasie sal elektronoordrag tussen die ferrosenielgroep en die elektrode duidelik bevoordeel wees en word onder andere deur die klein ΔE waarde van 70 mV ondersteun. In 'n nie-waterige medium (in hierdie studie is asetonitriël gebruik) is dit moontlik dat **74** soos onder aangedui (figuur 3.7) om die elektrode sal aggregeer. Dit beteken elektron oordrag tussen die ferroseniel groep en die elektrode sal baie minder effektief wees as in eersgenoemde geval. Hierdie oriëntasie sal die hoë waargenome ΔE waardes en by implikasie dan ook die elektrochemiese onomkeerbare gedrag van **74** en **75**, verklaar.

-Resultate en bespreking-



Figuur 3.7 Aggregasie van molekule op die elektrode in verskillende mediums, naamlik water en asetonitriël. Fc =Ferrosenielfragment.

Die formele reduksiepotensiaal *versus* Ag/AgNO₃, E^{0'}, van 3-ferrosenoïelpropanoësuur, **73**, was 457 mV teenoor die 318 mV van 4-ferrosenielbutanoësuur, **74**. Die groter positiewe formele reduksiepotensiaal van **73** is toe te skryf aan die α -ketogroep (ten opsigte van die ferroseniel groep) wat sterk elektron onttrekkend is. Die metiel(4-ferroseniel)butanoaat, **75**, se formele reduksie potensiaal (359 mV) is 20 mV groter as die van 4-ferrosenielbutanoësuur, **74**, en dui waarskynlik daarop dat daar beter ruimtelike kommunikasie tussen die ester ketogroep van **75** en die Fe-kern is as in die geval van die suur ketogroep van **74** (sien figuur 3.8). Ook is die estergroep nie gekonjugeerd nie, terwyl die COOH groep wel is.



Figuur 3.8 Konjugasie van **74** sowel as die voorgestelde ruimtelike kommunikasie van **75** met Fe-kern.

Dit beteken die elektron onttrekkende eienskappe van die suur ketogroep minder dramatiese op die ferroseniel groep inwerk as die van die ester ketogroep. 'n Relatief klein redokspotensiaal (28 mV) is vir 4-ferrosenielbutanol, **76**, waargeneem en word verklaar aan die hand van die feit dat die gekonjugeerde elektron onttrekkende ketosisteme van **73** en **74** gereduseer is tot 'n elektronpomp OH substituent. Elektrochemies omkeerbare gedrag is vir beide **73** en **76** by lae skandeertempo's waargeneem. By 50 mV is ΔE vir **73** en **76**

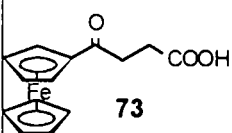
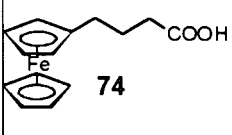
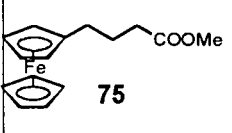
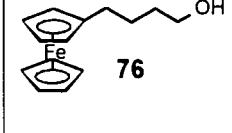
-Resultate en bespreking-

onderskeidelik 72 en 79 mV. By hoër skandeertempo's is kwasi-omkeerbare elektrochemiese gedrag waargeneem met ΔE vir **73** en **76** onderskeidelik 85 en 89 mV by 200 mV/s skandeertempo. Die gemiddelde stroomverhoudings vir **73** en **76** onderskeidelik is $i_{pk}/i_{pa}=0.79$ en 0.95.

Tabel 3.4 Sikliese voltammetrie data van enkele uitgangstowwe in die sintese van butaseen.

Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël;

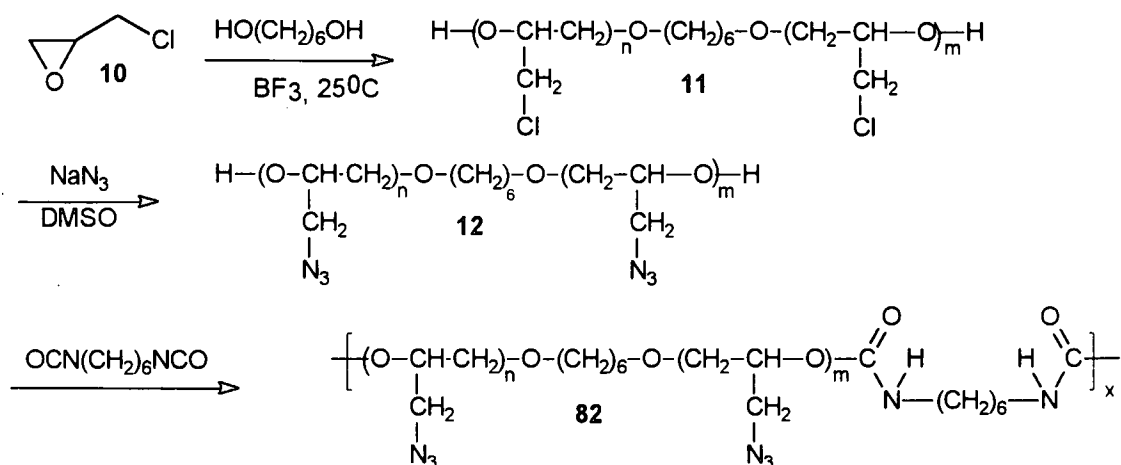
Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/AgNO₃ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1 M

Verbinding	v /mVs ⁻¹	E_{pa} /V	E_{pc} /V	ΔE /mV	E^0 /V	i_{pa}	i_{pk}	i_{pk}/i_{pa}
 73	50	0.4904	0.4188	72	0.455	4.28	3.14	0.73
	100	0.4952	0.4193	76	0.457	5.69	4.40	0.77
	150	0.4978	0.4160	82	0.457	6.50	5.26	0.81
	200	0.5000	0.4146	85	0.457	7.13	6.03	0.85
			Gem.		0.457			0.79
 74	50	0.352	0.280	72	0.316	5.92	6.15	1.04
	100	0.357	0.280	77	0.319	8.47	8.54	1.01
	150	0.361	0.274	87	0.318	10.44	10.24	0.98
	200	0.368	0.268	97	0.317	11.62	11.33	0.98
			Gem.		0.318			1.00
 75	50	0.368	0.276	92	0.322	31.16	23.91	0.77
	100	0.374	0.273	101	0.324	41.74	32.03	0.77
	150	0.378	0.270	108	0.324	49.78	38.99	0.78
	200	0.380	0.267	113	0.324	56.45	45.29	0.80
			Gem.		0.324			0.78
 76	50	0.067	-0.013	79	0.027	11.63	11.71	1.01
	100	0.068	-0.013	81	0.028	16.10	15.15	0.94
	150	0.069	-0.012	81	0.029	19.48	18.17	0.93
	200	0.072	-0.016	89	0.028	22.59	20.61	0.91
			Gem.		0.028			0.95

3.4 Sintese en karakterisering van poli-epichlorohidrien, **11** (PECH), en glisidielasied polimeer, **12** (GAP).

Ten einde 'n energetiese bindmiddel daar te stel wat rookloos ontbrand, is suurstofryke hidroksie-getermineerde poliepichlorohidrien, **11**, afgekort PECH, gesintetiseer. Die energie van die bindmiddel is verhoog deur die chloor-groepe met asied, -N₃ te substitueer om glisidielasied polimeer, **12**, afgekort GAP, daar te stel (skema 3.4).

-Resultate en bespreking-



Skema 3.4 Skematiese voorstelling van die sintese en kuuring van die energetiese glisidielasied polimeer (GAP)

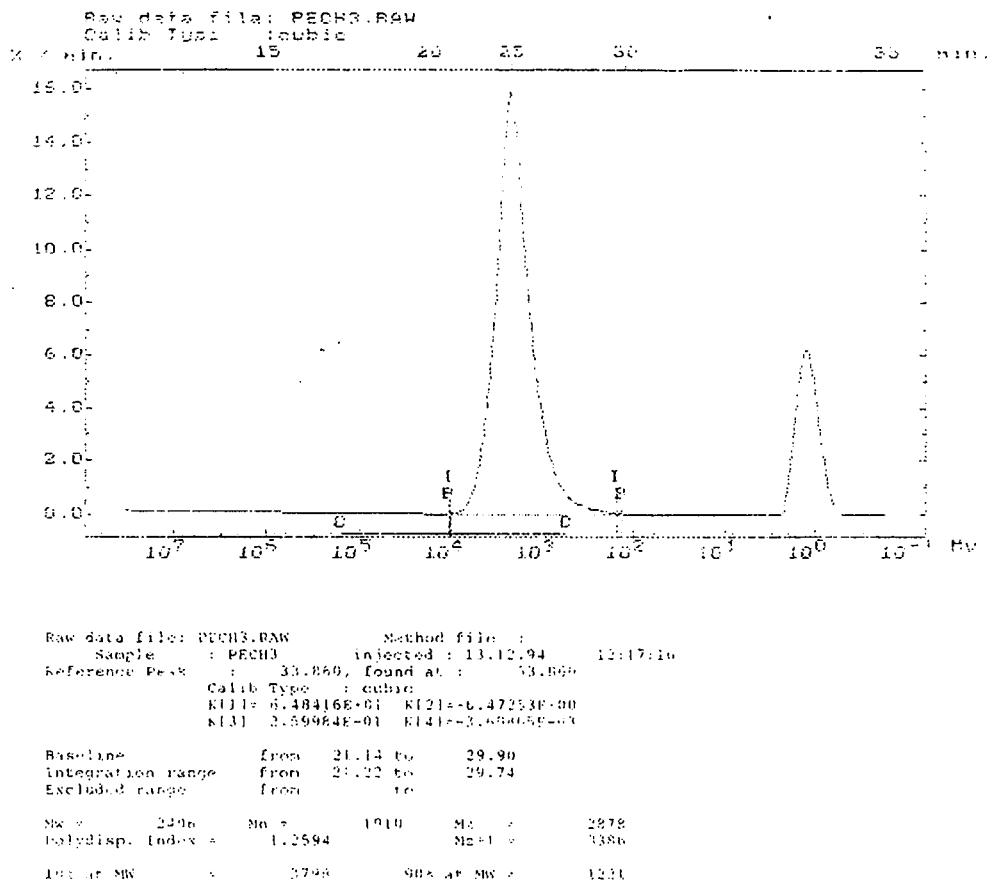
Etileenoksied en verskeie ander gesubstitueerde oksirane, byvoorbeeld propileenoksied, word baie suksesvol in die afwesigheid van oplosmiddels, in metileenchloried⁶⁰ of nitrometaan as oplosmiddel by 25⁰C tot 'n dihidrosie getermineerde polimeer met 'n voorafbepaalde teiken-molekulêre massa omgeskakel. Epichlorohidrien, **10**, is ook vermeld as goed polimeriseerbaar in metileenchloried as oplosmiddel in die teenwoordigheid van BF₃⁶² as katalisator. Daar is egter geen eksperimentele prosedure gedokumenteer nie en gevolglik is 'n eie eksperimentele prosedure op nywerheidsaandrag in hierdie studie ontwikkel.

Epichlorohidrien, **10**, is oor 24 uur by 25 ⁰C by 'n mengsel van hekasaan-1,6-diol in hekasaan-pentaan bygedrup in teenwoordigheid van BF₃ as katalisator en H₂O as ko-katalisator. Daar is gevind dat alhoewel metileenchloried 'n goeie oplosmiddel vir alle uitgangstowwe en produkte tydens PECH, **11**, sintese is, dit die OH inhoud van die produk onvoorspelbaar maak. Dit gebeur waarskynlik as gevolg van suurgeïnduseerde H₂O –uitsplyting, veral aan die begin van die reaksie. Eter is ongeskik as oplosmiddel, want spektroskopies (¹H KMR) is vasgestel dat 'n onbekende reaksie die chloorinhoud en die molekulêre massa van die produk verander. Daar is ook tydens kuuringseksperimente gevind dat die OH inhoud van die produk so drasties verlaag het dat polimerisasie nie kon plaasvind nie. Die uitspluiting van

-Resultate en bespreking-

water is die beste beperk, maar nie voorkom nie, deur hekseen as oplosmiddel te gebruik. Die produk PECH, 11, is onoplosbaar in hekseen. Die heterogene aard van die reaksiedmedium is die mees waarskynlike rede waarom wateruitsplyting en die gepaardgaande verlaging in OH-inhoud tot 'n minimum beperk is. Om te voorkom dat die reaksie termies buite beheer raak is pentaan by die reaksiemengsel gevoeg. Pentaan kook by 36°C wat verseker dat die reaksiemengsel nooit warmer as hierdie temperatuur word nie. Dit is so omdat volgens Gibbs se fasereël die aantal vryheidsgrade tydens die kook van pentaan nul is. PECH, 11, sintese is geweldig temperatuurgevoelig. Vir $T < 23^{\circ}\text{C}$ vind die reaksie so stadig plaas dat ECH, 10, opbouing onvermydelik is wat uiteindelik tot 'n termies onbeheerbare reaksie aanleiding gee. Hierteenoor lei temperature van 28°C en meer tot merkbare hoeveelhede sikliese eters. Dit is gevind dat die optimum temperatuur en reaksietyd $24 < T < 26^{\circ}\text{C}$ en ongeveer 24 uur is. Hoe korter die reaksietyd is, hoe laer word die molekulêre massa van PECH, 11, en hoe meer het kuureksperimente met heksametileendiisosianaat getoon dat die OH-inhoud van PECH, 11, nie is wat verwag is nie. Indien die epichlorohidrien byvoeging egter oor 24 uur plaasvind is gevind dat die OH-funksionaliteit nagenoeg 2.25 is en die teiken molekulêre massa van 2000 g mol^{-1} bereik kan word wat voldoende is vir die doeleindes van hierdie studie. Die stabiliteit van oksoniumione, is so hoog dat suurstofvrye reaksiekondisies nie nodig is nie. Daar is suksesvol daarin geslaag om die teikenmolekulêre massa van 2000 te bereik. Ten einde 'n gemiddelde molekulêre massa van 2000 te verkry is 2.034 mol epichlorohidrien met 0.1 mol hekseen-1,6-diol gereageer. Die gevormde polimeer is polidispers met $M_w/M_n = 2406/1913 = 1.26$. Vir 'n homodisperse produk sou die verhouding $M_w/M_n = 1$ wees.

-Resultate en bespreking-

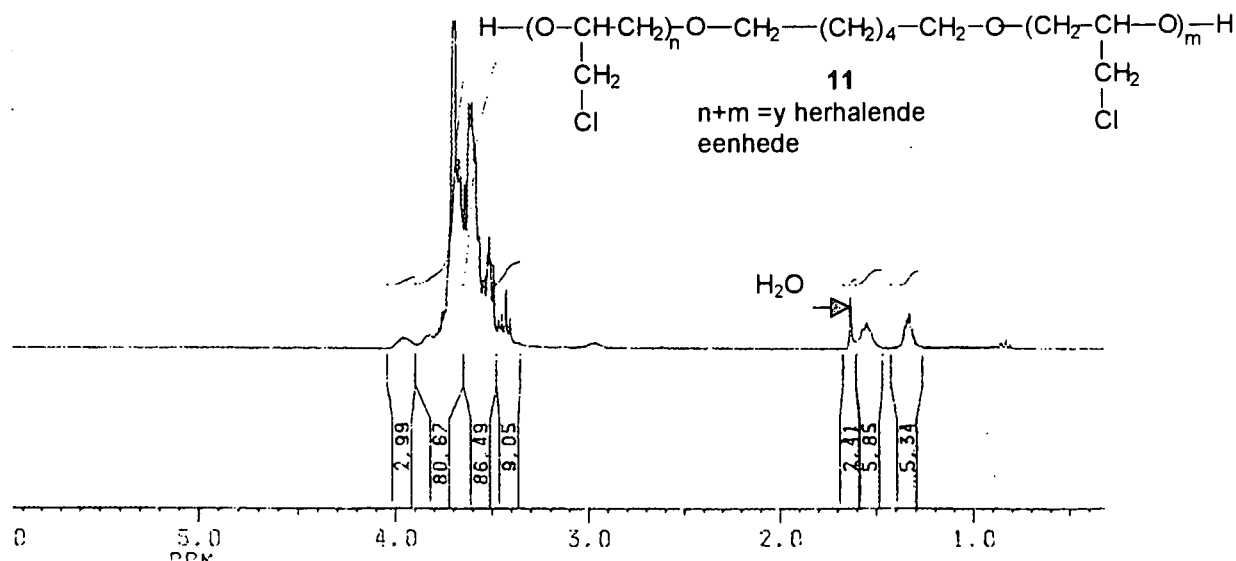


Figuur 3.9 Molekulêre massa bepaling van PECH, 11.

Die molekulêre massa van PECH, **11**, is ook akkuraat vanaf ^1H KMR bepaal. Beskou figuur 3.10 p. 70. Die gebied van 1.3-1.6 ppm vertoon die aangeduide sentrale 8 protone van die heksaan-1,6-diol fragment in die PECH, **11**, ruggraat. Die totale integrale waarde is 11.19 wat dus 'n integrale waarde van 1.40 per proton gee. Die seine tussen 3.3 en 3.9 ppm is dan verteenwoordigend van die 5y (y=n+m) protone van epichlorohidrien in die polimeerketting waar y die aantal herhalende eenhede is sowel as die oorblywende 4 heksaan-1,6-diol fragment protone is. Hierdie seine integreer vir 179.20, dit wil sê 128 protone waarvan 4 protone vanaf die heksaandiol fragment afkomstig is. Dit laat 124 protone wat aan die epichlorohidrien fragment behoort. Daar is dus $124/5 = 24.80$ herhalende epichlorohidrien

-Resultate en bespreking-

eenhede. Dit bring ons by 'n molekulêre massa van $(24.80 \times 92.45) + 116 = 2409 \text{ g mol}^{-1}$ wat goed ooreenstem met die waarde van 2406 g mol^{-1} wat met behulp van grootte uitsluitings kromatografie (size exclusion chromatography, SEC) verkry is met polistireen as standaard. Die gevolgtrekking word gemaak dat ^1H KMR 'n geskikte tegniek verteenwoordig om M_n en/of M_w van PECH, **11**, en verwante polimere te bepaal.

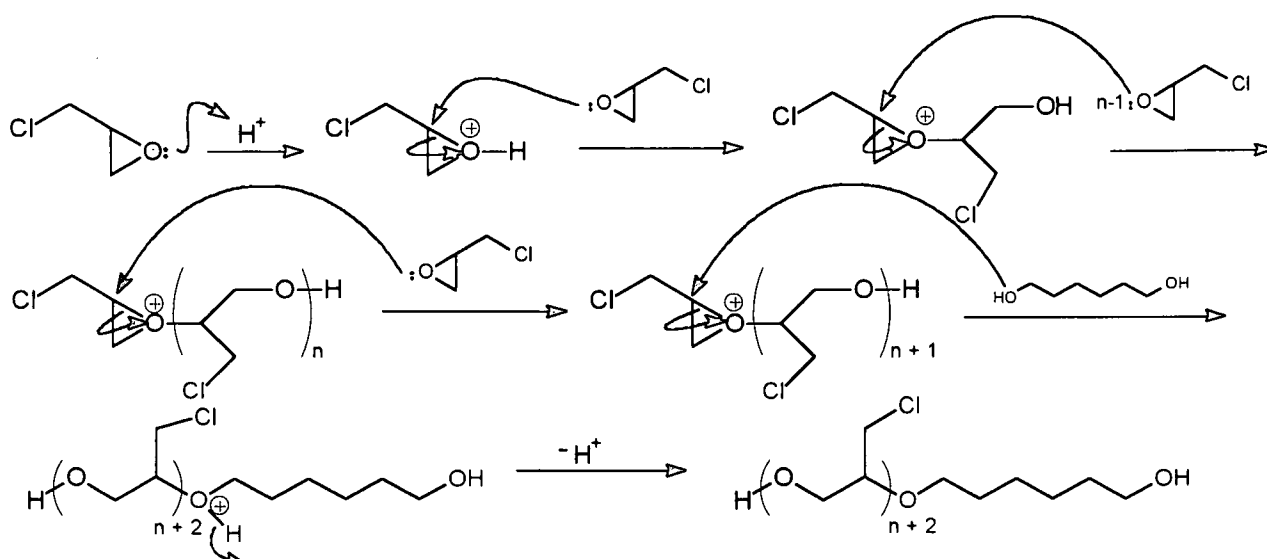


Figuur 3.10 KMR spektrum van poliepichlorohidrien, **11**.

Die polymerisasieproses van epichlorohidrien, **10**, ('n oksiraan) geskied volgens 'n kationiese ringontsluitingsproses. Oksirane het die mees geskikte polymerisasie entalpie ($-94.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) van alle sikliese eters⁸¹. Daar bestaan twee meganismes waarvolgens die polymerisasiereaksie kan geskied, naamlik die aktiewe ketting end meganisme (skema 3.5) en tweedens die aktiewe monomeer meganisme (skema 3.7, p.72). In die eersgenoemde meganisme is alle epichlorohidrien in die reaksie vat geplaas waarna 'n katalitiese hoeveelheid suur bygevoeg is. Die oksoniumspesie groei deur die voortdurende addisie van die monomeer, epichlorohidrien, **10**. Die groeipunt word nie vernietig alvorens die monomeer opgebruik is nie en/of die dialkohol bygevoeg is om die hidroksie getermineerde polimeer te lewer. Die nadeel verbonde aan hierdie volgorde van reagensmenging is die

-Resultate en bespreking-

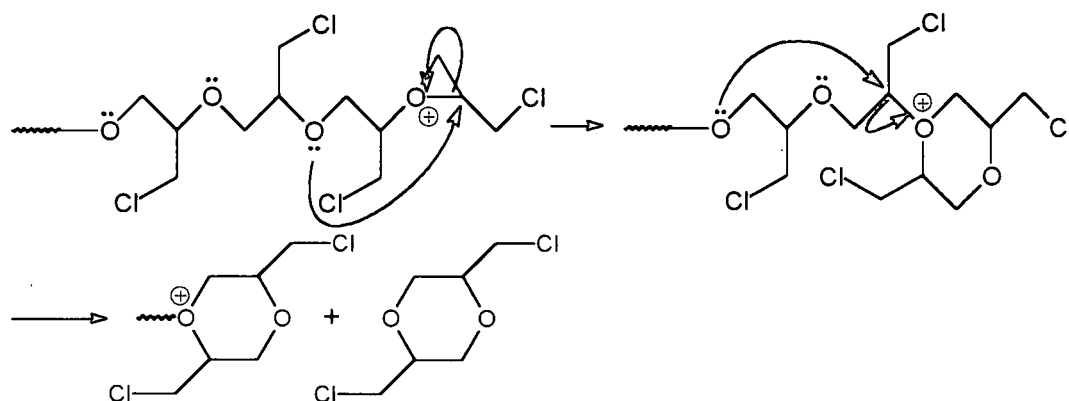
vorming van sikliese eters (sien skema 3.6, p. 72) en gepaardgaande afname in die teikengemiddelde molekulêre massa.



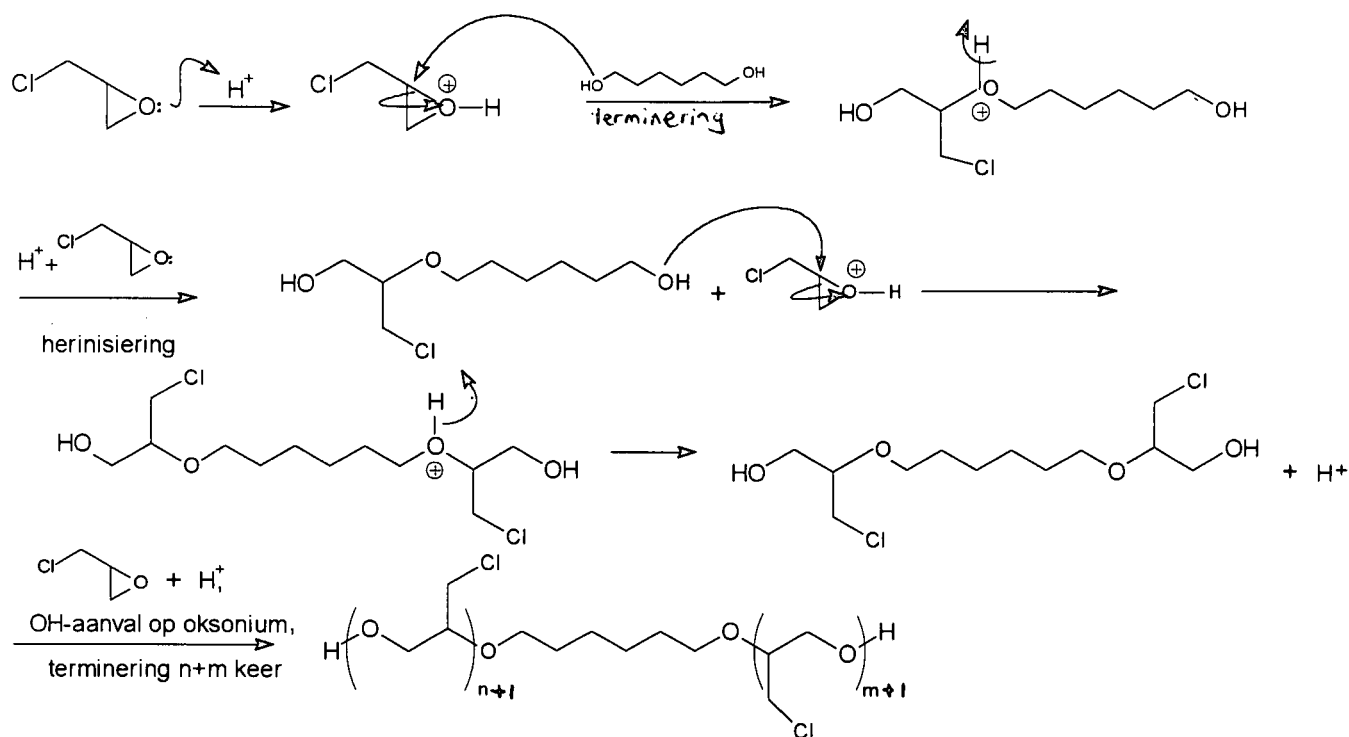
Skema 3.5 Polimerisasie van epichlorohidrien, **10**, volgens die aktiewe ketting end meganisme.

Ten einde siklisering van die eterbrokstukke in die groeiende PECH, **11**, molekule na seslidring eters te beperk, was dit noodsaaklik om die eksperimentele prosedure van PECH-sintese so aan te pas dat die polimerisasie volgens die aktiewe monomeer meganisme plaasvind⁸². Volgens hierdie meganisme word die groeipunt van die polimeer wat gevorm word, getermineer na elke onderskeie epichlorohidrien, **10**, aanval op die alkohol wat reg aan die begin in die reaksie vat geplaas is.

-Resultate en bespreking-



Skema 3.6 Vorming van seslidring eters tydens die polimerisasie van epichlorohidrien, **10**, volgens die aktiewe ketting end meganisme.

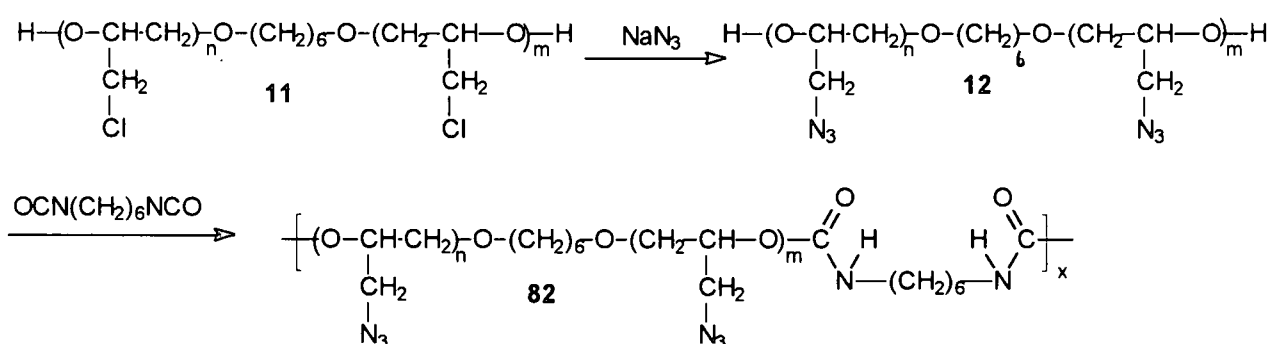


Skema 3.7 Polimerisasie van epichlorohidrien, **10**, volgens die aktiewe monomeer meganisme.

Dit beteken dat daar op geen stadium 'n opbou van ongereageerde ECH, **10**, mag wees nie en daar mag ook op geen stadium van die verloop van die reaksie meer vry ongereageerde epichlorohidrien, **10**, in die reaksiedmedium wees as alkoholgroepe nie. Verder moet die

-Resultate en bespreking-

katalisator $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ tot 'n absolute minimum beperk wees om verlies aan OH groepe in die polimeriserende molekule as gevolg van dehidratering tot 'n alkeen tot 'n minimum te beperk. 'n Verdere fundamentele verskil met die aktiewe monomeer meganisme is dat die alkohol wat terminering veroorsaak reg van die begin van die reaksie in die reaksiemengsel teenwoordig is en nie eers aan die einde bygevoeg word nie.

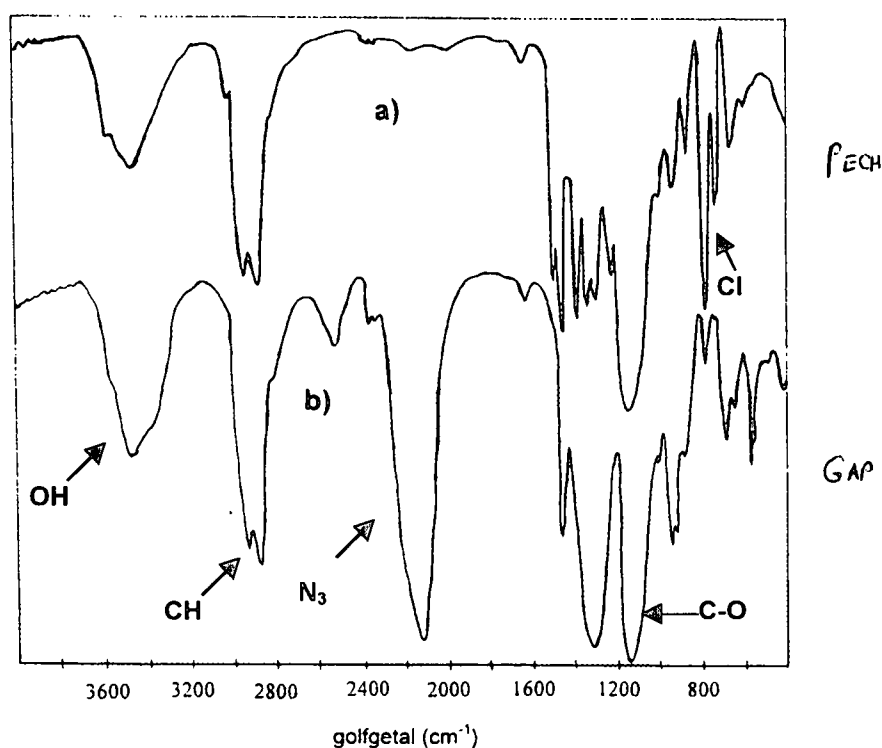


Skema 3.8 Skematiese voorstelling van die sintese en kuuring van GAP, 12.

Substitusie van 'n halogeen op 'n alifatiese ketting is op verskeie maniere reeds uitgevoer⁸³ maar van die beste resultate is met oordragkatalisatore verkry. Tydens die omskakeling van PECH, 11, na GAP, 12, moet die chlooratome op die PECH syketting met asied volgens skema 3.8 vervang word. Om Cl^- met asied, N_3^- , te vervang skep verskeie gesondheids⁸⁴- en ontploffingsgevaar⁸⁵. Natriumasied is die veiligste asied om te gebruik. Dit is skokstabil en ook termies stabil onder sy smeltpunt, selfs by temperature so hoog as 330°C . KN_3 hierteenoor raak geel en is plofbaar by 120°C . In suur medium vorm HN_3 wat uiters giftig is en by 36°C kook. NaN_3 is goed wateroplosbaar, maar as dit in koper afvoerpype afgespoel word vorm hoogs plofbare koperasied na kompleksering met koper in metaal waterpype. Konvensionele metodes om chloor met die asied groep te vervang, te wete die reaksie tussen

-Resultate en bespreking-

alifatiese haliede en NaN_3 in kokende asetoon in die teenwoordigheid van 'n basis (K_2CO_3) was onsuksesvol. Fase oordragkatalisatore soos tetra-n-butilammoniumbromied is ook in kokende toluen gebruik, maar nie suksesvol in die sintese van GAP nie. GAP is egter uiters suksesvol in dimetielsulfoksied in die teenwoordigheid van basisse soos Na_2CO_3 of K_2CO_3 (om die vormende vlugtige en giftige HN_3 te neutraliseer) en 'n fase-oordragkatalisator (tetra-n-butilammoniumbromied) binne 16 uur by 105°C berei. Feitlik kwantitatiewe omskakeling (96% met KMR en IR, figuur 3.11) is verkry.



Figuur 3.11 Infrarooi spektra van a) PECH, 11, en b) GAP, 12, met 'n baie skerp asied piek by 2100 cm^{-1} .

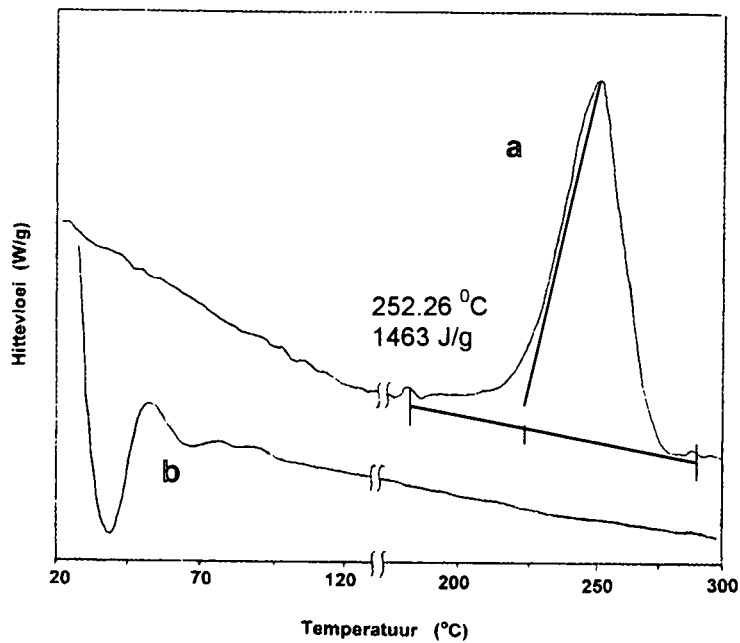
Beide PECH, 11, en GAP, 12, kan met heksametileendiisosianaat tot 'n elastomeer gekuur word (skema 3.4, p.67). Die fermheid van die gekuurde polimeer kan verhoog word deur beheerde hoeveelhede gliserol by die voorpolimeer te voeg.

-Resultate en bespreking-

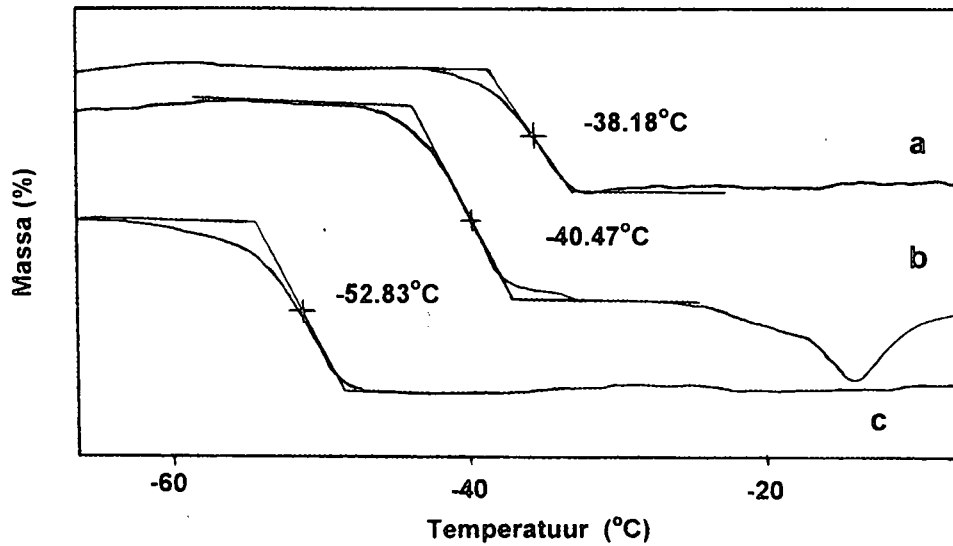
Kuuring van GAP, **12**, met heksametileendiisosianaat (HMDI) lei tot 'n baie fermere elastomeer as wat met PECH, **11**, verkry is (skema 3.8, p.73). Sorg moet gedra word dat die kuuringstemperatuur nie hoër as 65°C is nie, omdat skuimvorming plaasvind waarskynlik as gevolg van moontlike N_2 vrystelling. By kuuringsreaksies van beide PECH, **11**, en GAP, **12**, is ontgassing by lae drukke (~ 0.2 atm.) voordelig om blasies in die produk te voorkom. Ten einde nie 'n geel geoksideerde elastomeer te verkry nie, is suurstofvrye kondisies ook verkieslik.

Differensiële skanderingskalorimetrie (DSC) termogramme vir PECH en GAP word in figuur 3.12, p. 76, weergegee. Die endotermiese piek van PECH by ongeveer 35°C verteenwoordig die smelting van PECH terwyl die glasoorgangsfase by -38.2°C (figuur 3.13, p.76) plaasvind. In die geval van GAP word 'n sterk eksotermiese ontbrandingspiek gevind by 252°C . Dit is bepaal dat die energie uitset van hierdie ontbrandingsproses 1463 J/g GAP is en staan in skrilte kontras met HTPB en PECH wat geen energievrystelling by laer temperature as 400°C lewer nie. Hoër temperature is nie nagevors nie. 'n Glasoorgangsfase by -40.5°C vir gekuurde GAP en -52.8°C vir ongekuurde GAP is ook gevind (figuur 3.13).

-Resultate en bespreking-



Figuur 3.12 Differensiële skanderings kalometriese termogramme van a) GAP en b) PECH



Figuur 3.13 Termogramme van die glasoorangsfases van a) PECH b) gekuurde GAP en c) ongekuurde GAP

Ballistiese toetse van dryfmiddelgreine waarin daar van die GAP bindmiddelsisteem gebruik gemaak is, sal in 'n opvolgstudie aangespreek word.

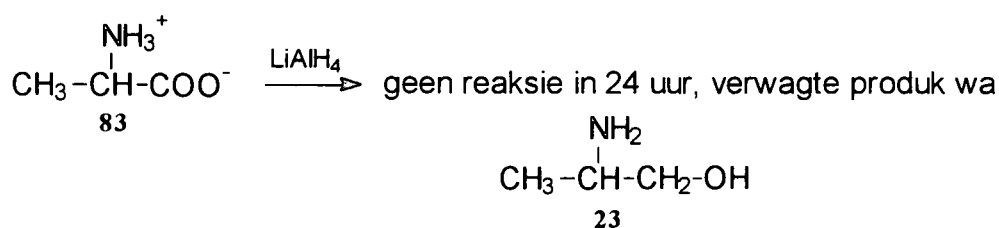
-Resultate en bespreking-

3.5 Sintese van isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien (HX-752), 13.

Verskeie sintese roetes is in hierdie ondersoek nagevors in 'n poging om 'n industrieel haalbare sintese roete daar te stel vir HX-752, 13. Ten einde HX-752 te berei word 2-amino-1-propanol benodig, 23, en 1-aminopropan-2-ol, 24 benodig.

3.5.1 Sintese van 2-aminopropan-1-ol, 23, en 1-aminopropan-2-ol, 24.

Chemiese literatuur beweer karboksielsure kan maklik met litiumaluminiumhidried na alkohole gereduseer word⁸⁶. Die skrywer se ervaring is dat hierdie stelling slegs waar is indien die suur goed oplosbaar is in eter. Alanien, 83, is 'n aminosuur wat as 'n switterioon bestaan en gevolglik is dit relatief swak oplosbaar in eter. 'n Proefreaksie om alanien na 2-aminopropan-1-ol, 23, om te skakel is uitgevoer, maar selfs na 24 uur in kokende eter is nog geen reduksie waargeneem nie (skema 3.9). Hierdie reaksie is in skrilte kontras met die omskakeling van ferrosenielbutanoësuur, 74, na ferrosenielbutanol, 76, volgens skema 3.3, p.60.

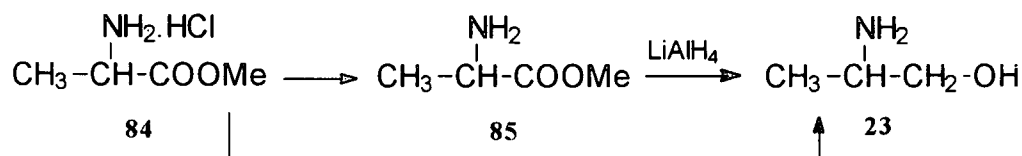


Skema 3.9 Onsuksesvolle litiumaluminiumhidriedreduksie van alanien.

Die gevolgtrekking is gemaak dat alanien nie geskik is as uitgangstof vir die sintese van 2-aminopropan-1-ol, 23, nie.

-Resultate en bespreking-

Litiumaluminiumhidried reduksie van esters⁸⁷ na alkohole vind egter baie maklik plaas. Gevolglik is gepoog om 2-aminopropan-1-ol, **23**, volgens skema 3.10 te berei. Die vry metielester van alanien, **85**, kon nie aangekoop word nie, slegs die hidrochloried sout, **84**. Aanvanklik is probeer om die hidrochloriedsout in water op te los, met 'n basis te neutraliseer en met eter te ekstraheer. Die neutralisasie van die hidrochloried sout is maklik, maar ekstraksie van die ongeprotoneerde aminoester het gefaal want dit is te oplosbaar in water. Al hoe dit herwin kan word is deur verwydering van water met behulp van distillasie. Die water kan wel makliker van die vry aminoester verwyder word deur benseen of tolueen by die mengsel te voeg, want die azeotroop van water en benseen kook by 69.4°C en bevat byna 9% water, maar enige distillasie is nie as gewens beskou nie, want verhitting van 'n ester in teenwoordigheid van 'n basis (wat gebruik was om die hidrochloriedsout te neutraliseer) het altyd ten gevolg dat die ester hidroliseer om die vry suur te hergenerere. In die geval van etielasetaat vind hierdie hidrolise onder stoichiometriese hoeveelhede van natriumhidroksied by kamertemperatuur binne 1 uur kwantitatief plaas. Die vry aminoester is wel verkry deur 'n eter suspensie van die hidrochloried met 'n ekwivalente hoeveelheid van 'n tersiêre amien, byvoorbeeld tributielamien, te behandel, maar die herwonne ester was nooit suiwer nie. Die verkreeë aminoester was altyd gekontamineer met ongereageerde tersiêre amien. Ten einde raad is besluit om die reduksie van die metielester van alanien, **85**, net so as die hidrochloried sout, **84**, in teenwoordigheid van genoeg litium aluminiumhidried om die HCl te neutraliseer, uit te voer (skema 3.10).

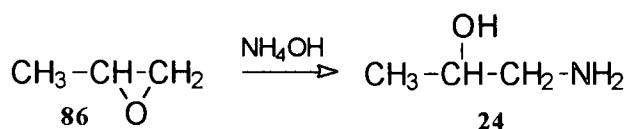


Skema 3.10 Sintese van 2-aminopropan-1-ol, **23**, vanaf die metielester van alanien, **85**.

-Resultate en bespreking-

Die reaksie is redelik heftig maar verloop tog na wense. Opbrengste van 60-80% is met 'n oornag reaksie verkry. Die isolering van die aminoalkohol, **23**, is weereens problematies omdat dit te goed in water oplos. Beste resultate is verkry deur die wateroplossing van die aminoalkohol, **23**, eers so veel moontlik te konsentreer en daarna fraksioneel te distilleer om suiwer 2-aminopropan-1-ol, **23**, te lewer.

Die sintese van eenvoudige β -aminoalkohole vanaf die reaksie tussen geskikte epoksiede en ammoniak (skema 3.11) word eweneens deur handboeke as eenvoudige modelreaksies beskou⁸⁸. Tog is dit nie heeltemal so eenvoudig om uit te voer nie. 'n Literatuurondersoek wys dat hierdie reaksie eintlik problematies is⁸⁹. Indien 25% waterige ammoniak gebruik word is tipiese reaksietye 10 dae en die reuse hoeveelheid oormaat ammoniak wat nodig is veroorsaak dat nagenoeg twee liter water per mol produk verkry afgedistilleer moet word.

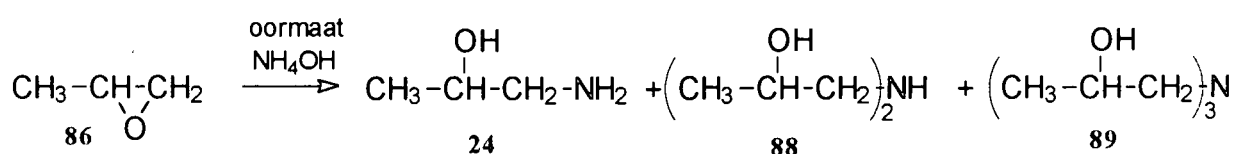


Skema 3.11 Sintese van 1-aminopropan-2-ol, **24**.

Die oormaat waterige ammoniak kan wel vermy word, maar dan moet van vloeibare ammoniak by -35°C gebruik gemaak word, 'n proses wat nie as industrieel vriendelik beskou is nie. Ander navorsers weer het die β -aminoalkohole berei deur van Grignard reagense of metaalamiede, MNH_2 of MNHR met $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}$ of Pb , gebruik te maak⁷⁰. In die geval van 1-aminopropan-2-ol, **24**, is die lae kookpunt van propileenoksied 'n verdere kompliserende faktor. 'n Redelike algemene manier om hierdie reaksie te laat verloop, behels die uitvoer daarvan in 'n metanol medium onder terugvloei. Omdat propileenoksied, **86**, egter by 34°C kook terwyl metanol by 65°C kook is hierdie uitweg ook nie regtig 'n verbetering nie. Die

-Resultate en bespreking-

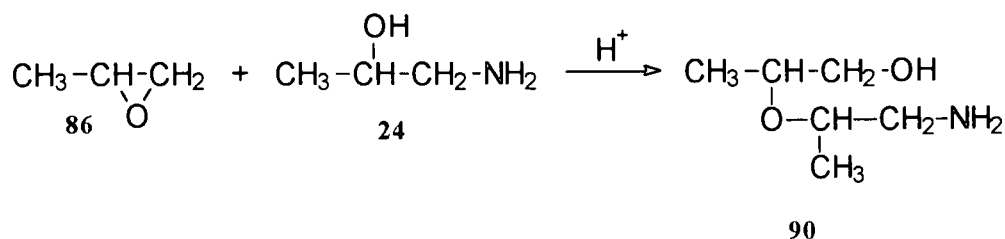
skrywer se ondersoek het getoon dat 'n oornag reaksie tussen propileenoksied en 'n 300% oormaat waterige amoniak in 'n oop reaksievat by kamertemperatuur slegs 51% kru produk lewer. Die kru produk was ook nie suiwer nie maar 'n mengsel van **24**, **88**, **89** volgens skema 3.12.



Skema 3.12 Newereaksies in die sintese van 1-aminopropan-2-ol, **24**.

Minder as 5% suiwer 1-aminopropan-2-ol, **24**, is na fraksionele distillasie by 160-170°C geïsoleer. Suiwer diisopropanolamien, **88**, (14%, kookpunt 230°C) en triisopropanolamien, **89**, (9.4%, kookpunt 180°C by ongeveer 3 torr druk, smeltpunt 42°C) is ook verkry. Indien die reaksie in 'n drukvat uitgevoer word om verdamping van **86** teen te werk, word nagenoeg dieselfde resultaat verkry. In so 'n geval word nagenoeg 8% suiwer 1-aminopropan-2-ol, **24**, na fraksionele distillasie verkry. Weereens is suiwer di en trialkoholamien in groot persentasies geïsoleer. Deur die oormaat ammoniak na 750% te verhoog is na 4.5 dae van reaksietyd in 'n drukvat by kamertemperatuur die verlangende 1-aminopropan-2-ol, **24**, in 42.7% opbrengs as 'n suiwer vloeistof wat by 160°C distilleer geïsoleer. Langer reaksietye (10 dae) het nie die opbrengs verbeter nie. Deur die reaksie in 'n drukvat te herhaal nadat 'n ekwivalente volume metanol bygevoeg is om die reaksiemengsel te homogeniseer (propileenoksied en waterige amoniak meng nie met mekaar nie), is na 24 uur van reaksietyd slegs 22% opbrengs van die korrekte produk gevind. Daar is dus geen noemenswaardige voordeel in die gebruik van metanol as ko-oplosmiddel nie. In alle beskoude reaksies is die vorming van eters volgens skema 3.13 (p. 81) ook 'n potensiële newereaksie. Die reaksie is egter nie in hierdie studie ondersoek nie.

-Resultate en bespreking-

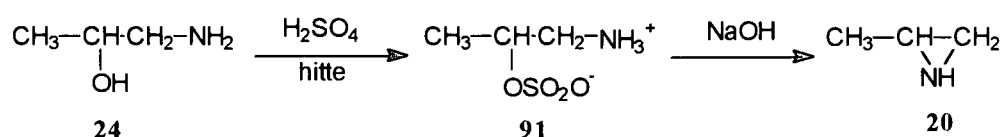


Skema 3.13 Skematiese voorstelling van die vorming van eters in die sintese van 1-aminopropan-2-ol, **24**.

Die beste resultate wat in hierdie studie verkry is, is dus die 42.7% opbrengs na 4.5 dae van die reaksie tussen propileenoksied en 'n 750% oormaat ammoniak in 'n drukvat. Hierdie proses is gebruik om 1-aminopropan-2-ol, **24**, in genoegsame hoeveelhede te berei.

3.5.2 Sintese van metielasiridien, **20**.

In die volgende stap van die bereiding van HX-752, **13**, word metielasiridien, **20** berei. Metielasiridien, **20**, is 'n uiters giftige vloeistof met 'n lae kookpunt (65-66°C) en daar moet in 'n dampkas gewerk word tydens die bereiding van hierdie produk. Alhoewel metielasiridien vanaf beide 2-aminopropan-1-ol, **23**, en 1-aminopropan-2-ol, **24**, berei kan word, was die kondisies vir die daarstelling van die uitgangstof 1-aminopropan-2-ol, **24**, meer gunstig.



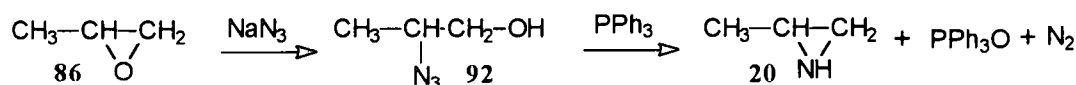
Skema 3.14 Bereiding van metielasiridien, **20**.

Gevolgtik is metielasiridien volgens skema 3.14 vanaf 1-aminopropan-2-ol, **24**, via 1-amino-2-propielsulfaat, **91**, in 50% opbrengs berei⁹⁰. Die bereiding van 1-amino-2-propielsulfaat, **91**, geskied deur die drupsgewyse byvoeging van verdunde swawelsuur by 1-aminopropan-2-ol, **24**, waarna die water afgedistilleer word. Sodoende word 1-amino-2-propielsulfaat, **91**, feitlik

-Resultate en bespreking-

kwantitatief verkry. Met die byvoeging van 'n gekonsentreerde natriumhidroksied oplossing, vind siklisering van 1-amino-2-propielsulfaat, **91**, plaas om metielasiridien, **20**, te lewer. Water en metielasiridien, **20**, word as 'n azeetroop vanaf die reaksiemensel afgedistilleer, waarna die skeiding van die organiese laag, naamlik metielasiridien, **20**, van die waterlaag bewerkstellig word deur die distillaat te versadig met vaste natriumhidroksied. Die organiese laag bestaan uit net metielasiridien, **20**, en word oornag met vaste natriumhidroksied korrels in die yskas gedroog. Die produk moet verkieslik nie herdistilleer word nie, omdat metielasiridien neig om te polimeriseer wanneer dit verhit word.

In 'n alternatiewe metode om metielasiridien, **20**, te berei word 2-asidopropan-1-ol, **92**, (skema 3.15)⁹¹ vanaf propileenoksied, **86**, berei. Daar is gehoop dat trifenielfosfien 2-asidopropan-1-ol na metielasiridien sal omskakel.



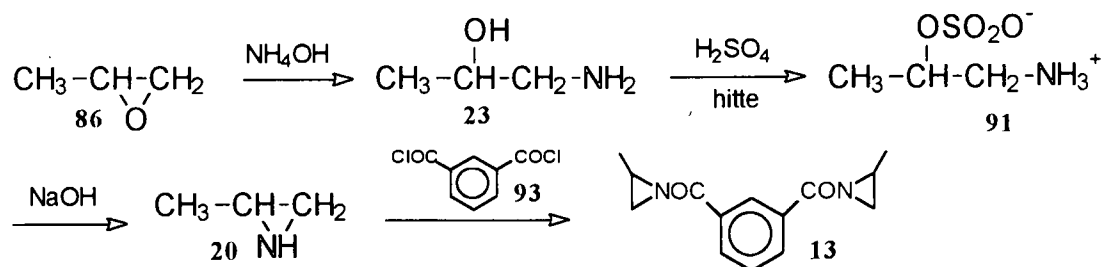
Skema 3.15 Bereiding van metielasiridien, **20**, via propileenoksied, **86**, en 2-azidopropan-1-ol, **92**.

Verskeie pogings om 2-asidopropan-1-ol, **92**, met trifenielfosfien om te skakel na metielasiridien, **20**, het egter misluk. Stikstofgas ontwikkel en trifenielfosfienoksied presipitasie vind ook plaas, maar pogings om metielasiridien te isoleer was onsuksesvol. Slegs 'n polimeriese produk wat nie kon distilleer nie en 'n vastestof by kamertemperatuur is, is gevind. Hierdie produk is nie gekarakteriseer nie.

-Resultate en bespreking-

3.5.3 Sintese van isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien (HX-752), 13.

Met die beskikbaarheid van 1-aminopropan-2-ol, **24**, en metielasiridien, **20**, is isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien (HX-752), **13**, volgens skema 3.16 berei.

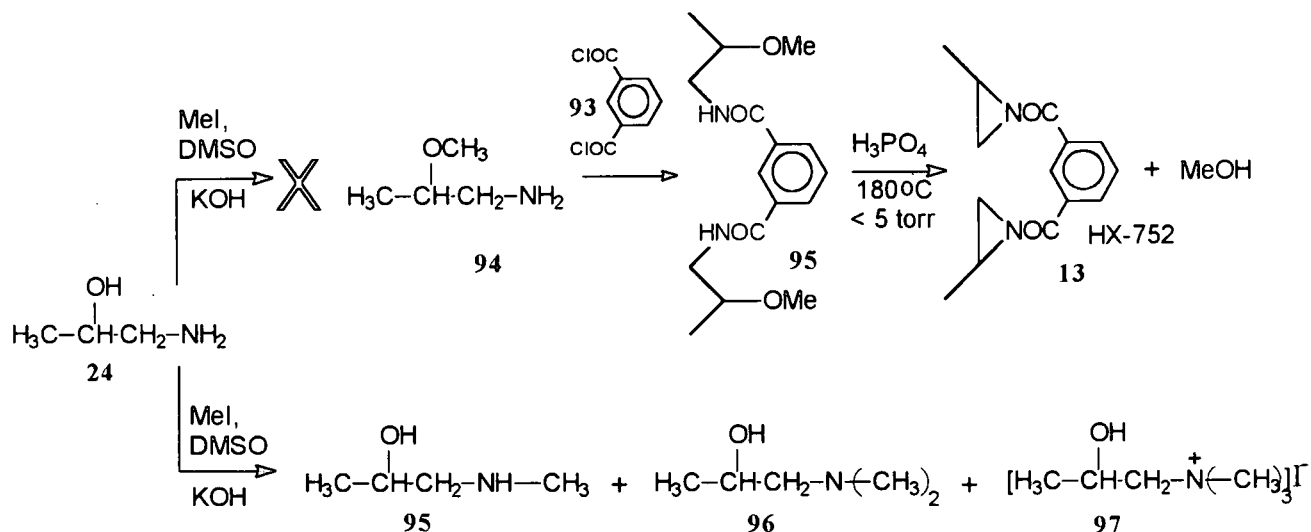


Skema 3.16 Skematiese voorstelling van die bereiding van HX-752, **13**.

Nadat HX-752, **13**, suksesvol berei is (skema 3.16), is alternatiewe roetes vir die daarstelling van hierdie gesogte produk gesoek. Dit is gedoen omdat metielasiridien, **20**, so geweldig giftig is en die grootskaalse bereiding van **13** vanaf **20** groot lewensgevaar vir fabriekswerkers inhou.

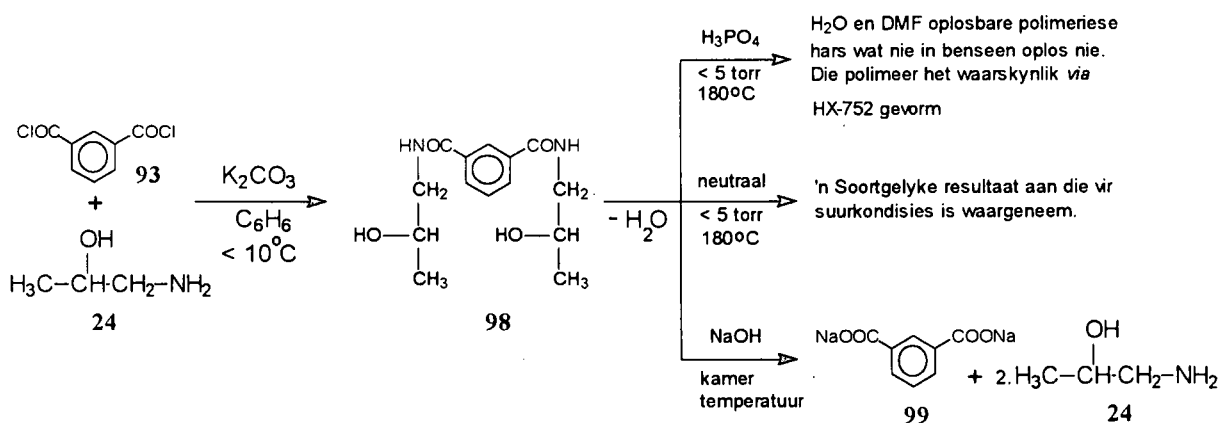
Eerstens is beplan om HX-752, **13**, te berei vanaf die metieleter, **94**. Ongelukkig kon **94** nie berei word volgens die aangeduide roete nie. Suurstofmetilering het nie plaasgevind indien die alkohol met metieljodied behandel word nie. Mengsels van sekondere, tersiere amiene en kwaternere soute, verbindings **95**, **96** en **97**, het voortdurend gevorm. Die groter reaktiwiteit van die aminogroep in vergelyking met alkohole is nie net in hierdie reaksie 'n probleem nie, maar blyk 'n beperkende faktor in baie potensiële oplossings vir 'n alternatiewe sinteseroete van HX-752 te wees. Ten einde **94** te vorm, is dit nodig om eers die aminogroep van **23** met 'n geskikte groep, byvoorbeeld die trifluoroasetiel groep, te beskerm, dan die alkohol te metileer en daarna weer die aminogroep te ontskerm. So 'n lang sinteseroete is egter nie industrieel vriendelik nie en is die sintese van **94** nie verder tydens hierdie studie nagevors nie.

-Resultate en bespreking-



Skema 3.17 Skematiese voorstelling van 'n beoogde sintese van HX-752, 13. Suurstofmetilering om 94 te vorm het nie plaasgevind nie en in plaas daarvan het 'n mengsel van sekondêre, 95, tersiêre, 96, en kwaternêre soute, 97, gevorm. Gevolglik is bostaande roete onsuksesvol in die sintese van HX-752, 13.

Die probleem tot dusvêr ervaar, is die gebrek aan 'n geskikte verlatende groep in eenvoudig bereide uitgangstowwe. Normaalweg is water nie 'n goeie verlatende spesie uit 'n molekule nie, maar ervaring in hierdie laboratorium op termiese water-uitspleting tydens polimerisasiereaksies ten einde poliamiede te lewer, het die skrywer laat besluit om hierdie belowende reaksie te ondersoek. Gevolglik is die amido-alkohol, 98, (skema 3.18) as uitgangstof berei.



Skema 3.18 Voorgestelde sintese van HX-752, 13, via die amidoalkohol, 98, is onsuksesvol. Slegs polimeriese harse of geïdroliseerde soute is geïsoleer.

-Resultate en bespreking-

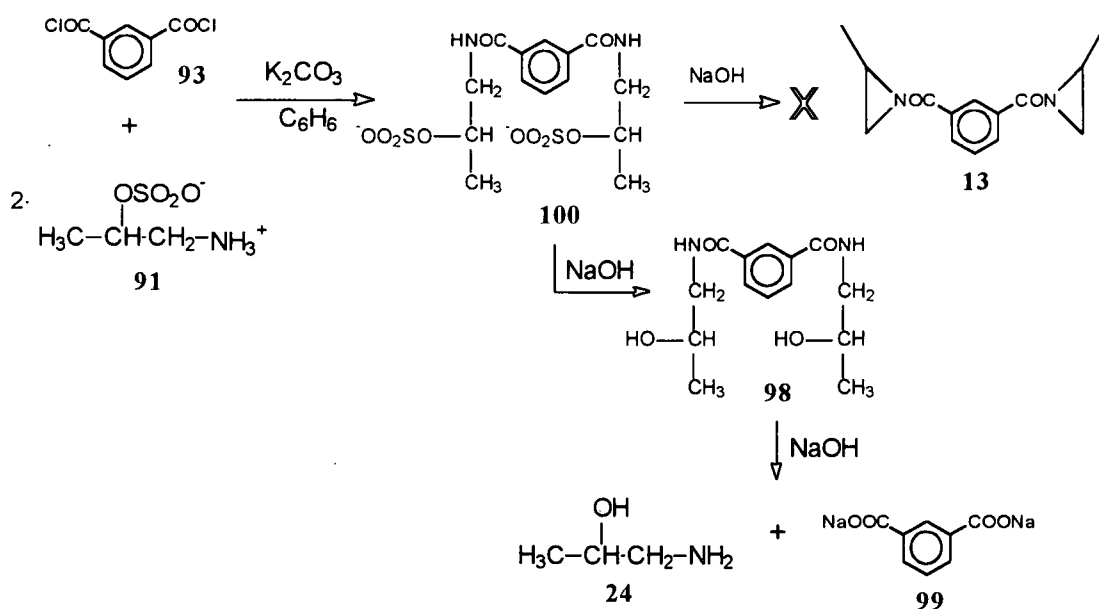
Weereens is gevind dat kompetisie tussen die amien en alkohol funksionele groepe tydens die reaksie met die suurchloried problematies is, maar die keer was die groter reaktiwiteit van die aminogroep 'n voordeel. Deur die temperatuur van die reaksiedmedium onder 10°C te hou was die amido-alkohol, **98**, feitlik uitsluitlik ($>95\%$) verkry. Tradisionele termiese siklieseringsreaksies onder verminderde druk by 180°C in teenwoordigheid van fosforsuur het egter slegs 'n klip harde polimeer wat in DMF oplos gelew. Geen HX-752, **13**, kon geïsoleer word nie. Die polimeriese hars was ook effens oplosbaar in water maar niks wou selfs in 24 uur in benseen oplos nie (HX-752 is in benseen oplosbaar). Die vermoede bestaan dat HX-752, **13**, wel gevorm het maar dat die imien ring selfs deur die swak suur, fosforsuur, oopgemaak word tydens 'n polimerisasieproses. Dieselfde resultaat, met ander woorde 'n klipharde polimeriese hars, is ook gevind indien die reaksie in afwesigheid van sure uitgevoer word. 'n Derde stel eksperimente onder basiese kondisies het slegs ten gevolg gehad dat die amido-alkohol, **98**, gehidroliseer het.

'n Vereiste vir 'n alternatiewe sintese roete vir HX-752, **13** is die inbou van 'n beter verlatende groep as water. Twee verdere kandidate is oorweeg. Die eerste maak gebruik van sulfaatesters, die tweede behels die gebruik van 'n tosielgroep.

Die sulfaatester, **91** is reeds beskryf in die sintese van metielasiridien volgens skema 3.14 (p. 81). Die moontlikheid is oorweeg dat natriumsulfaat nie net by die sulfaatester, **91**, uit sal splyt om metielasiridien, **20**, te vorm nie, maar dat dit ook by die amidosulfaatester, **100**, sal uitsplyt om HX-752, **13**, te lewer. Dit het geblyk dat die amidosulfaatester, **91**, onder soortgelyke kondisies as vir die amido-alkohol, **98**, vorm (skema 3.18, p.84), maar behandeling met NaOH het nie HX-752, **13**, ten gevolg gehad nie. Slegs die dialkohol, **98**, is

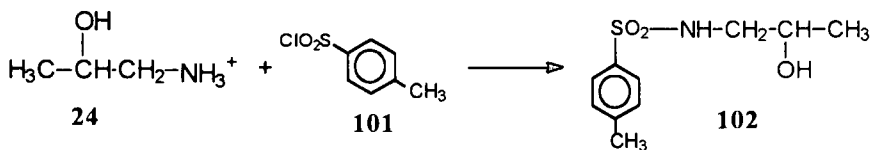
-Resultate en bespreking-

as produk gevind. Indien die reaksie lank genoeg toegelaat word om aan te gaan, hidroliseer die amido-alkohol, **98**, verder na **24** en **99** soos in skema 3.19 beskryf.



Skema 3.19 Voorgestelde sintese van HX-752, **13**, via 'n sulfaatester, **91**.

Die laaste moontlikheid wat vir 'n alternatiewe sintese van HX-752, **33**, oorweeg is, behels die sintese van die tosielbeskermd amido-alkohol, **98**. Aangesien die aminogroep van 1-aminopropan-2-ol, **24**, baie meer reaktief as die alkohol funksionele groep is, kan 1-aminopropan-2-ol, **24**, nie direk getosileer word nie, want die sulfonamied, **102**, sal volgens skema 3.20 die hoofproduk wees.

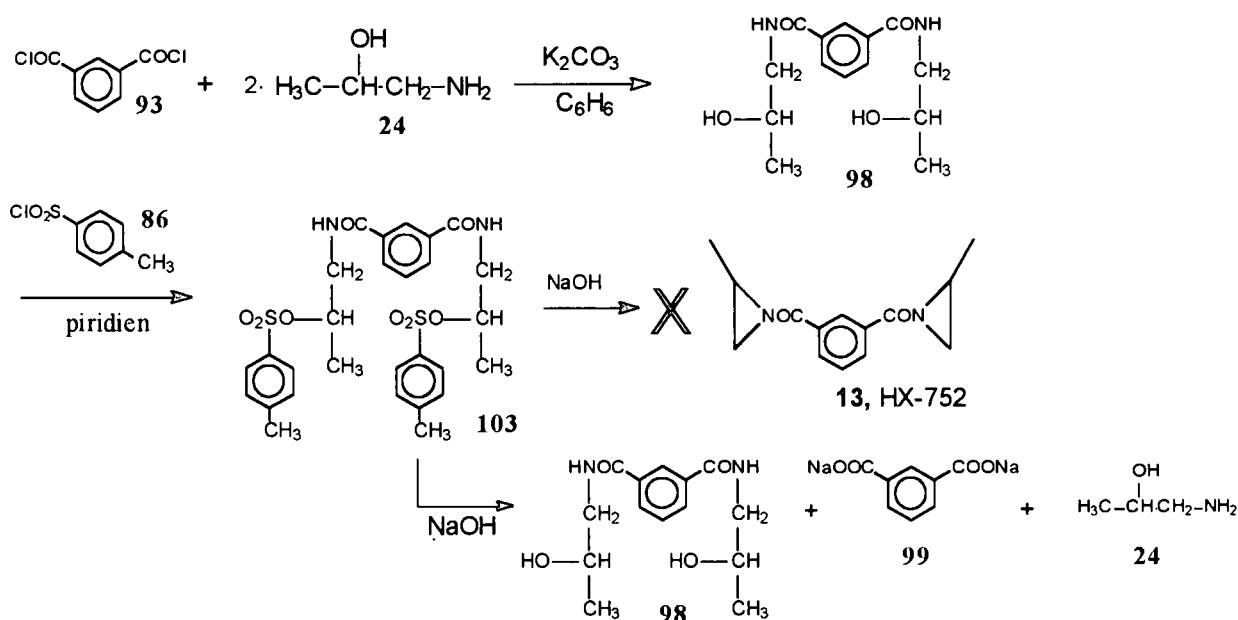


Skema 3.20 Vorming van die sulfonamied, **102**.

Daarom is die amido-alkohol, **98**, eers berei alvorens die alkohol funksionele groep getosileer word om die amido-sulfonaat, **103**, te lewer (skema 3.21). Tosilering kan op twee maniere

-Resultate en bespreking-

bewerkstellig word. Die eerste moontlikheid behels 'n reaksie soos aangedui in teenwoordigheid van piridien. Tweedens kan die reaksie in teenwoordigheid van NaOH uitgevoer word. Beide roetes is gevolg en dit is gevind dat die piridien roete die beste werk om die amido-sulfonaat, **103**, te berei. Dit blyk egter dat wanneer die amido-sulfonaat, **103** met NaOH behandel word, geen HX-752 verkry kan word nie. Al wat gebeur is dat die amido-alkohol, **98**, of gehidroliseerde soute daarvan vorm. Dit blyk dat die nukleofiel wat die tosiel groep verplaas OH^- is en nie die stikstofatoom van die amied groep soos gehoop is nie.



Skema 3.21 Die voorgestelde sintese van HX-752, **13**, via die tosielbeskermde amido-alkohol, **103**, is onsuksesvol.

Die *para*-tolueensulfonatogroep is by verre die beste verlatende groep van almal wat sover bespreek is, maar weereens het newereaksies veroorsaak dat geen HX-752, **13**, verkry kon word nie.

Ons gevolgtrekking is dat nie een van die voorgestelde roetes geskik is vir die sintese van HX-752, **13**, nie. Dit bleik op hierdie stadium dat die enigste uitweg om HX-752, **13**, te berei

-Resultate en bespreking-

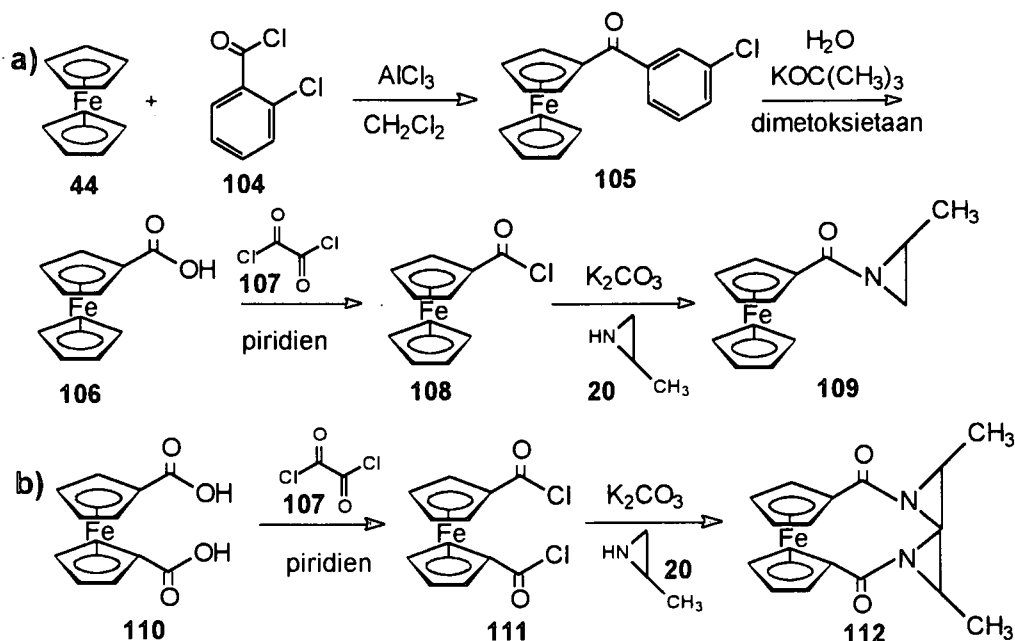
via die sikliese amien, metielasiridien, **20**, is soos beskryf op bladsy 83 en geïllustreer in skema 3.16.

3.6 Sintese en sikliese voltammetrie van ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), **109, en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**.**

Die suksesvolle sintese van die bindmiddel HX-752, **13**, het die vraag laat ontstaan of 'n ferroseen ekwivalent nie van hierdie verbinding gemaak kan word nie. Indien suksesvol, behoort 'n verbinding daargestel te wees wat enersyds 'n goeie bindmiddel as gevolg van die teenwoordigheid van die metielasiridien groepe behoort te wees, maar tergelyketyd ook 'n ideale hoë brandspoed katalisator te wees as gevolg van die teenwoordigheid van die ferroseniel fragment. Die polimeriese aard van die uiteindelik gekuurde bindmiddel sal ook verseker dat die ferrosenielgroep nie kan migreer nie. Gevolglik is ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), **109**, en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**, as teikenverbinding geïdentifiseer. In die naam ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**, dui die α en α' aan dat die substituentte op aparte ferroseniel ringe van die ferroseen fragment voorkom.

-Resultate en bespreking-

3.6.1 Sintese van ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), **109**, en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**.



Skema 3.22 Skematiese voorstelling van die bereiding van a) ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), **109**, en b) ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**.

Die 2-chlorobensoïelferroseen, **105**, en ferroseenkarboksiesuur, **106**, is onderskeidelik in 89% en 74% opbrengs volgens standaard prosedure⁹² berei. Die bereiding van die ferrosenoïelchloried, **108**, het in 72% opbrengs geskied.

Die skrywer bedank T.G. Vosloo vir die verskaffing van ferroseen-1,1'-dikarboksiesuur, **110**. Soortgelyk aan die bereiding van ferrosenoïelchloried, **108**, moet ferroseen-1,1'-dikarbonielchloried, **111**, deurgans onder suurstofvrye en droë kondisies berei word. Oksalielchloried, **107**, is onsuksesvol in die daarstelling van kobaltoseen-1,1'-dikarbonielchloried⁹³, maar **111** is in 93% opbrengs berei⁹⁴. Herkristallisatie van ferrosenoïelchloried, **108** en die ferroseen-1,1'-dikarbonielchloried, **111**, moet toegelaat word

-Resultate en bespreking-

om by temperature laer as 5°C plaas te vind om ontbinding te vertraag. Hoewel **108** en **111**, vinnig in water hidroliseer, is die laaste stap in 'n water/heksaan mengsel uitgevoer. Metielasiridien los op in water terwyl **108** en **111**, in heksaan oplos. Die reaksie vind op die skeidingsvlak tussen die twee oplosmiddels plaas. Die tempo van hidrolise van **108** en **111** is baie laag in vergelyking met die tempo van amiedvorming wat daartoe aanleiding gegee het dat die produkte ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), **109**, en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**, in goeie opbrengs (69% en 78% binne 2 ure) verkry is. Beide hierdie produkte sal in die toekoms aan ballistiese toetse onderwerp word.

3.6.2 Sikliese voltammetrie van ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), 109, en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112.

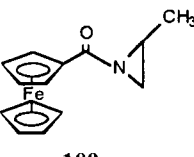
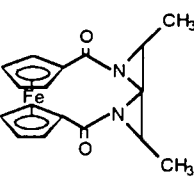
Sikliese voltammetrie is op ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), **109**, en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**, uitgevoer onder kondisies soos in tabel 3.4 (p. 91) uiteengesit. Die mono gesubstitueerde produk, **109**, vertoon kwasi-omkeerbare elektrochemiese gedrag met ΔE waardes tussen 85 en 86 mV vir skandeertempo's 50, 100, 150 en 200 mV/s en gemiddelde $i_{pk}/i_{pa}=0.82$ en $E^0 = 0.302$ mV versus Ag/AgNO₃ (tabel 3.4, p. 91). Volledig omkeerbare elektrochemiese gedrag word onder andere teoreties gekarakteriseer deur $\Delta E = 59$ mV en $i_{pk}/i_{pa}=1$, maar prakties in hierdie studie is waardes kleiner as 80 mV as steeds verteenwoordigend geneem vir elektrochemiese omkeerbare prosesse. Elektrochemiese gedrag word in hierdie studie as kwasi-omkeerbaar beskou wanneer $80 < \Delta E < 100$ mV en onomkeerbaar wanneer $\Delta E > 100$ mV en $i_{pk}/i_{pa} \neq 1$.

Die digesubstitueerde produk, **112**, vertoon omkeerbare elektrochemiese gedrag by laer skandeertempo's ($\Delta E = 75$ mV vir 'n skandeertempo van 50 mV/s) en kwasi-omkeerbare

-Resultate en bespreking-

gedrag vir hoër skandeertempo's ($\Delta E = 90$ mV vir 'n skandeertempo van 250 mV/s). Die gemiddelde formele reduksiepotensiaal is 488 mV *versus* Ag/AgNO₃ en $i_{pk}/i_{pa} = 0.91$. Die formele reduksiepotensiaal van die digesubstitueerde produk, **112**, is 186 mV meer positief as die monogesubstitueerde verbinding en is die direkte gevolg van elektron onttrekkende eienskappe van die karbonielgroepe wat direk aan die ferrosenielfragment gebind is (sien figuur 3.15, p. 92). Vir **112** is daar twee karbonielgroepe direk aan die ferrosenielfragment gebind, by **109** is net een. Gevolglik word daar meer elektrondigtheid uit die Fe-kern van **112** as uit die Fe-kern van **109** onttrek wat direk aanleiding gee tot die meer positiewe formele reduksiepotensiaal van **112** in vergelyking met **109**.

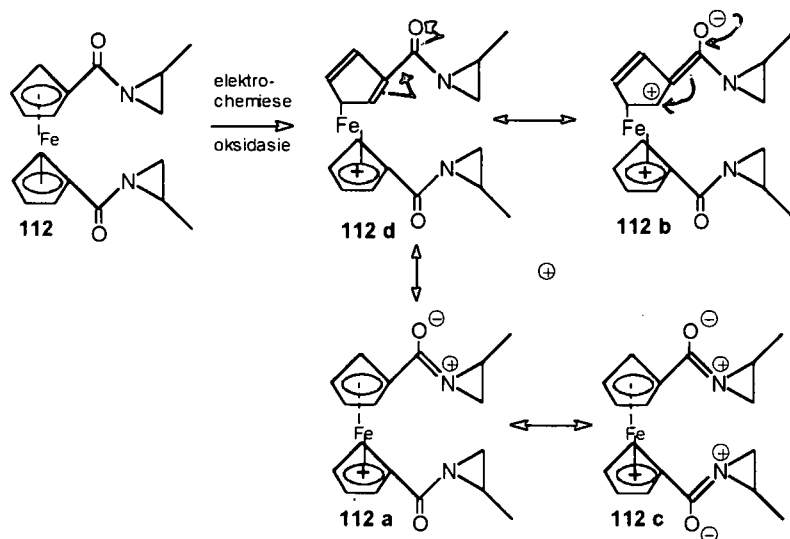
Tabel 3.4 Elektrochemiese data van ferrosenoïel-1-(2-metielasindien), **109**, en ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasindien)], **112**. Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/Ag⁺ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M

Verbinding	v /mVs ⁻¹	E_{pa} /V	E_{pc} /V	ΔE /mV	E^0 /V	i_{pk} / μ A	i_{pa} / μ A	i_{pk}/i_{pa}
 109	50	0.347	0.262	85	0.305	6.26	9.60	0.65
	100	0.344	0.262	82	0.303	10.66	13.02	0.82
	150	0.344	0.262	82	0.303	13.33	15.69	0.85
	200	0.341	0.258	83	0.300	15.57	17.84	0.87
	250	0.343	0.257	86	0.300	17.56	19.83	0.89
			Gem.		0.302			0.82
 112	50	0.525	0.450	75	0.488	4.67	5.48	0.85
	100	0.526	0.449	77	0.488	6.73	7.57	0.89
	150	0.529	0.447	82	0.488	8.21	8.96	0.92
	200	0.530	0.445	85	0.488	9.64	10.24	0.94
	250	0.533	0.443	90	0.488	10.36	11.46	0.93
			Gem.		0.488			0.91

Daar is verwag dat die ferrisenium radikaal kation wat vorm tydens die oksiderende anodiese skandering, chemies vernietig sal word deur die amiedgroep van **109** en **112**. Dit is nie waargeneem nie. Dit is waarskynlik die gevolg van konjugasie soos in figuur 3.14, p. 92 aangedui. Kanoniese vorms soos **112a-112c** verlaag die energie inhoud van **112d** (dit wil sê

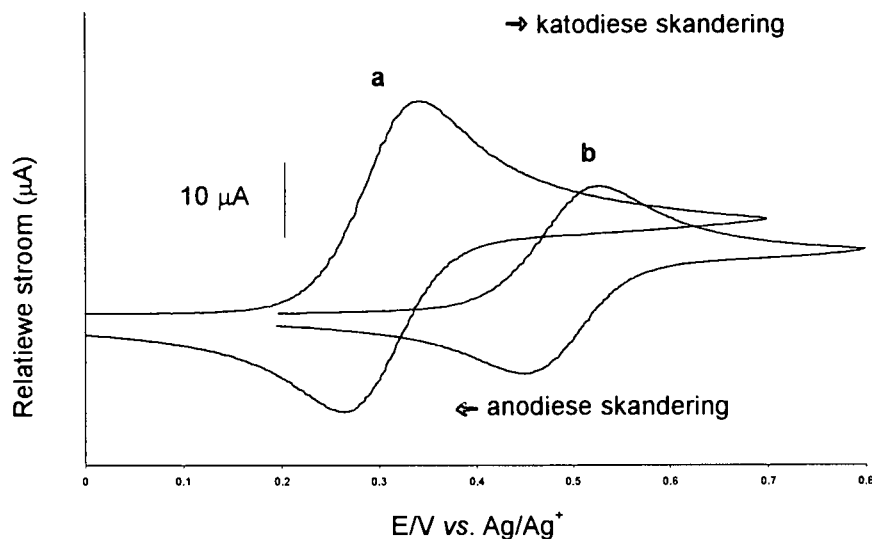
-Resultate en bespreking-

dit stabiliseer **112d**) waarskynlik genoegsaam dat **112d** oor 'n lang genoegsame bestaansreg beskik om weer elektrochemies gereduseer te word tydens die anodiese skandering soos in figuur 3.15 aangedui. Verbinding **112d** verteenwoordig die geoksideerde vorm van **112** wat tydens die voorwaartse katodiese skandering by die elektrode elektrochemies geskep word. Hierdie potensiële konjugasie kan gevisualiseer word soos in figuur 3.14, p.92, aangedui.



Figuur 3.14 Gepostileerde kanoniese vorms van die ferrosenium radikaal kation van **112** nadat dit elektrochemies geoksideer is. Die positiewe lading wat in die onderste ring aangedui word, is elektrochemies op die elektrode geskep. Die tweede positiewe lading wat op **112 b** aangedui is, is die gevolg van konjugasie tussen die ferroseniel ring en die karbonielgroep. Vir duidelikheid is slegs een kanoniese vorm van hierdie konjugasie aangedui, maar in werklikheid is dit 'n reeks van kanoniese vorms wat effektief soos in **112** aangedui kan word. Die kanoniese vorm **112 a** demonstreer ook die konjugasie tussen die stikstof en karboniel fragmente van amiedgroep.

-Resultate en bespreking-



Figuur 3.15 Sikliese voltammogramme van a) ferrosenoïel-1-(2-metielasindien), **109** en b) ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasindien)], **112**. Skandeertempo 100 mV/s. Analiet: 0.002M ; Hulpelektrode: Pt; Werkselektrode: Pt; Oplosmiddel: Asetonitriël; Hulpelektroliet: 0.1M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat; Verwysingsisteem: Ag/Ag⁺ 0.01 M en tetrabutielammonium heksafluorofosfaat 0.1M. Die waargenome anodiese seine is waarskynlik te danke aan kanoniese vorms (soos aangedui in figuur 3.14) wat die geoksideerde ferrisenium spesie **112d** genoegsaam stabiliseer ten einde 'n reduksiesein waar te neem.

3.7 Sintese en elektrochemiese evaluering van 'n verskeidenheid ferroseen-karboniel derivate

Ten slotte is in hierdie studie 'n poging aangewend om 'n verband tussen groepselektronegatiwiteit, χ_R , van die R-groepe in FcCOR en die formele reduksiepotensiaal van die ferroseniëlgroep daar te stel. Sekondêre verbande tussen KMR data en χ_R asook tussen die infrarooi karboniëlstrekkingsfrekwensie en χ_R is ook bepaal. Gevolglik is 'n reeks verbindings van die vorm FcCOR berei en aan spektroskopiese en elektrochemiese toetse onderwerp (skema 3.23, p. 94).

3.7.1 Sintese (Skema 3.23)

Die sintese van asetielferroseen, **51**, (p. 49) en ferrosenoïelchloried, **108**, (p. 89) is reeds bespreek. Ferroseenaldehyd, **113**, is volgens standaard prosedure⁹⁵ in 69% opbrengs berei. Die standaard veresteringsreaksie⁹⁶ om ferroseniëlmetanoaat, **114**, in 96% opbrengs te gee vind oor 4 uur in reaksie met swawelsuur en oormaat metanol plaas. Beide die sinteses van

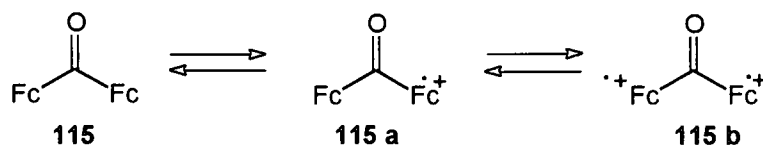
-Resultate en bespreking-

bensoïelferroseen, **118**, en diferrosenielketoon, **115**, geskied deur Friedel-Craft⁶¹ asilering met AlCl_3 en bensoïelchloried en ferrosenoïelchloried onderskeidelik. Bensoïelferroseen, **118**, is in 96% opbrengs berei, terwyl diferrosenielketoon, **115**, in 55% opbrengs verkry is. 'n Kwantitatiewe omskakeling van ferrosenoïelchloried na ferroseenamied, **116**, is verkry deur ammoniak gas deur 'n droë hekseenoplossing van ferrosenoïelchloried te borrel. Ferrosenoïelasied, **117**, is in 70% opbrengs⁹⁷ verkry deur ferrosenoïelchloried opgelos in asetoon by 'n waterige oplossing van natriumasied te voeg en toe te laat om te reageer oor 1 uur in 'n ysbad en 2 uur by kamertemperatuur.

Trifluoroasetilering in die teenwoordigheid van 80% H_3PO_4 in trifluoroasynsuuranhidried soortgelyk aan die sintese van asetielferroseen het gefaal waarskynlik as gevolg van die labiliteit van trifluoroasynsuuranhidried ten opsigte van H_2O (afkomstig van die 80% H_3PO_4). Trifluoroasetilering met BF_3 eterkompleks was ook onsuksesvol. Trifluoroasetilering in ten opsigte van AlCl_3 in dichlorometaan het oornag by kamertemperatuur 40% kru trifluoroasetielferroseen, **119**, gelewer wat baie onstabiel was. Herkristallasie uit hekseen het grootliks tot ontbinding aanleiding gegee. Kolomkromatografie op silika (met hekseen:eter 3:1) het uiteindelik tot slegs 20% herwinning van suiwer **119** gelei.

-Resultate en bespreking-

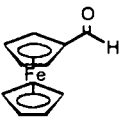
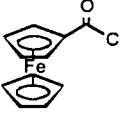
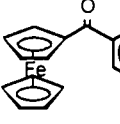
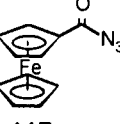
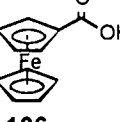
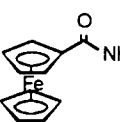
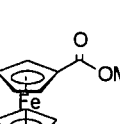
Dit is insiggewend om die resultate van diferrosenielketoon, **115**, uit te lig. Twee formele reduksiepotensiale is waargeneem, een by 0.263 V, die ander by 0.444 V *versus* Ag/AgNO₃. Die eerste formele reduksiepotensiaal verteenwoordig die oksidasie van die eerste ferrosenielgroep om 'n nuwe intermediêre spesie, die ferrosenoïelferrisenium radikaal kationiese spesie, te skep. Die nuutgevormde ferriseniumgroep is egter hoogs elektrononttrekkend wat ten gevolg het dat die tweede ferroseniel groep by 'n baie meer positiewe potensiaal as die eerste geoksideer word. Die volledige oksidasie van **115** vind dus in twee stappe plaas en kan as volg voorgestel word:



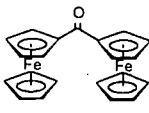
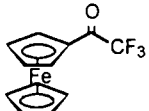
met Fc = ferroseniel, Fc^{•+} = ferrisenium radikaal kation. Tegnies is die aangeduide tweede formele reduksiepotensiaal van **115** (dit wil sê piek 2 in tabel 3.5) dus eintlik die formele reduksiepotensiaal van **115 a**

-Resultate en bespreking-

Tabel 3.5 Elektrochemiese data van enkele ferroseenkarboniel derivate. Analiet konsentrasie: 2mM, Hulpelektrode: Pt, Werkselektrode: Pt, Oplosmiddel: asetonitriël, Hulpelektroliet: 0.1 M tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat, verwysingssisteem: Ag/AgNO₃ (0.01 M) en tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat (0.1M).

Verbinding	ν /mVs ⁻¹	E_{pa} /V	E_{pk} /V	ΔE /mV	E^0 /V	i_{pk} /μA	i_{pa} /μA	i_{pk}/i_{pa}
 113	50	0.403	0.325	78	0.364	10.23	12.51	0.82
	100	0.405	0.325	80	0.365	13.94	16.86	0.83
	150	0.407	0.326	81	0.367	17.46	20.31	0.86
	200	0.410	0.323	87	0.367	20.31	22.88	0.89
	250	0.411	0.326	85	0.369	23.76	21.38	0.90
			Gem.		0.366			0.86
 51	50	0.368	0.291	77	0.330	10.12	12.13	0.84
	100	0.373	0.290	83	0.332	14.03	16.62	0.85
	150	0.375	0.289	86	0.332	17.30	19.78	0.87
	200	0.375	0.286	89	0.331	20.43	22.59	0.90
	250	0.377	0.286	91	0.332	23.38	25.18	0.93
			Gem.		0.331			0.89
 118	50	0.373	0.286	87	0.330	9.35	12.26	0.77
	100	0.377	0.288	89	0.333	13.87	16.71	0.83
	150	0.378	0.289	89	0.333	17.23	20.00	0.86
	200	0.380	0.289	91	0.335	19.81	22.65	0.87
	250	0.381	0.289	92	0.335	23.46	26.67	0.88
			Gem.		0.333			0.84
 117	50	0.425	0.349	76	0.387	9.89	11.47	0.86
	100	0.427	0.349	78	0.388	13.49	15.65	0.86
	150	0.427	0.347	80	0.387	16.69	18.71	0.89
	200	0.429	0.343	86	0.386	19.42	21.22	0.92
	250	0.434	0.343	91	0.388	21.76	23.74	0.92
			Gem.		0.387			0.89
 106	50	0.357	0.284	73	0.316	11.09	12.83	0.86
	100	0.359	0.280	79	0.320	16.04	17.87	0.90
	150	0.363	0.277	86	0.320	19.57	21.57	0.91
	200	0.364	0.275	89	0.320	22.65	24.35	0.93
	250	0.367	0.275	92	0.321	25.43	27.39	0.93
			Gem.		0.319			0.91
 116	50	0.295	0.223	72	0.259	12.67	14.39	0.88
	100	0.301	0.223	78	0.262	17.74	19.55	0.91
	150	0.303	0.220	83	0.262	21.67	23.67	0.92
	200	0.303	0.217	86	0.260	20.54	22.17	0.93
	250	0.308	0.216	92	0.262	28.42	30.50	0.93
			Gem.		0.261			0.91
 114	50	0.364	0.290	74	0.327	7.56	9.20	0.82
	100	0.367	0.288	79	0.328	11.05	12.52	0.88
	150	0.369	0.286	83	0.328	13.66	14.97	0.91
	200	0.370	0.284	86	0.327	16.19	17.10	0.95
	250	0.372	0.282	90	0.327	17.95	17.95	1.04
			Gem.		0.327			0.92

-Resultate en bespreking-

Verbinding	ν /mVs ⁻¹	E_{pa} V	E_{pk} V	ΔE /mV	E^0 V	i_{pk} /μA	i_{pa} /μA	i_{pk}/i_{pa}
 115	Piek 1:							
	50	0.297	0.229	68	0.263	3.71	6.58	0.56
	100	0.299	0.228	71	0.264	5.23	8.91	0.59
	150	0.300	0.226	74	0.263	6.58	10.80	0.61
	200	0.302	0.224	78	0.263	7.73	12.36	0.63
	250	0.304	0.222	82	0.263	8.76	13.76	0.64
			Gem.		0.263			0.61
	Piek 2:							
	50	0.482	0.405	77	0.444	3.68	5.18	0.71
	100	0.481	0.404	77	0.443	5.52	7.16	0.77
	150	0.485	0.403	82	0.444	6.24	8.97	0.70
	200	0.487	0.400	87	0.444	6.61	10.50	0.63
	250	0.491	0.399	92	0.445	7.28	11.65	0.62
			Gem.		0.444			0.69
 119	50	0.544	0.468	76	0.506	9.52	10.52	0.90
	100	0.545	0.470	75	0.508	13.32	14.60	0.91
	150	0.550	0.468	82	0.509	16.42	17.47	0.94
	200	0.551	0.465	86	0.508	19.22	19.99	0.96
	250	0.551	0.464	87	0.508	21.32	22.58	0.94
			Gem.		0.508			0.93

Aangesien die waarde van die formele reduksiepotensiaal van 'n ferrosenielfragment direk verband hou met die elektron onttrekkende eienskappe van die substituent op die ferroseniel groep, kan die opgesomde resultate in tabel 3.5 gebruik word om die substituent op die ferrosenielgroep aan die genoemde verbindings in volgorde van toenemende elektron onttrekkende eienskappe te rangskik. Deur die formele reduksiepotensiale van die verbindings in tabel 3.5 van hoog na laag te rangskik is die volgende kwalitatiewe orde van elektron onttrekkende eienskappe van die aangeduide R-groepe vasgestel (formele reduksiepotensiale in mV *versus* Ag/Ag⁺ van die verbinding FcCOR is in hakies aangedui)

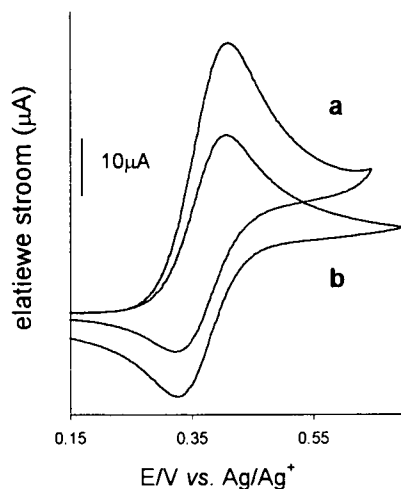
mees elektrononttrekkend: CF₃(0.508)>Fc⁺(0.444)>N₃⁻(0.387)>H(0.366)>C₆H₅(0.333)>CH₃(0.331)>OMe(0.327)>OH(0.319)>Fc(0.263)~NH₂(0.261): mins elektrononttrekkend

-Resultate en bespreking-

Bostaande resultate is nie in volkome ooreenstemming met gepubliseerde resultate nie. Veral die posisies van die NH_2 en H substituenten is in kontras met gerapporteerde groepelektronegatiwiteite^{98,99}. Dit is ook in hierdie studie waargeneem dat ferrosenoïelverbindings van die vorm FcCOR geneig is om platinum werkselektrodes te vergiftig. In figuur 3.16 (p. 99), voltammogram a, is 'n CV van FcCOH wat verkry is op 'n Pt-elektrode wat slegs met alumina pasta ($0.05\mu\text{m}$) gepoleer is. Vir hierdie voltammogram is $\Delta E = 87\text{ mV}$ vir skandeertempo 100 mV/s en $i_{\text{pk}}/i_{\text{pa}} = 0.46$. Nadat dieselfde elektrode egter elektrochemies skoongemaak is deur potensiale van $+2$ en -2 V alternerend vir 30 sekondes oor 2 minute in koningswater op die elektrode aan te wend en daarna gepoleer is, is voltammogram b verkry. Voltammogram b word gekarakteriseer deur $\Delta E = 80\text{ mV}$ vir skandeertempo 100 mV/s en $i_{\text{pk}}/i_{\text{pa}} = 0.83$ wat heelwat meer in ooreenstemming met elektrochemies omkeerbare gedrag is. Die effek van 'n vuil elektrode was nog meer waarneembaar in die geval van ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**. Voltammogram c is verkry vanaf 'n elektrode wat slegs gepoleer was terwyl d verkry is nadat die elektrode weereens soos pas beskryf skoon gemaak is. Die $i_{\text{pk}}/i_{\text{pa}}$ verhoudings het verbeter van 0.14 na 0.91 terwyl ΔE en $E^{0'}$ verander het van 66 mV en 469 mV onderskeidelik (vuil elektrode) tot 77 mV en 488 mV onderskeidelik.

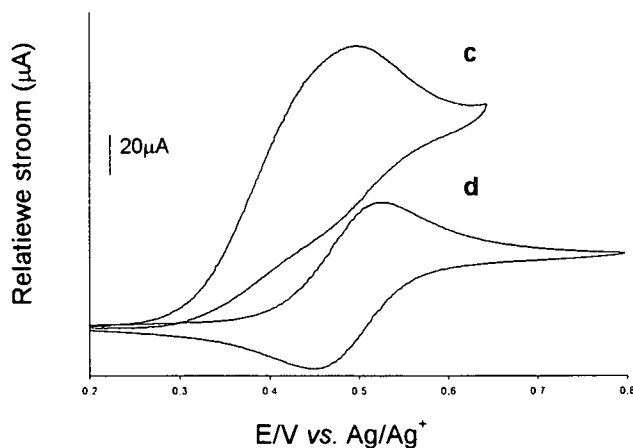
-Resultate en bespreking-

Vir a:
 $E^0 = 369 \text{ mV}$
 $\Delta E = 87 \text{ mV}$
 $i_{pk}/i_{pa} = 0.46$



Vir b:
 $E^0 = 366$
 $\Delta E = 80$
 $i_{pk}/i_{pa} = 0.83$

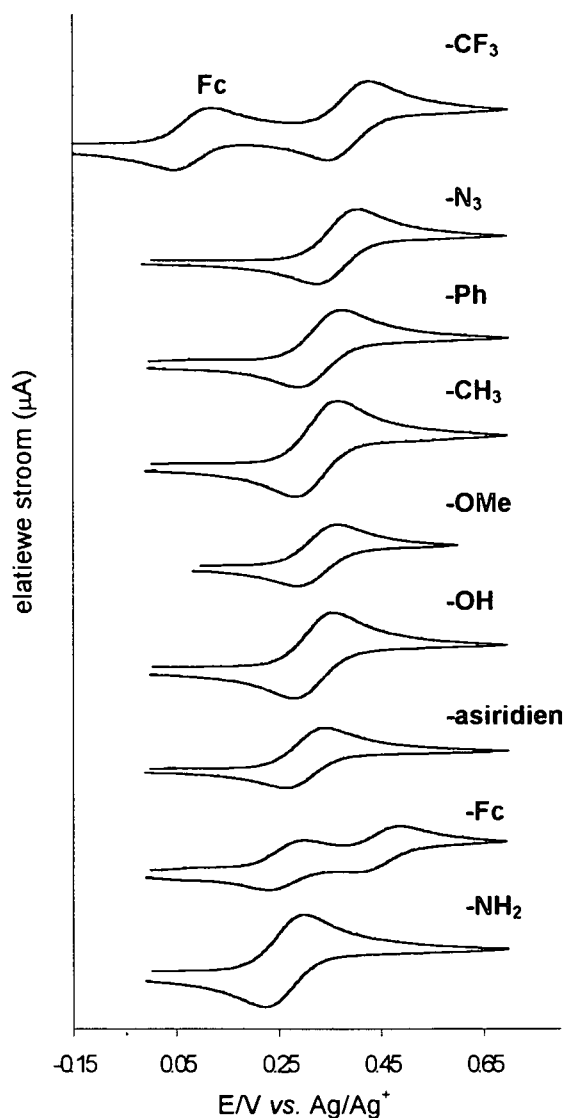
Vir c:
 $E^0 = 469 \text{ mV}$
 $\Delta E = 66 \text{ mV}$
 $i_{pk}/i_{pa} = 0.14$



Vir d:
 $E^0 = 488 \text{ mV}$
 $\Delta E = 77 \text{ mV}$
 $i_{pk}/i_{pa} = 0.91$

Figuur 3.16 Effek van 'n vergiftigde Pt-werkselektrode op die sikliese voltammetrie van ferroseenaldehid, **113** en ferroseen- α, α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], **112**. Sikliese voltammogramme met a) en c) vergiftigde werkselektrode en b) en d) elektrolities skoongemaakte werkselektrode. Analiet konsentrasie: 2mM, Hulpelektrode: Pt, Werkselektrode: Pt, Oplosmiddel: asetonitriël, Hulpelektroliet: 0.1 M tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat, verwysingssisteem: Ag/AgNO₃ (0.01 M) en tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat (0.1M). Skandeertempo 100 mV/s vir a en b en 50 mV/s vir c en d.

-Resultate en bespreking-



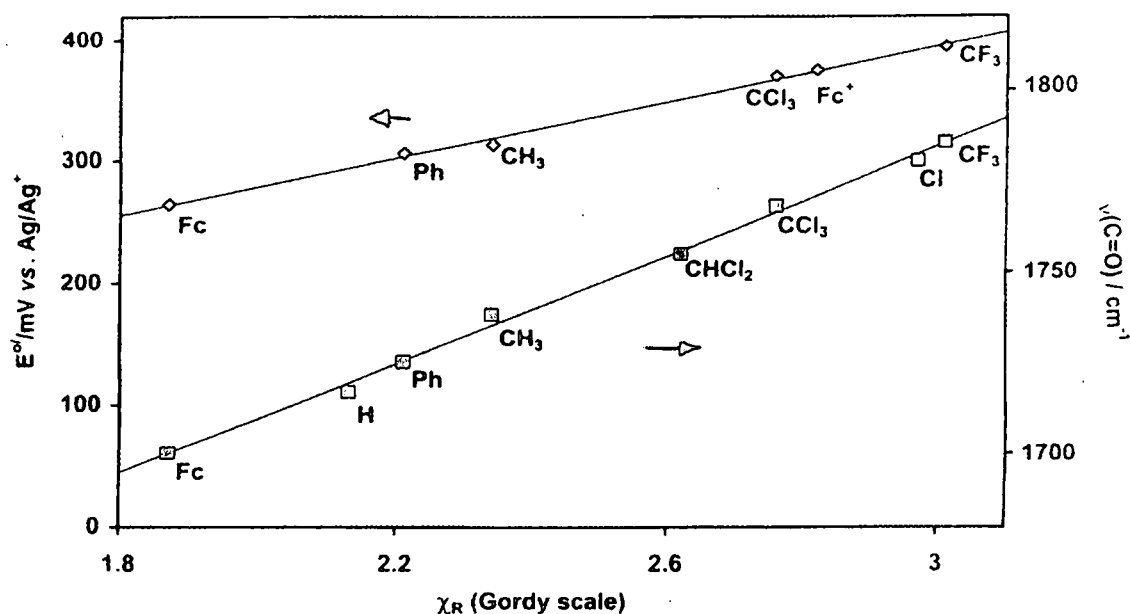
Figuur 3.17 Sikliese voltammogramme van 'n verskeidenheid ferroseenkarboniel derivate van die vorm FcCOR , met R-groepe soos aangedui, relatief tot ferroseen as interne verwysing. Analiet konsentrasie: 2mM, Hulpelektrode: Pt, Werkselektrode: Pt, Oplosmiddel: asetonitriël, Hulpelektroliet: 0.1 M tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat, verwysingssisteem: Ag/AgNO_3 (0.01 M) en tetrabutiel ammoniumheksafluorofosfaat (0.1M). Skandeertempo 100 mV/s.

3.7.3 Verwantskap tussen groepselektronegatiwiteit, ferroseniel formele reduksiepotensiale, infrarooi karbonielstrekkingsfrekwensies en die ^1H KMR seinposisie van die ferrosenielfragment van ferroseen bevattende ketone

In twee onlangse studies is verskeie verbande tussen groepselektronegatiwiteit, χ_R , aan die een kant en formele reduksiepotensiale van ferroseenbevattende β -diketone⁹⁸, pK_a 's van dieselfde β -diketone⁷⁸ en karbonielstrekkingsfrekwensies van metielesters gevind. Die β -

-Resultate en bespreking-

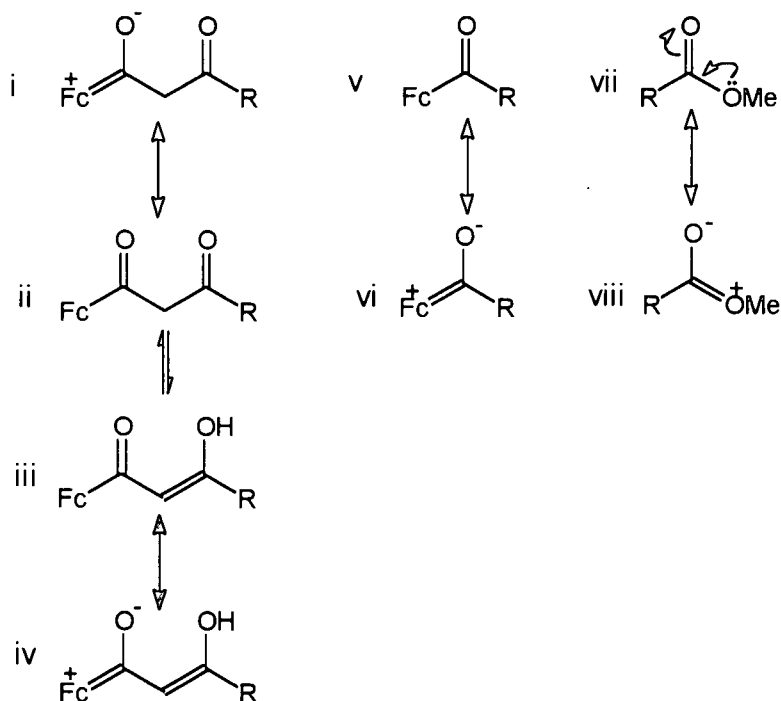
diketone wat gebruik was is van die vorm $\text{Fc-CO-CH}_2\text{-CO-R}$ en die esters van die vorm R-COOMe , met $\text{R} = \text{Fc}$ (ferroseniel), H , Ph (feniel), metiel, CH_2Cl , CCl_3 , Cl en CF_3 .



Figuur 3.18 Verbanne tussen formele reduksiepotensiale, karbonielstrekingsfrekwensies en groepselektronegatiwiteit (volgens die Gordy skaal) van β -diketone van die vorm $\text{Fc-CO-CH}_2\text{-CO-R}^{98}$ (♦) En metielesters van die vorm RCOOMe (■)

Onafhanklik van die verskillende meettegnieke, is deurgans dieselfde groepselektronegatiwiteit vir elke R-groep gevind. In hierdie studie is die reeks ferroseenbevattende ketone van tabel 3.5 (p. 96) gebruik om te bepaal of 'n ketoon reeks van ketoon verbindings ook gebruik kan word om groep elektronegatiwiteite te bepaal. Die strukturele ooreenkomste en verskille van β -diketone, mono-ketone en esters word onderstaande uitgelig (figuur 3.19, p. 102).

-Resultate en bespreking-



Figuur 3.19 Isomeer **iii** is die oorheersende enol vorm van die ferroseenbevattende β -diketoon **ii**. **i**, **iv**, **vi** en **viii**, is kanoniese vorms van die β -diketoon **ii**, die enol **iii**, die mono-ketoon **v** en die metielester **vii** onderskeidelik. Fc = ferroseniel, Fc^+ = ferrisenium, R = H, CH_3 , Cl, Ph, Fc, OH, Ome, NH_2 .

Spektroskopiese studies het getoon dat die β -diketoon **ii** oorwegend slegs oor een enol isomeer, **iii**, beskik, terwyl die kanoniese vorms **i** en **iv** aan die hand van kristallografiese data gepostuleer is⁷⁸. Dit is belangrik om uit te wys dat by die keto-enol sisteem **ii** en **iii**, die R-groep eerstens deur die pseudo aromatiese β -diketoon skelet van die ferroseniel groep geskei is. By die mono-ketoon, **v**, hierteenoor, kompeteer die R-substituent en die ferroseniel groep direk met dieselfde karbonielgroep om kanoniese vorms te skep. By die metielester staan die R-groep weereens tot 'n groot mate "gekantlyn" langs die normale ester konjugasies, soortgelyk aan wat die geval is by die pseudo-aromatiese β -diketoon skelet. Resultate wat in hierdie studie gevind is, dui daarop dat hierdie konjugasie verskille bepalend is in die gebruik van klasse van verbindings om groepselektro-negatiwiteit te bepaal.

-Resultate en bespreking-

Elektronegatiwiteit kan beskryf word as die mate waartoe elektrondigtheid deur 'n atoom in 'n binding aangetrek word. Wanneer van groep-elektronegatiwiteit gepraat word, moet onderskei word tussen absolute (of werklike) en skynbare (of effektief waargenome) groep-elektronegatiwiteit¹⁰⁰. 'n Opsomming van ferrosenielfragment formele reduksiepotensiale, karboniel infrarooi strekkingsfrekwensies (in cm^{-1}) en KMR verskuiwings (in dpm) vir die ferrosenielfragment van 'n reeks van verbindings van die vorm FcCOR is in tabel 3.6 saamgevat.

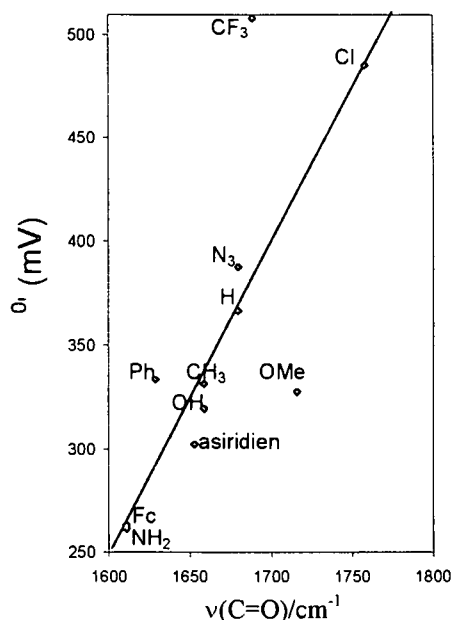
Tabel 3.6 Karbonielfrekwensie en KMR data van'n verskeidenheid ferroseenkarboniel derivate van die vorm Fc-CO-R .

			KMR van die ferrosenielfragment in δ eenhede (dpm)		
R-groep	E^0/V	$\nu(\text{C=O})/\text{cm}^{-1}$	$2\text{H};\text{C}_5\text{H}_4$	$2\text{H};\text{C}_5\text{H}_4$	$5\text{H};\text{C}_5\text{H}_4$
CF_3	508	1689	4.99	4.78	4.32
$\text{Cl}^\cdot$	485	1758	4.94	4.66	4.36
OMe	327	1716	4.82	4.42	4.23
H	366	1680	4.82	4.62	4.29
Asied	387	1680	4.84	4.53	4.29
CH_3	331	1659	4.79	4.51	4.22
OH	319	1659	4.89	4.49	4.28
Asiridien	302	1653	4.83	4.46	4.25
Ph	333	1629	4.92	4.61	4.22
Fc	263	1611	5.02	4.54	4.21
NH_2	261	1611	4.69	4.41	4.25
Fc^+	444	-	-	-	-

*Die skryfster bedank M.D. Maree vir inligting verskaf vir FcCOCl .

Die verwantskap tussen E^0 van die ferrosenielfragment en die infrarooi strekkingfrekwensie van die verbindings FcCOR word in figuur 3.20 (p. 104) uitgewys. Dit is duidelik dat die verband nie naastenby so goed is as wat die geval was by die β -diketone ($\text{FcCOCH}_2\text{COR}$) en ester (FcCOOMe) $\nu(\text{C=O})$ nie.

-Resultate en bespreking-



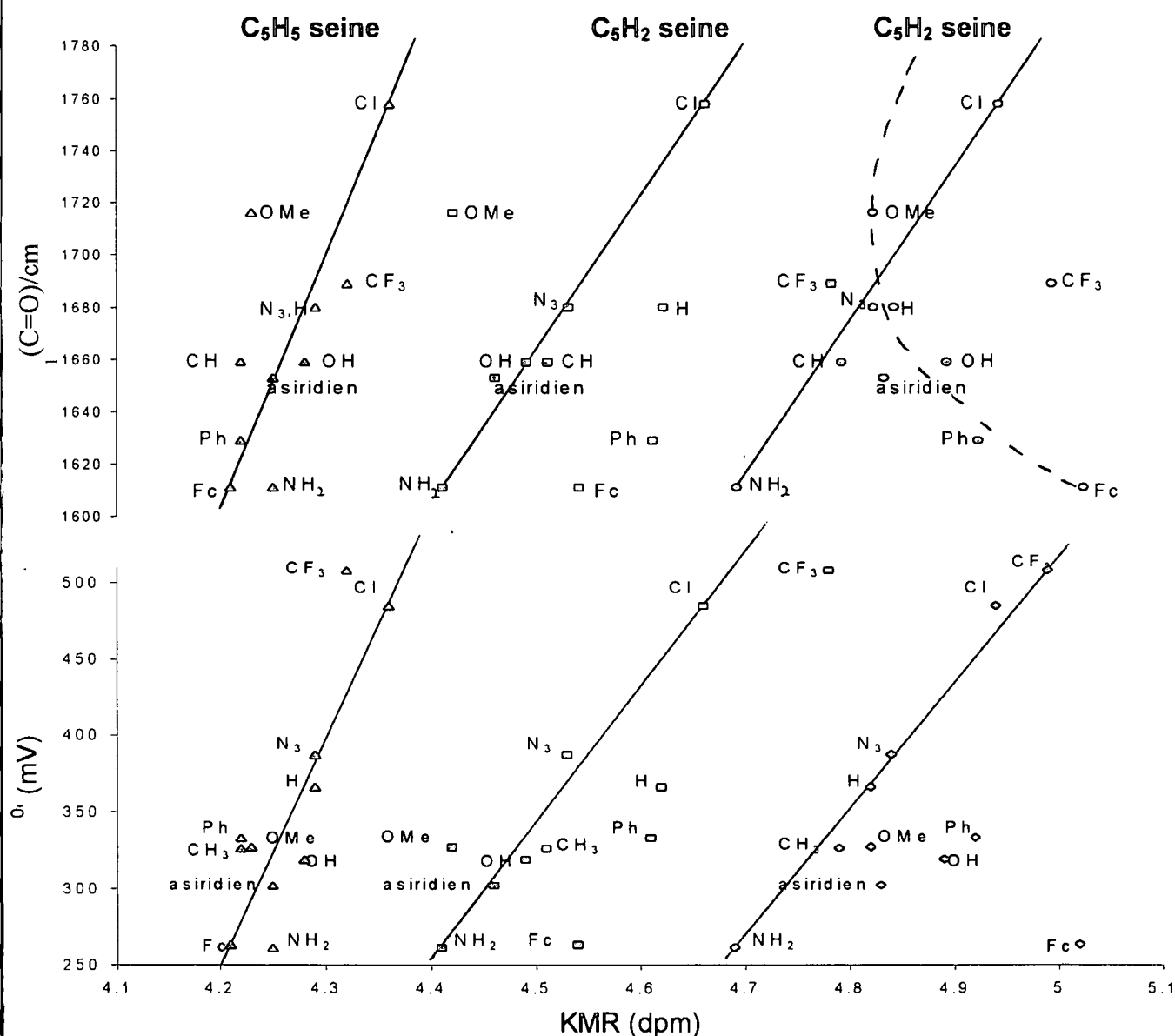
Figuur 3.20 Reglynige verband tussen redokspotensiaal en karbonielstrekkingsfrekwensie.

In besonder wyk $R = \text{CF}_3$, Ph , OMe , asiridien en in 'n mindere mate asied en OH , af vanaf die $E^\circ/\nu(\text{C=O})$ verband vir die ketone FcCOR . Ook is daar nie 'n eenvoudige verwantskap waargeneem tussen $\nu(\text{C=O})$ en die drie stelling ferroseniel proton seine van die verbindings FcCOR (figuur 3.21, p. 105) nie.

Die C_5H_5 ^1H KMR sein van die FcCOR verbindings lê almal in die gebied $\delta = 4.2\text{--}4.3$ dpm. Gevolglik is hierdie ^1H KMR seine 'n baie ongevoelige meetinstrument om die invloed van R op die posisie van hierdie sein te kwantifiseer. Ten spyte hiervan lê CF_3 en die amien, NH_2 , R -groepe dramatiese vêr van die voorgestelde reglynige tendens. Vir die C_5H_2 seine in die gebied $\delta = 4.4\text{--}4.6$ is nog meer R -groepe vêr verwyder van die voorgestelde reglynige tendens. Die R -groepe Fc , Ph , H en OMe is dramaties verskuif vanaf die tendens wat die ander R -groepe toon. Die mees substituent gevoelige C_5H_2 van die FcCOR verbindings sein lê in die gebied $\delta = 4.7\text{--}5.0$. Alhoewel die R -groepe NH_2 , CH_3 , H en Cl benaderd 'n reglynige lyn impliseer, toon die kromme (aangedui met 'n stippellyn in figuur 3.21, p. 105) 'n totaal

-Resultate en bespreking-

onverwagte tendens. Klaarblyklik is die ^1H KMR seine van die ferrosenielgroep van die verbindings FcCOR nie slegs 'n eenvoudige funksie van elektron onttrekkende eienskappe van die substituent nie. Ruimtelike ontskerming, konjugasie en selfs aggregasie met mekaar en met die oplosmiddel, om maar net 'n paar te noem, is almal faktore wat die verwagte lineêre verwantskappe tussen die elektrononttrekkende vermoë van die substituent R en die spektroskopiese en elektrochemiese data (figuur 3.21, p. 105) nietig maak.



Figuur 3.21 Verband tussen die karbonielstrekingsfrekwensie sowel as die formele reduksiepotensiaal, E° , en die KMR proton seine van die gesubstitueerde sowel as die ongesubstitueerde ferroseenringe.

-Resultate en bespreking-

Die verband tussen E^0 en ^1H KMR seine van die ferrosenielgroepe van FcCOR toon by benadering soortgelyke afwykings. Al wat regtig verskil is die posisie van die C_5H_2 sein vir FcCOR , met $\text{R}=\text{CF}_3$, N_3 , H in die 4.70-5.00 dpm ^1H KMR gebied. Hier val die metoksie derivaat meer op die tendens wat deur die NH_2 , CH_3 , H , N_3 en Cl R-groepe voorspel word. Weereens lê die Fc , Ph , ^-OH en asiridien derivate dramaties van die aangeduide tendens af.

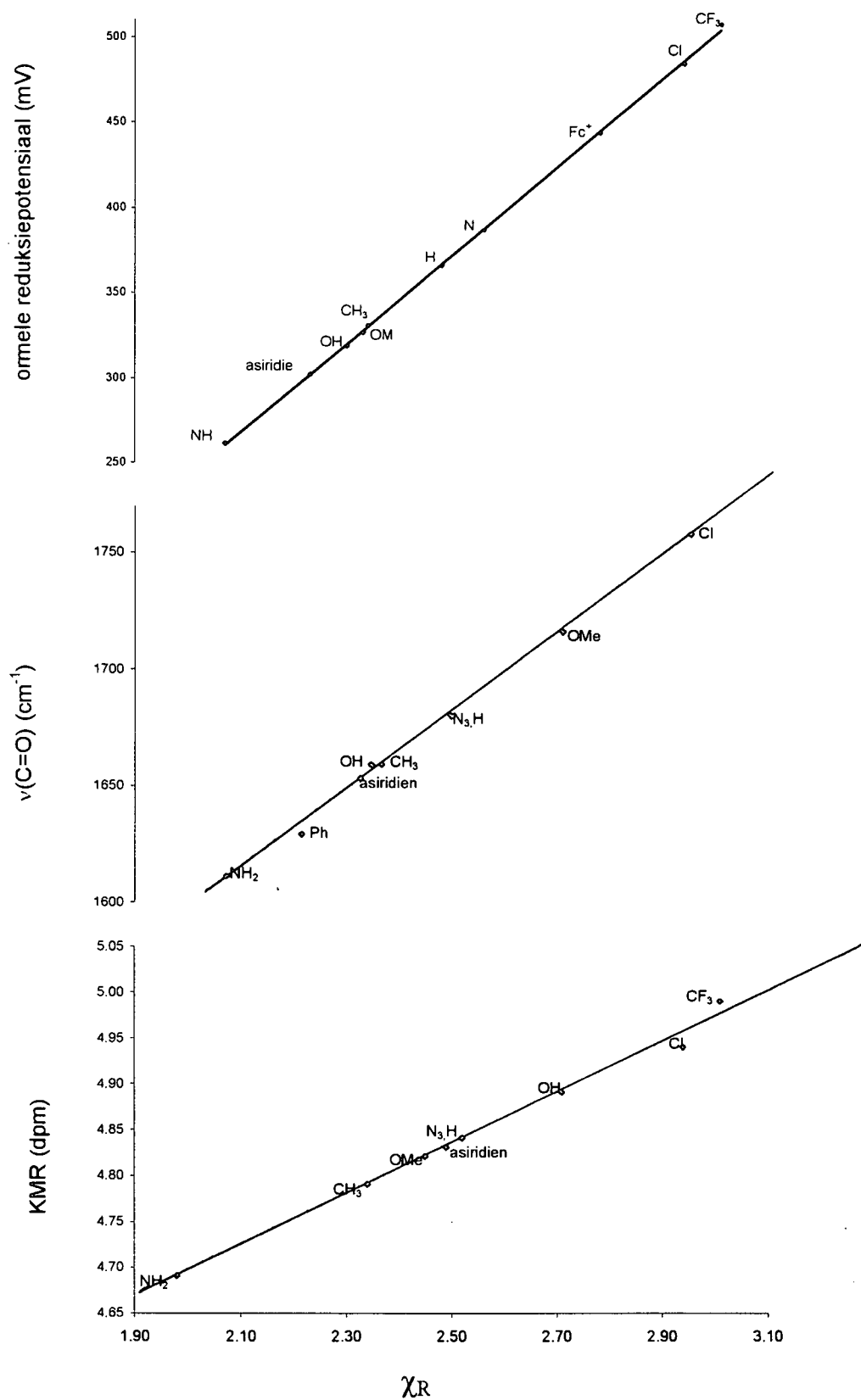
'n Posing is aangewend om E^0 , $\nu(\text{C}=\text{O})$ en ^1H KMR data (in die 4.70-5.00 dpm gebied) van die verbindings FcCOR te gebruik ten einde die groepselektronegatiwiteit van die R groepe daar te stel. As bekende groepeerlektronegatiwiteit (op die Gordy skaal) is geneem $\chi_{\text{Fc}}=1.87$, $\chi_{\text{Ph}}=2.21$, $\chi_{\text{CF}_3}=3.01$, $\chi_{\text{CH}_3}=2.34$, en $\chi_{\text{Cl}}=2.94$. $\chi_{\text{Cl}}=2.94$ is volgens literatuurverwysing⁹⁹ 2.97, maar deur ekstrapolasie in verwysing 98 is $\chi_{\text{Cl}}=2.94$ bepaal en aanvaar. Resultate is opgesom in tabel 3.7 en figuur 3.22 (p.106)

Tabel 3.7 Bepaling van groepselektronegatiwiteit, χ_{R} , met behulp van KMR (dpm), $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1}) en formele reduksiepotensiale

R-groep	χ_{R}		
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	KMR	E^0
OMe	2.70	2.47	2.33
H	2.49	2.45	2.48
N_3	2.49	2.55	2.56
OH	2.36	2.71	2.30
Asiridien	2.32	2.49	2.23
NH_2	2.07	1.98	2.07
Fc^+	---	---	2.76

Dit is opmerklik dat die resultate vir $\text{R} = \text{OH}$ en ook asiridien in FcCOR wisselvallig is. Hierteenoor is die groepselektronegatiwiteit van $\text{R} = \text{H}$, N_3 en NH_2 redelik konstant en onafhanklik van die meettegniek. Selfs vir $\text{R}=\text{OMe}$ bleik die waargenome χ_{OMe} verkry vanaf

-Resultate en bespreking-



Figuur 3.22 Grafieke van formale reduksiepotensiaal, infrarooi karbonielstrekkingsfrekwensies en KMR seine versus groepeerlektronegatiwiteit, χ_R . Verwysingsgroepeerlektronegatiwiteit is omring.

-Resultate en bespreking-

elektrochemiese en KMR metings redelik ooreenstemmend te wees. Slegs die infrarooi verkreeë resultaat vir $R = \text{OMe}$ val duidelik nie binne die eksperimentele grense van foute nie.

Dit is ook vir die skryfster aangenaam om uit te wys dat die groepelektronegatiwiteit van $R = \text{Fc}^+$ ($\chi_{\text{Fc}^+} = 2.76$) baie goed ooreenstem met dit verkry vanaf elektrochemiese metings van die β -diketoon diferrosenoïel metaan ($\chi = 2.82$)⁹⁷. Omdat die 5 verwysingspunte in al drie onderstaande grafieke (figuur 3.22) die beste inpas op die reglynige verwantskap tussen E^0 en χ_R is die gevolgtrekking gemaak dat die elektrochemiese bepalinge van groepselektronegatiwiteite by verre die mees akkurate manier verteenwoordig om hierdie fisiese hoeveelheid te kwantifiseer. Op grond van hierdie waarneming word aangevoer dat die mees betroubare waarde van χ_{OH} met inagneming van die beskikbare kennis en feite, 2.30 is.

HOOFSTUK 4

Samevatting en toekomspektiewe

Katoseen is as derivaat ontwikkel in 'n poging om migrasie deur die dryfmiddelgrein te beperk. Daar is egter gevind dat hoewel katoseen oor uitstekende hoë brandspoed katalitiese eienskappe beskik, daar 'n ontploffingsgevaar ontstaan tydens die mengingsproses en dat daar wel migrasie oor langer tydperke plaasvind.

'n Suksesvolle sintese roete vir butaseen, wat bestaan uit 'n ferroseenderivaat wat via 'n silikon brug aan 'n syketting van hidroksie-getermineerde polibutadien gekoppel is, is ontwikkel. In 'n opvolgstudie sal hierdie ferroseenderivaat aan balistiese toetse onderwerp word.

Die bereiding van 'n asiedbevattende suurstofryke energetiese binder ten einde 'n dryfmiddelformulering daar te stel wat rookloos verbrand sowel as groot hoeveelhede energie vrystel, is suksesvol uitgevoer. Met behulp van differensiële skanderings kalorimetrie is gevind dat die spontane energievrystelling by 252°C van hierdie verbinding 1463 J/g materiaal is.

'n Industrieel vriendelike tegniek om die binder isoftaloïeldi-1-(2-metielasiridien), te berei is ook in hierdie studie ontwikkel. Huidiglik is die beste sintese roete via die sikliese amien, metielasiridien.

-Samevatting en toekomspektiewe-

In die sintese van 'n ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)] was die einddoel om 'n potensiële bindmiddel daar te stel wat tergelyketyd ook as hoë brandspoed katalisator kan optree. Hierdie doelwit is behaal. 'n Studie het aangetoon dat die formele reduksiepotensiaal van die ferroseenkatalisator 322 mV meer positief as die van katoseen is. Dit is tans onbekend wat die invloed van die hoër reduksiepotensiaal van die ferrosenielfragment of die effektiwiteit daarvan as hoë brandspoedkatalisator is, maar sal in 'n opvolg ondersoek nagevors word.

Kern magnetiese resonans spektroskopie, infrarooi karbonielstrekingsfrekwensies en formele reduksiepotensiale van ferroseen karbonielverbindings van die vorm FcCOR is gebruik om groepselektronegatiwiteite van die $\text{R} = \text{Fc}^+, \text{N}_3^-, \text{H}, \text{OMe}, \text{OH}^-$ en NH_2 te bepaal. Daar is tot die slotsom gekom dat formele reduksiepotensiale die mees effektiewe metode is om groepselektronegatiwiteite te bepaal. Die kwalitatiewe orde van elektrononttrekkende eienskappe is as volg bepaal:

mees elektrononttrekkend: $\text{CF}_3(0.508\text{mV}) > \text{Fc}^+(0.444\text{mV}) > \text{N}_3^-(0.387\text{mV}) > \text{H}(0.366\text{mV}) > \text{C}_6\text{H}_5(0.333) \sim \text{CH}_3(0.331\text{mV}) > \text{OMe}(0.327\text{mV}) > \text{OH}^-(0.319\text{mV}) > \text{Fc}(0.263\text{mV}) \sim \text{NH}_2(0.261\text{mV})$: mins elektrononttrekkend

HOOFSTUK 5

Eksperimenteel

5.1 Toerusting en chemikalië

Organiese oplosmiddels is een maal gedistilleer voor gebruik. Water is dubbel gedistilleer. Chemikalië is vanaf Merck, Aldrich, Sigma, Fluka en Strem Chemikalië verkry en is gebruik sonder verdere suiwering. KMR data is verkry vanaf 'n Bruker Advance DPX 300 instrument. Chemiese verskuiwings word as δ -waardes (dpm) gegee relatief tot tetramtielsilaan (7.24 ppm vir chloroform). IR spektra (cm^{-1}) is verkry vanaf 'n model 270-50 Hitachi spektrofotometer toegerus met 'n data prosesseerder. Vir vastetoestand spektra is 'n droë KBr matriks gebruik terwyl vir vloeistowwe dun films voorberei is tussen NaCl plaatjies. Elektrochemiese metings is gemaak met 'n rekenaarbeheerde model CV-27 BAS voltammograaf. 'n Ag/Ag^+ (asetonitriël, 0.01 M AgNO_3 , 0.1 M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat) verwysingselektrode, 'n platinum hulpelektrode en 'n platinum werkselektrode is deurgans gebruik met 0.1 M tetrabutielammonium heksafluorofosfaat as die hulpelektroliet. Verwysing 98 verskaf gedetailleerde eksperimentele prosedure. Die analietkonsentrasies was deurgans 2mM. Molekulêre massa bepaling van polimere is met behulp van grootte uitsluitings kromatografie (SEC) gedoen met polistireen as verwysing en THF as oplos- en mobiele fase. DSC metings is met 'n TA 10 instrument toegerus met 'n Du Pont verkoelingsstelsel van 5 mg monsters onderskeidelik geneem. Die verhittings- of afkoelingstempo was $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ tussen -50 en 300°C . Data is verwerk op standaard TA (Thermal Analyzer) sagteware. Smeltpunte is ongekorrigeer. Ysteranalise is met atoomabsorpsie soos in verwysing 78 uitgevoer.

5.2.1 Asetielferroseen, 51, (skema 3.1 bladsy 49)

Ferroseen, 44, (46.5 g, 0.25 mol)^a is in vooraf gedistilleerde warm (65°C) asynsuuranhidried (125 cm³, 1.32 mol), opgelos. Die homogene oplossing is vir 2 minute geroer waarna 10 cm³ 85% fosforsuur bygevoeg is. Die reaksie is eksotermies en die temperatuur van die mengsel is tussen 100 en 105°C gehou^b. Na tien minute van roering is die reaksiemengsel afgekoel tot 80°C, op ys gegooi en vir 16 ure laat staan. 'n Koue natriumhidroksiedoplossing (96 g, 2.40 mol) is by die reaksiemengsel gevoeg om alle gevormde asynsuur te neutraliseer terwyl sorg gedra is dat die neutralisering nooit die reaksiemengsel selfs tot loutwarm laat word nie. Die pH van die mengsel is met natriumhidroksied tot 10 verhoog waarna die oranje-bruin presipitaat gefiltreer, met water gewas en gelugdroog is. Die oranje-bruin produk is uit n-heksaan geherkristalliseer om asetielferroseen, 51, (52.1 g, 91 %) te gee. Smeltpunt 82-83°C.

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/dpm: 2.38 s (3 H, CH₃); 4.19 s (5 H, C₅H₅); 4.48 t (2 H, CH); 4.74 t (2 H, CH). IR (KBr) cm⁻¹: 1662 (C = O); 1000 en 1100 (ongesustitueerde Cp van ferroseen).

5.2.2 Etielferroseen, 67, (skema 3.1 bladsy 49)

Water (25 cm³), gekonsentreerde soutsuur (37 cm³), asetielferroseen, 51, (15 g, 70 mmol) en etanol (25 cm³) is in hierdie volgorde by 'n varsbereide amalgaam^c gevoeg. Die reaksiemengsel is geroer vir 24 uur^d by 'n interne temperatuur van 79°C en eksterne (oliebad) temperatuur van 84°C en is na afkoeling tot kamertemperatuur geekstraheer met

^a Die reaksie is ook op groot skaal (2 kg ferroseen) suksesvol uitgevoer.

^b Temperatuurbeheer is absoluut krities. Warmer temperature veroorsaak die vorming van 'n swart teer. Waterverkoeling mag nodig wees om die temperatuur by 105°C te hou. Oormatige afkoeling van die reaksiemengsel tot onder 100°C verlaag egter die opbrengste.

^c Voorbereiding van die amalgaam was as volg: Ongeveer 1 cm deursnit sinkkorrels (57.5 g, 800 mmol) is vir 5 minute in soutsuur (2 moldm⁻³) geroer, vir 5 minute met vloeiende kraanwater gewas, waarna alle vloeistof gedekanteer is. Byvoeging van kwik(II)chloried (4.4 g, 20 mmol) in gekonsentreerde soutsuur (2.7 cm³) verdun met water (50 cm³) het na 10 minute roering (vlekvrye staal staaf), gevolg deur vloeistof dekantering en was met oortvloedige hoeveelheid water 'n geskikte amalgaam vir reduksie gelever.

^d Die reaksie is ook op groot skaal uitgevoer (maksimum x 183). Reaksie tye het gevarieer tussen 4 - 8 dae en is op dunlaag kromatografie gevolg.

heksaan tot die ekstraheermiddel kleurloos is. Die ekstraksies is gekombineer en gewas met natriumhidroksied (2 mol dm^{-3}), water en gedroog met magnesiumsulfaat. Verwydering van die oplosmiddel onder verminderde druk lewer etielferroseen, **67**, (13.5 g, 90%) as 'n rooibruin olie. Gevind : Fe, 25.91%, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}$ benodig : Fe, 26.09%. ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 1.15 t (3 H, CH_3); 2.31 k (2 H, CH_2); 4.06 –4.2 (9 H, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}$).

5.2.3 2,2-di(etielferroseniel)propaan (katoseen), **68**, (skema 3.1 bladsy 49)

Swawelsuur (14.6 g, 148.9 mmol) is in 'n 100 cm^3 drienekfles geplaas en die lug is oornag deur stikstof verplaas. Daarna is metanol (15.5 g, 484 mmol) stadig by die ysverkoelde swawelsuur onder roering bygedrup. Sorg is gedra dat die swawelsuur-metanol mengsel nooit warmer as 40°C word nie. Etielferroseen, **67**, (15.3g, 71.3 mmol) is vinnig bygevoeg en die reaksiemengsel is verder in 'n oliebad van temperatuur 66°C geroer totdat 'n interne temperatuur van 45°C bereik is. 'n Effektiewe kondenser is op die drienekfles aangebring en asetoon (2.4g, 41.39 mmol) is by die roerende mengsel gedrup oor 40 minute terwyl voorsorg getref is dat die stikstof toevoer nie die asetoon dampe wegvoer nie. Die reaksiemengsel temperatuur het nooit tydens byvoeging 50°C oorskry nie. Roering is voortgesit en die interne temperatuur was na 2 uur 72°C , 3 uur 70°C^e . Nadat die reaksiemengsel vir $5\frac{1}{2}$ uur geroer is, is dit deeglik met heksaan^f geekstraer totdat die ekstraherende laag kleurloos was. Die heksaan fraksies is gekombineer, met 2g vaste natriumkarbonaat^g geskud, gefiltreer en daarna drie maal met gelyke volumes water gewas en gedroog met magnesiumsulfaat. Verwydering van die oplosmiddel onder verminderde druk het 'n viskose rooibruin olie wat 'n mengsel van drie isomere van

^e Daar is gepoog om die reaksiemengsel altyd so na as moontlik aan 67°C te hou.

^f Eter is nie 'n goeie ekstraheermiddel nie omdat dit groot hoeveelhede trimere en hoër homoloe van katoseen ook suksesvol ekstraheer.

^g 25 cm^3 2 mol dm^{-3} natriumhidroksied kan ook gebruik word.

katoseen insluit gelewer. Die katoseen inhoud is >95% (Gevind: Fe,25.0%,C₂₇H₃₄Fe₂ benodig 23.75%).

¹H KMR (300 MHz; CDCl₃)/dpm: 1.12 m (6 H, 2 x CH₂CH₃); 1.56 m (6 H, 2 x CH₃); 2.29 m (4 H, 2 x CH₂); 3.84 - 4.09 m (18 H, 2 x C₁₀H₉Fe). Kolomkromatografie (elueermiddel hekseen) het 11.4% etielferroseen (R_f = 0.52) en daarna twee suiwer katoseen isomere in verhoudings 11.4% (R_f = 0.15) en 7.1% (R_f = 0.04) onderskeidelik gelewer. Verskeie verdere bande is gevind met meer polêre middels, maar was deurgans 'n mengsel van verskillende isomere. Die laaste band het suiwer trimeer katoseen derivaat gelewer.

5.2.4 2,2-diferrosenielpropaan, 78, (bladsy 58)

Swawelsuur (0.87 g, 8.9 mmol) is in 'n 10 cm³ drienekfles geplaas en die lug is oor 20 minute deur stikstof verplaas. Daarna is metanol (0.93 g, 29 mmol) stadig by die ysverkoelde swawelsuur onder roering bygedrup. Sorg is gedra dat die swawelsuur-metanol mengsel nooit warmer as 40°C word nie. Ferroseen, 44, (1 g, 5.4 mmol) is vinnig bygevoeg en 'n effektiwe kondenser is op die drienekfles aangebring en asetoon (0.16 g, 2.8 mmol) is by die roerende mengsel gedrup oor 5 minute nadat voorsorg getref is dat die stikstof toevoer nie die asetoon dampe wegvoer nie. Die reaksiemengsel temperatuur het nooit tydens byvoeging 50°C oorskry nie. Nadat die reaksiemengsel vir 2½ uur geroer is, is dit deeglik met eter geëkstraheer tot die ekstraherende laag kleurloos was. Die eterfraksies is gekombineer, met 1g vaste natriumkarbonaat geskud, gefiltreer en daarna drie maal met gelyke volumes water gewas en gedroog met magnesiumsulfaat. Verwydering van die oplosmiddel onder verminderde druk het 'n oranje kristallyne vastestof gelewer. Kolomkromatografie (elueermiddel hekseen) het 40% ferroseen (R_f = 0.52) en 38% 2,2-diferrosenielpropaan, 72, (R_f = 0.3) gelewer. Smeltpunt 124-126°C. ¹H KMR (300 MHz; CDCl₃)/dpm: 1.63 s (6 H, 2 x CH₃); 4.01 t (2x2 H, CH₂); 4.07 t (2x2 H, C₅H₄); 4.13 s (2x5 H, 2 x C₅H₅).

5.3.1 3-Ferrosenoïelpropanoësuur, **73**, (skema 3.3, bladsy 60)

By 'n suspensie van suksiensuuranhydried (27 g, 27 mol) in gedistilleerde (d.w.s. droë) dichlorometaan (1 dm³) is 'n oplossing van ferroseen, **44**, (100 g, 537 mmol) in droë dichlorometaan (1.2 dm³) gevoeg. Byvoeging van aluminiumchloried (72 g, 0.54 mmol) het binne minute tot 'n diep pers reaksiemengsel gelei. Na 24 uur van meganiese roering by kamertemperatuur is die reaksiemengsel op yswater (2 dm³) gegooi, waarna die organiese laag met NaOH (2 mol dm⁻³) geekstraheer is. Die organiese laag is ingedamp om ongereageerde ferroseen (40 g) terug te gee. Die waterlaag is met HCl (1 mol dm⁻³) aangesuur tot 'n pH < 1 en die gevormde geel presipitaat is affiltreer, weer opgelos in NaOH (2 mol dm⁻³) en aangesuur tot pH < 1 met HCl (1 mol dm⁻³). Filtrering en droging oornag van die gevormde presipitaat op filtreerpapier het 3-ferrosenoïelpropanoësuur (41.2 g, 53.8%) gelewer. Smeltpunt 162-164°C.

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/dpm: 2.22 t (2H, CH₂), 3.08 t (2H, CH₂), 4.23 s (5H, C₅H₅), 4.50 t (2H, C₅H₄), 4.78 (5H, C₅H₄). IR(KBr)/cm⁻¹: 1718 (C=O, Fc-CO-CH₂-), 1660 (C=O, CH₂-COOH).

5.3.2 4-Ferrosenielbutanoësuur, **74**, (skema 3.3, bladsy 60)

4-Ferrosenielbutanoësuur, **74**, is deur middel van 'n Clemmenson reduksie berei deur 'n amalgaam^h vanaf sinkkorrels (20 g, 305.50 mmol) te berei. By hierdie amalgaam is onmiddelik water (200 cm³), gekonsentreerde HCl (40 cm³), asynsuur (40 cm³) en 3-ferrosenoïelpropanoësuur, **73**, (20 g, 70 mmol) in hierdie volgorde bygevoeg. Die reaksiemengsel is in 'n oliebad (140 °C) geplaas en onder terugvloei met meganiese roering verhit. Elke 12 ure is vars gekonsentreerde HCl (10 cm³) by die reaksie mengsel gevoeg. Na 72 ure is yswater (400 cm³) bygevoeg en die reaksiemengsel is deeglik met eter geekstraheer en met water gewas waarna dit met NaOH (2 mol dm⁻³) geekstraheer is.

^h Sien bl.111

Die alkaliese ekstrakte is met HCl (1 mol dm^{-3}) aangesuur tot 'n $\text{pH} < 1$, met eter geëkstraheer, die organiese laag met MgSO_4 gedroog om na verwydering van die oplosmiddel 4-ferrosenielbutanoësuur, **74**, (11.2 g, 59%), smeltpunt 118°C , te lewer.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/ppm: 1.82 m (2H, CH_2), 2.38 t (4H, $2\times\text{CH}_2$), 4.05 - 4.15 m (9H, C_{10}H_9). IR(KBr)/ cm^{-1} : 1720 ($\text{C}=\text{O}$).

5.3.3 Metiel(4-ferroseniel)butanoaat, **75**, (skema 3.1, bladsy 60)

Alternatiewelik is metanol instede van asynsuur as ko-oplosmiddel gebruik en is die reaksie as volg uitgevoer: Metiel(4-ferroseniel)butanoaat, **75**, is deur middel van 'n Clemmenson reduksie berei deur 'n amalgaamⁱ vanaf sinkkorrels (83.8 g, 1.28 mol) te berei en water (40 cm^3), gekonsentreerde soutsuur (60 cm^3), 3-ferrosenoïelpropanoësuur (23.9 g, 0.87 mol) en metanol^j (80 cm^3) in hierdie volgorde by te voeg. Na drie dae van roering onder reflux by 'n interne temperatuur van 85°C is gekonsentreerde soutsuur (12 cm^3) bygevoeg en op die vierde dag, is die reaksiemengsel oor yswater (500 cm^3) gegooi, die twee lae geskei en die waterlaag met chloroform gewas. Die gekombineerde chloroform ekstraksies is gewas met 2 moldm^{-3} natriumhidroksied, die organiese laag gedroog met MgSO_4 en die oplosmiddel verwyder onder verminderde druk om metiel(4-ferroseniel)butanoaat, **75**, (17.84 g, 74 %) te lewer.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 2.69 s (2 H, $-\text{CH}_2-$); 3.09 s (2 H, $-\text{CH}_2-$); 3.74 s (3 H, $-\text{OCH}_3$); 4.21 s (5 H, C_5H_5). IR (KBr)/ cm^{-1} : 1720 ($\text{C}=\text{O}$); 4.54 en 4.85 m ($2\times 2\text{H}$, C_5H_4);

5.3.4 4-Ferrosenielbutan-1-ol, **76**, (skema 3.1, bladsy 60)

'n Mengsel van 4-ferrosenielbutanoësuur, **74**, (1 g, 3.66 mmol) in droë eter (6.7 cm^3) is by litiumaluminiumhidried (0.44 g, 11.59 mmol) in droë eter (6.7 cm^3) oor 45 minute gedrup onder roering by kamertemperatuur. Die reaksiemengsel is vir 6 ure in 'n oliebad onder

ⁱ Sien bladsy 110

^j Genoeg metanol moet bygevoeg word sodat 'n homogene mengsel verkry word.

terugvloei verhit, waarna die mengsel in yswater afgekoel is. Die ongereageerde litiualuminiumhidried is gehidroliseer deur die stadige byvoeging van waterversadigde eter (66 cm^3) gevolg deur water (66 cm^3). Nadat die twee lae geskei is, is die waterlaag met eter geëkstraheer^k ($2 \times 100\text{ cm}^3$), die eterporsies gekombineer, gedroog met natriumsulfaat, gefiltreer en die oplosmiddel verwyder onder verminderde druk om 4-ferrosenielbutan-1-ol, **76**, (0.74 g, 78%) as 'n rooibruin olie te lewer.

^1H KMR (300 MHz; CDCl_3)/dpm: 1.61 m (4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.38 t (2 H, CH_2); 3.67 t (2 H, CH_2OH); 4.0 - 4.1 m (9 H, C_{10}H_9). IR(KBr)/ cm^{-1} : 3200-3600 (OH).

Alternatiewelik kan 4-ferrosenielbutan-1-ol, **76**, direk vanaf 3-ferrosenoëlpropanoësuur, **73**, berei word. By 'n mengsel van LiAlH_4 (173 mg, 4.6 mmol) en droë eter (1.5 cm^3) is AlCl_3 (150 mg, 1.1 mmol) gesuspendeer in droë eter (1.5 cm^3) gevoeg. Die sisteem is met stikstof ontgas waarna 'n mengsel van 3-ferrosenoëlpropanoësuur, **73**, (135 mg, 0.47 mmol), AlCl_3 (123 mg, 0.9 mmol) en droë eter (3 cm^3) oor 5 minute bygevoeg is. Die reaksiemengsel is vir 30 minute by kamertemperatuur geroer, daarna vir 3 uur onder terugvloei verhit, waarna H_2O (2.5 cm^3) en 6 N H_2SO_4 (1.5 cm^3) bygevoeg is. Die reaksiemengsel is geëkstraheer met eter ($3 \times 50\text{ cm}^3$), gewas met 10% waterige NaOH (50 cm^3), gedroog met MgSO_4 en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder om kwantitatief 4-ferrosenielbutan-1-ol, **76**, te lewer.

5.3.5 1-chloro-4-ferrosenielbutaan, **77**, (skema 3.3, bladsy 60)

By 'n oplossing van 4-ferrosenielbutan-1-ol, **76**, (3.1 g, 12.06 mmol) in droë THF (68 cm^3) is eers onder stikstof droë piridien (0.55 g, 7 mmol) gevoeg waarna 'n oplossing van vars gedistilleerde fosfortrichloried (1.41 g, 10.20 mmol) in droë THF (16 cm^3) oor 10 minute onder stikstof by kamertemperatuur bygedrup is. Die reaksiemengsel is vir 5 ure by kamertemperatuur onder stikstof geroer waarna die THF oplossing wat die produk bevat

^k Die mengsel moet liefies nie met suur gewas word nie om die vorming van eters te vermy

van die gepresipiteerde neweprodukte gefiltreer is en onder verminderde druk ingedamp is om 1-chloro-4-ferrosenielbutaan, **77**, (3.3 g, 99%) as 'n rooi oranje olie te lewer.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 1.60 m (2 H, CH_2); 1.87 m (2 H, CH_2); 2.38 t (2 H, CH_2); 3.78 t (2 H, CH_2); 4.05-4.15 m (9 H, C_{10}H_9).

5.3.6 (4-Ferrosenielbutiel)chlorodimetielsilaan, **79**, (skema 3.3, bladsy 60)

Die Grignardreagens van 1-chloro-4-ferrosenielbutaan, **77**,¹ is berei en oor 30 minute onder stikstof by dichlorodimetielsilaan (11.20g, 80.64 mmol) in tetrahydrofuraan (10 cm^3) gedrup waarna die reaksie vir 3 ure gerefluks is onder magnetiese roering. Die gevormde magnesiumchloried is met droë toerusting affiltreer en die oplosmiddel en oormaat dichlorodimetielsilaan is af gedistilleer om kru, ondistilleerbare (4-ferrosenielbutiel)chlorodimetielsilaan, **79**, (2.68 g, 93%) te lewer^m.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/ppm: 0.1 2xs (6 H, 2x CH_3); 0.9 t (2 H, CH_2), 4.0-4.18 m (9 H, C_{10}H_9)

5.3.7 (4-Ferrosenielbutiel)dimetielsilaan, **80**, (skema 3.3, bladsy 60)

'n Oplossing van (4-ferroseniel)chlorodimetielsilaan, **79**, (2.68 g, 8.04 mmol) in droë, suurstofvrye tetrahydrofuraan (10 cm^3) is oor 30 minute by kamertemperatuur by 'n suspensie van litiumaluminiumhidried (0.31 g, 8.17 mmol) in droë, suurstofvrye tetrahydrofuraan (10 cm^3) gedrup. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 5 minute by kamertemperatuur geroer en daarna vir 1 uur onder terugvloei verhit. Heksaan (150 ml) is by die mengsel gevoeg om die anorganiese produkte te presipiteer. Filtrasie van vaste

¹ By droë tetrahydrofuraan (1 cm^3) is magnesium (0.21 g, 8.63 mmol) en 'n groot jodium kristal gevoeg waarna 2 cm^3 van 'n oplossing van 1-chloro-4-ferrosenielbutaan (2.5 g, 9.1 mmol) en droë tetrahydrofuraan (8 cm^3) by die magnesium gevoeg is. Die saadreaksie is by kamertemperatuur geroer totdat die reaksie in aanvang geneem het waarna die res van die oplossing oor 5 minute onder roering bygevoeg is. Die reaksiemengsel is vir 18 ure onder stikstof gerefluks terwyl 'n jodium kristal onderskeidelik na 2 en 6 ure bygevoeg is.

^m Die produk (4-ferrosenielbutiel)chlorodimetielsilaan is vogsensitief en suurstofsensitief.

stowwe en indamping onder verminderde druk lewer (4-ferrosenielbutiel)dimetielsilaanⁿ, **80**, (2.04 g, 85%).

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 0.10 2xs (6 H, 2xCH₃); 0.90 t (2 H, CH₂); 1.30, 1.50, 1.70 m (2 H, CH₂); 4.00-4.18 m (9 H, C₁₀H₉). IR(KBr)/cm⁻¹: 2150, 2300 (Si-H).

5.3.8 Butaseen, **80**, (skema 3.3, bladsy 60)

'n Suspensie van (4-ferrosenielbutiel)dimetielsilaan, **80**, (0.5 g, 1.67 mmol), hidroksiegetermineerde polibutadieen, **5**, (0.7 g) en 'n 0.1 moldm⁻³ oplossing van H₂PtCl₆ in isopropanol (0.133 cm³)^o en heksaan (7cm³) is in afwesigheid van lig onder terugvloei by 60°C vir 12 ure verhit. Die reaksiemengsel is met water gewas waarna verwydering van oplosmiddel onder verminderde druk butaseen, **80**, (1.2 g) as 'n mengsel van onskeibare isomere lewer.

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 0.15 2xs (6 H, 2xCH₃); 0.90 t (2 H, CH₂); 1.30, 1.50, 1.70 m (2 H, 3xCH₂); 2.05 m (50 H, CH₂ van HTPB); 2.30 m (2 H, CH₂); 4.00-4.18 m (9 H, C₁₀H₉); 4.95 m (6 H, CH=CH van HTPB); 5.4-5.8 (23 H, CH=CH van HTPB).

5.4.1 Poliepiechlorohidrien (PECH), **11**, (skema 3.4, bladsy 65)

By 'n mengsel van heksaan-1, 6-diol (11.2 g, 94.8mmol), pentaan (100 cm³) en heksaan (100 cm³) wat meganies geroer is en met 'n ysbad verkoel is tot 25°C^p is 5 cm³ van 'n mengsel van epichlorohidrien, **10**, (188.2 g, 2034 mmol) en heksaan (120 cm³) bygedrup waarna 'n varsgedistilleerde BF₃ eter kompleks (0.8 cm³)^q vinnig bygevoeg is. Onmiddellik nadat die die BF₃ eter kompleks bygevoeg is, is die res van die epichlorohidrien mengsel

ⁿ (4-ferrosenielbutiel)dimetielsilaan is redelik ernstig suurstofsensitief.

^o Beskerm teen lig ten alle tye

^p PECH sintese is geweldig temperatuur gevoelig. Die interne temperatuur moet streng tussen 23°C en 27°C gehou word, d.w.s. so na as moontlik aan 25°C.

^q Daar is ook reaksies met onderskeidelik 0.08 en 0.4 cm³ BF₃ eter kompleks uitgevoer. Eersgenoemde het 'n molekulêre massa kleiner as 1500 gehad en laasgenoemde 'n molekulêre massa van 1640.

oor 24 uur bygedrup^r. Die reaksie is vir 'n verdere 30 minute geroer, heksaan gedekanteer, water (400 cm³) by die sisteem gevoeg en vir 'n verdere 30 minute geroer. Die water is gedekanteer, metileenchloried (300 cm³) bygevoeg om die polimeriese produk volledig op te los, deeglik met water gewas, gedroog met magnesiumsulfaat en die oplosmiddel onder verminderde druk oor 2 ure by 80⁰C verwyder. Kleurlose of liggeel PECH (191 g, ca. 95 %) met funksionaliteit 2.4 en teoretiese molekulêre massa van 2000 g mol⁻¹, maar werklike molekulêre massa van nagenoeg 2850 is verkry.

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm : 1.3-1.6 m (8 H, -(CH₂)₄-); 3.3-3.9 m (126 H, -(O-CHCH₂Cl-CH₂-)_{25.2}); 3.98 s (2 H, -OH). IR (KBr) cm⁻¹: 3400-3700 (-OH), 2900 (CH), 1115 (C - O); 748 (C-Cl)

5.4.2 Glisidielasied polimeer (GAP), 12, (skema 3.4, bladsy 65)

By 'n oplossing van poliepichlorohidrien, 11, (20 g) in dimetielsulfoksied (20 cm³) is kaliumkarbonaat (14 g, 101 mmol), tetra-n-butilammoniumbromied (0.5 g, 2 mmol) en natriumasied (13 g, 200 mmol) gevoeg. Die heterogene mengsel is onder terugvloei verhit by 100<T<105⁰C vir 16 uur. Die mengsel is toegelaat om af te koel waarna metileenchloried (70 cm³) bygevoeg is en die mengsel vir 10 minute geroer is. Die mengsel is filtreer en die organiese vloeistoffase deeglik met water (5 x 150 cm³) gewas is. Die organiese laag is met magnesiumsulfaat gedroog, filtreer en die oplosmiddel onder verminderde druk by 80⁰C verwyder. GAP, 12, is as 'n liggeel viskose stroop (19.5 g, 97%) verkry.

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm : 1.5-1.7 m (8 H, -(CH₂)₄-); 3.2-3.8 m (154 H, -(O-CHCH₂N₃-CH₂-)_{30.7}); 3.95 s (2 H, -OH). IR (KBr) cm⁻¹: 2099 (C-N); 1126 (C-O).

^r Die reaksiemengsel word stadig warm. Ten einde dit te verhoed is sporadiese afkoeling met ys uitgevoer. Daar is gevind dat indien die afkoelingsbad se temperatuur met ys tot 20⁰C geneem word, dit die verhitting van die skrywer se apparaatsisteem goed teenwerk.

5.4.3 Kuur van PECH, 11, en GAP, 12.

5.4.3.1 Kuur van PECH, 11, (skema 3.5, bladsy 67) met HMDI

In 'n geskikte houer is PECH, 11, (5.213 g, 3.2 mmol) gevolg deur heksametileendiisosianaat (0.5555 g, 3.30 mmol) afgeweeg en verhit tot 100°C onder roering om goeie vermenging te verseker. Die houer met die reaksiemengsel is in 'n vakuundesikator geplaas om onder vakuum alle lug uit die polimeriserende medium te verwyder. Die mengsel is vir 6 dae by 60°C onder verminderde druk gebak^s.

5.4.3.2 Kuur van PECH, 11, met gliserol en HMDI

In 'n geskikte houer is poliepichlorohidrien (6.5560 g, 4 mmol) en gliserol (0.0368 g, 0.4 mmol) afgeweeg en verhit tot 60°C onder roering om 'n homogene mengsel te verkry. Heksametileendiisosianaat, HMDI, (0.7379, 4.39 mmol) is bygevoeg en verhit tot 100°C onder roering om goeie vermenging te verseker. Die houer met die reaksiemengsel is in 'n vakuundesikator geplaas om onder vakuum alle lug uit die polimeriserende medium te verwyder. Die mengsel is vir 6 dae by 60°C onder verminderde druk gebak. 'n Rubberagtige produk is verkry.

5.4.3.3 Kuur van GAP, 12, (skema 3.4, bladsy 67)

In 'n geskikte houer is GAP (7.2215 g, 4.13 mmol) en heksametileendiisosianaat (0.7379 g, 4.39 mmol) afgeweeg en verhit tot 60°C^t en vir 5 minute^u geroer tot 'n homogene mengsel. Die houer met die reaksiemengsel is in 'n vakuundesikator geplaas om onder verminderde druk alle lug uit die polimeriserende reaksiemengsel te verwyder en dan onder verminderde druk by 60°C vir drie dae te bak.

^s Dieselfde resultate is verkry indien by 100°C vir 3 dae gebak word.

^t By temperature hoër as 60°C vind gasuitsplyting plaas (vermoedelik N₂).

^u Die polimeriserende medium word gou dik, binne 10 minute en daarom moet vinnig te werk gaan word om die lug uit die sisteem te verwyder voordat lugborrels in medium vassit.

5.5.1 2-aminopropan-1-ol (23) (skema 3.10, bladsy 78)

Vanaf die metiel ester van alanien (hidrochloried sout) (84):

By 'n suspensie van litium aluminiumhidried (1.00 g, 26.4mmol) in droë eter (30 cm³)^v is die hidrochloried sout van die metiel ester van alanien (1.40 g, 10 mmol) versigtig oor 1 uur as 'n vaste stof gevoeg. Die suspensie is oornag by kamertemperatuur geroer voordat water (50 cm³) en eter (20cm³) gelyktydig baie versigtig by die reaksiemengsel gevoeg is. Nadat die oormaat hidried volledig gehidroliseer is die waterlaag van enige onsuiverhede gedekanteer en onder verminderde druk ingedamp. Distillasie van die residu lewer suiwer 2-aminopropan-1-ol (0.6 g, 80%) by 169°C.

¹H KMR (D₂O, 300MHz) : 0.88 d (3H, CH₃); 2.80 mp (1H, CH); 3.20 d.d. (1H, CH₂); 3.33 d.d. (1H, CH₂).

5.4.2 1-aminopropan-2-ol (24) (skema 3.11, bladsy 79)

Vanaf propileenoksied:

By ammoniak (100 cm³) (25%, 1.5 mol) in 'n liter bottel wat goed dig met 'n skroefprop kan sluit^w is by kamertemperatuur^x is propileenoksied () (2.9 g, 50 mmol) gevoeg. Die bottel is onmiddelik dig verseël en die reaksie mengsel^y is heftig vir 4.5^z dae by kamertemperatuur geroer voordat die water en oormaat ammoniak onder verminderde druk op 'n roterende verdamer verwyder is. Die oorblywende residu (2.6 g) is by atmosferiese druk gedistilleer om suiwer 1-amino-propan-2-ol, **24**, (1.6 g, 42.7%) kookpunt 160°C by 650 torr, te lewer.

^v Die eter moet droog wees om te verhoed dat water met die hidried reageer

^w Die reaksie wat volg is eksotermies wat ten gevolg het dat die uitgangstof propileenoksied weg verdamp voordat die reaksie noemenswaardig kan vorder indien van 'n oop sisteem gebruik gemaak word.

^x Omdat die kookpunt van propileenoksied slegs 34°C is moet hoë temperature vermy word.

^y Ten einde die reaksie mengsel te homogeniseer is 50 cm³ metanol met 50 cm³ 25% NH₄OH (750 mmol) en 5.8g (100 mmol) propileenoksied gemeng. Na 36 uur van reaksie tyd is 4.8 g kru residu na die verwydering van alle oplosmiddel onder verminderde druk gevind. Fraksionele distillasie van die residu by atmosferiese druk het 1.5 g (22.2%) suiwer 1-aminopropan-2-ol gelever. Dit blyk dus dat metanol geen dramatiese voordeel in terme van korter reaksietye of groter opbrengste inhou nie.

^z Langer reaksietye (10 dae) het nie die opbrengs verbeter nie, terwyl korter tye, byvoorbeeld 36 uur, slegs 30% opbrengs lewer.

^1H KMR (D_2O , 300MHz): 1.05 d (3H, CH_3); 1.48 dd (2H, CH_2); 3.68 m (1H, CH).

5.5.3 Metielasiridien (20) (skema 3.14, bladsy 81)

Gekonsentreerde swawelsuur (22 g, 0.224 mol) is versigtig oor 5 minute by water (40 cm^3) wat in 'n ysbad verkoel is gedrup teen so 'n tempo dat die interne temperatuur nie warmer as 50°C word nie. Die swawelsuurmengsel is drupsgewys oor 2 minute onder roering by kamertemperatuur by 'n mengsel van 1-aminopropan-2-ol (16.82 g, 0.224 mol) in water (40 cm^3) gevoeg. Water (65 cm^3) is by 'n eksterne temperatuur van $130 - 140^\circ\text{C}$ oorgedistilleer by atmosferiese druk totdat die interne temperatuur 115°C bereik is, waarna die eksterne temperatuur oor 1 uur verhoog is na 175°C onder verminderde druk. Die distillasie is vir nagenoeg 3.5 ure voortgesit totdat die residu 'n droë vaste massa is. Nadat die vaste residu uit die fles gehaal en fyn gemaal is, is dit terug geplaas in die distillasie apparaat en natriumhidroksied (20 g in 30 cm^3 water) is bygevoeg waarna die eksterne temperatuur na 125°C verhoog is. Die distilaat (31 g) is versamel in 'n ysverkoelde houer totdat 'n temperatuur van $97^\circ\text{C}^{\text{aa}}$ bereik is. Natriumhidroksied^{bb} (8 g, 0.2 mol) is by die ysverkoelde distilaat gevoeg waarna die organiese laag bo-op die natriumhidroksied versadigde waterlaag gevorm is en geskei is. Een derde per volume vaste natriumhidroksied is by die nat metielasiridien gevoeg en oornag in die yskas vir droging geplaas waarna die organiese laag op vars natriumhidroksied geplaas en gedistilleer is om suiwer metielasiridien, **20**, (6 g, ~50%) te lewer^{cc}.

^1H KMR (D_2O , 300 MHz): 1.02 d (3 H, CH_3); 1.21 d (1 H, CH_2); 1.94 m (1 H, CH).

^{aa} Hierdie temperatuur is 1°C bokant die temperatuur waarby water in Bloemfontein kook. By seespieël sou dit 101°C gewees het.

^{bb} Natriumhidroksied met die kleinste moontlike korrelgrootte is gebruik. Indien meer distillaat opgevang word moet meer natriumhidroksied bygevoeg word om die distilaat te versadig.

^{cc} Nagenoeg 2.5 g vloeisof en gepolimeriseerde produk het as residu in die oorspronklike houer oorgebly. Die produk moet nie herdistilleer word nie, want metielasiridien polimeriseer maklik indien dit verhit word.

5.5.4 2-azidopropan-1-ol, 92 (skema 3.15, bladsy 82)

By 'n koue oplossing van propileenoksied (17 g, 293 mmol) in dioksaan (450 cm³) is 'n oplossing van natriumasied (23.8 g, 367 mmol) opgelos in water (57.8 cm³) gevoeg. 'n Neerslag het dadelik begin vorm en die reaksiemengsel is vir 16 ure in 'n drukvat by 105°C geroer, waarna dit in 'n oop reaksievat vir 6 ure onder terugvloei verhit is. Die dioksaanlaag is van die waterlaag geskei, en die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder om 29.70 g residu te laat. Soms het 'n vaste stof uit die olierige residu gepresipiteer wat met filtrasie verwyder is. Fraksionele distillasie het 18.2 g by 56°C, 3.5 g by 162 °C en 1.7 g by 168°C as olie fraksies, almal by ca. 2 torr druk, gelewer. Al drie fraksies vertoon die azido IR sein maar slegs die laagkokende fraksie van die distillaat reageer met PPh₃.

¹H KMR (D₂O, 300MHz): 1.1 d (3 H, CH₃); 3.1 dd (1 H, CH₂); 3.24 dd dd (1 H, CH₂); 3.88 (1 H, CH) IR (KBr) cm⁻¹: 2110 (N₃);

5.5.5 m-C₆H₄-(CONH-CH₂-CH(OH)-CH₃)₂, 98, (skema 3.18, bladsy 84)

'n Oplossing van 1-aminopropan-2-ol (16.5 g, 200 mmol) opgelos in benseen (200 cm³) is op watervrye K₂CO₃ (65.2 g, 471mmol) gegooi en afgekoel tot 10°C (interne temperatuur) voordat m-phthaloieldicloried (20.3 g, 100 mmol) opgelos in benseen (50 cm³) onder meganiese roering teen so 'n tempo (ongeveer 30 minute) bygevoeg is dat die temperatuur nooit 10°C oorskry het nie. Die reaksie mengsel is vir 6 ure by 10°C met 'n oorhoofse meganiese roerder geroer (magnete val vas), daarna vir 10 ure (oornag) by kamertemperatuur waarna dit^{dd} vir 4 ure onder terugvloei gekook is. Na dekantering van die oplosmiddel is asetoon (200 cm³) by die taai residu gevoeg en die benseen is onder verminderde druk verwyder. Indien enige ongereageerde m-phthaloieldicloried agterbly is dit ook by die asetoon mengsel gevoeg waarna die mengsel oornag in die asetoon geroer

^{dd} Indien geen verhitting onder terugvloei plaasvind nie bly tot 30% ongereageerde m-phthaloieldicloried in die benseen agter.

is. Die gevormde kaliumchloried en ongereageerde K_2CO_3 is gefiltreer en die aseton onder verminderde druk by $70^\circ C$ oor 4 ure verwyder om $m\text{-}C_6H_4\text{-(CONH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3)_2$, **98**, in 95 % opbrengs as 'n baie taai, viskose olie te lewer. Die kru produk bevat ongeveer 7% suurstof-geassileerde materiaal (soos per KMR vasgestel), maar is as suiwer genoeg beskou om in daaropvolgende reaksies te gebruik.

1H KMR (300 MHz, D_2O)/dpm: 1.1, d (6H, CH_3), 3.15-3.3 m (4H, CH_2), 3.9 m (2H, CH), 7.42, t (1H, C_6H_4), 7.76, d (2H, C_6H_4), 8.92, s (C_6H_4).

5.5.6 Pogings om HX-752,13, vanaf $m\text{-}C_6H_4\text{-(CONH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3)_2$, **98**, te berei (skema 3.18, bladsy 84):

5.5.6.1 Onder suurkondisies^{ee}:

'n Mengsel van (2.5 g, 8.9 mmol) $m\text{-}C_6H_4\text{-(CONH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3)_2$, **98**, en ortofosforsuur (2.5 g, 85%) is in 'n rondbol fles geplaas. Die fles, gemonteer op 'n roterende verdamer wat gekoppel is aan 'n vakuumpomp en 'n drukmeter ('n gewone manometer), is in 'n oliebad wat vooraf tot $180^\circ C$ verhit is, laat sak terwyl stadig geroteer is. Verhitting van die reaksiemengsel is teen so 'n tempo toegelaat om te geskied (deur die fles uit die bad te lig indien nodig) dat die reaksiemengsel nie uit die fles skuim nie. Na 5 minute is die druk stelselmatig teen so 'n tempo verlaag dat die reaksiemengsel steeds nie uit die fles skuim nie. Binne minute was die druk in die reaksievat die minimum wat met die pomp moontlik is (onder 2 mm Hg), waarna die reaksie mengsel vir 'n verdere 2,5 ure stadig by $180^\circ C$ en onder verminderde druk geroteer is. Na afkoeling is eers gepoog om die residu in benseen op te los omdat HX-752 in benseen oplosbaar is. Niks wou oplos nie. Die residu het wel oor 5 ure in DMF opgelos. Dit is ook swak oplosbaar in water. Die vermoede bestaan dat een van twee moontlike reaksies plaasgevind het. Of 'n

^{ee} Hierdie resepte lei onder andere tot wateruitsplyting van byvoorbeeld aspartaarsuur om polimere van molekulêre massa 70000 g mol^{-1} in 90 % opbrengs te lewer. Die metode was egter onsuksesvol in die sintese van HX752. 'n Polimeriese hars is voortdurend berei.

polieter is gevorm as gevolg van water uitsplyting, of HX-752 het wel gevorm, maar het weer gepolimeriseer in teenwoordigheid van die fosforsuur. Dit is bekend dat HX-752 onder suurkondisies polimeriseer.

5.5.6.2 Onder neutrale kondisies:

Bostaande eksperiment is herhaal maar in afwesigheid van ortofosforsuur. Na 5 ure van reaksietyd is hoofsaaklik uitgangstof herwin. Geen teken van enige HX752 kon spektroskopies (^1H KMR) gevind word nie.

5.5.6.3 Onder basiese kondisies:

Die reaksie is ook uitgevoer deur $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CONH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3)_2$ (I) in water op te los en 'n oormaat NaOH by te voeg. Roering het na 1 uur 'n olie uit die reaksiemensel laat skei, maar geen HX752 kon waargeneem word nie. 'n KMR spektrum van die oliegerige produk het die indruk gelaat dat onder andere 'n gesolveerde sout, $[m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(COONa).2CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-NH}_2]$, gevorm het.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 1.35, d (6H, CH_3), 3.6, m (2H, helfte van 2xCH_2), 4.2, m (2H, ander helfte van 2xCH_2), 4.9, m (2H, 2xCH), 7.5, t (1H, C_6H_4), 8.08, d (1H, C_6H_4), 8.5 s (1H, C_6H_4).

5.5.6.4 Poging om HX-752, 13, vanaf die amidosulfaatester $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CONH-CH}_2\text{-CH(OSO}_3\text{K)-CH}_3)_2$, 100, te berei (skema 3.19, bladsy 86)

By 'n suspensie van 1-aminopropan-2-sulfaat, 91, (7.75 g, 50 mmol) in benseen (100 cm^3) is (16.3 g, 117mmol) watervrye K_2CO_3 gegooi. Die mengsel is afgekoel tot 10°C voordat m-ftaloieldicloried (5.06 g, 25 mmol) opgelos in (15 cm^3) benseen onder meganiese roering oor 5 minute bygevoeg is. Die reaksie mengsel is vir 6 ure by 10°C met 'n oorhoofse meganiese roerder geroer (magnete val vas), daarna vir 10 ure (oornag) by

kamertemperatuur waarna dit vir 4 ure onder terugvloei verhit is. Die oplosmiddel is onder verminderde druk oor 4 ure by 80 °C verwyder^{ff}.

¹H KMR (300 MHz, D₂O)/dpm: 1.35 d (6 H, CH₃), 3.0 m (2 H, CH₂); 3.13 m (2 H CH₂); 4.60 m (2 H, 2xCH), 7.42 t (1 H, C₆H₄); 7.90 d (1 H, C₆H₄); 8.20 s (1 H, C₆H₄)

5.5.6.4 Poging om HX-752, 13, vanaf m-C₆H₄-(CONH-CH₂-CH(OSO₃K)-CH₃)₂, 100, te berei (skema 3.19, bladsy 86)

Die residu in vorige stap verkry is in water (20 cm³) wat NaOH (5 g, 125 mmol) bevat, opgelos. Roering by kamertemperatuur vir 1 uur het geen HX-752 wat as 'n olie op die water dryf gelewer nie. Neutralisasie van die reaksiedmedium is met HCl (1 mol dm⁻³) uitgevoer. Na verwydering van die water onder verminderde druk is die residu vir 1 uur met aseton geroer en die aseton oplossing is van alle vaste stowwe geskei. Die aseton is onder verminderde druk verwyder.

¹H KMR spektroskopie in D₂O het getoon dat die residu onder andere die amidoalkohol (m-C₆H₄-(CONH-CH₂-CH(OH)-CH₃)₂, 100, bevat. Geen HX-752 het egter gevorm nie.

5.5.6.5 Gepoogde sintese van HX-752, 13 via die amidosulfonaat, 100, (skema 3.19, bladsy 86)

In 'n NaOH medium:

By 'n ysverkoelde, geroerde mengsel van m-C₆H₄-(CONH-CH₂-CH(OH)-CH₃)₂, 100, (2.8 g, 10 mmol) en *p*-tolueensulfonielchloried (1.91 g, 10 mmol) is 20% NaOH (2 cm³) oor 10 minute gedrup. Na 1 uur van roering is nog *p*-tolueensulfonielchloried (1.91 g, 10 mmol) by die reaksie mengsel gevoeg en 'n verdere 20% NaOH (2 cm³) oplossing in water is oor 10 minute by die reaksiemengsel gevoeg. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 2 ure by kamertemperatuur geroer. Geen olielaag het op die waterlaag gevorm nie en die

^{ff} Die gevormde kaliumchloried, ongereageerde K₂CO₃ en die gevormde amidosulfaat is nie van mekaar geskei nie maar net so in die volgende gepoogde sintese van HX752 gebruik.

reaksiemengsel is deeglik met benseen geekstraheer. Na droging van die benseenekstrakte met MgSO_4 en verwydering van die oplosmiddel onder verminderde druk is slegs spoorhoeveelhede van die uitgangstof, die amidoalkohol herwin.

5.5.6.6 In 'n piridien medium:

Die amidoalkohol, $(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CONH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3)_2$, **100**, (2.8 g, 10 mmol) is oor een uur in droë piridien (5 cm^3) met magnetiese roering opgelos. Die oplossing is hierna met ys verkoel *p*-tolueensulfonielchloried (3.82 g, 20 mmol) is in vaste porsies oor 10 minute bygevoeg. Roering is vir 5 uur by kamertemperatuur voortgesit voordat 'n ysverkoelde oplossing van NaOH (2 g) in water (8 cm^3) sowel as benseen (10 cm^3) by die piridien medium gegooi is. Die reaksie medium is vir een uur geroer voordat die benseen van die waterlaag geskei, gedroog en ingedamp is. Geen HX-752 is gevind nie, maar slegs spoorhoeveelhede van 'n olie. Die agterblywende waterlaag is hierna deeglik met benseen ($5 \times 30\text{ cm}^3$) geekstraheer is. Die benseenfraksies is gedroog (MgSO_4) en ingedamp. Weereens is geen HX-752 gevind nie, slegs 0.3 g van 'n olie.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 1.35 d (6H, CH_3), 3.6 m (2H, helfte van 2xCH_2), 4.2 m (2H, ander helfte van 2xCH_2), 4.9 m (2H, 2xCH), 7.5 t (1H, C_6H_4), 8.08 d (1H, C_6H_4), 8.5 s (1H, C_6H_4).

5.6.1 2-chlorobensoïelferroseen⁹², **105**, (skema 3.22, bladsy 89)

'n Mengsel van ferroseen (18.6 g, 0.10 mol), 2-chlorobensoïelchloried (17.5 g, 0.10 mol) en dichlorometaan (200 cm^3) is onder stikstof in 'n drienekfles toegerus met 'n meganiese roerder en 'n tregter geplaas. Die reaksiemengsel is in 'n ysbad geplaas waarna watervrye aluminiumtrichloried (14 g, 0.1 mol) in klein porsies bygevoeg is, sodanig dat die temperatuur onder 5°C bly. Die diepblou reaksie is na byvoeging vir 'n verdere 30 minute in die ysbad geroer, daarna vir 2 ure by kamertemperatuur waarna die reaksie weer

verkoel is, water (200 cm³) versigtig bygevoeg is en die reaksie vir 'n verdere 30 minute geroer is. Die waterige laag is met dichlorometaan (2x50 cm³) geekstraheer, gewas met water (1x50 cm³) en 10% waterige NaOH (2x50 cm³), gedroog met MgSO₄ en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder om kru 2-chlorobensoïel ferroseen, **102**, (28.78g, 89%) as 'n donkerrooi vastestof te lewer.

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/dpm: 4.29 s (5H, C₅H₅), 4.62 t (2H, C₅H₄), 4.76 t (2H, C₅H₄), 7.30-7.55 m (4H, fenielprotone). IR (KBr) cm⁻¹: 1644 (C=O).

5.6.2 Ferrosenoësuur, **106**⁹² (skema 3.22, bladsy 89)

By 'n mengsel van kalium *tert*-butoksied (43.54 g, 0.39 mol) in THF (160 cm³) en water (2.4 cm³) is 2-chlorobensoïel ferroseen (28.78 g, 0.089 mol) gevoeg onder stikstof waarna die mengsel vir een uur gerefluks is en 'n ligbruin kleur ontwikkel het. Nadat die mengsel toegelaat is om af te koel, is die reaksiemengsel by H₂O (1000 cm³) H₂O gevoeg, geekstraheer met eter (3x150 cm³) en weer in 'n 10% NaOH (2x50 cm³) terug in die waterlaag geekstraheer. Die basiese oplossing is weer versuur tot pH 2 met soutsuur waarop die ferrosenoësuur uitgespresipiteer is. Na filtrasie is die produk weer opgelos in eter, gedroog met MgSO₄ en die eter onder verminderde druk verwyder om ferrosenoësuur, **106**, (16.1 g, 74 %) as 'n geel poeier te kry. Smeltpunt 214-216°C.

¹H KMR (300 MHz, CDCl₃)/dpm: 4.29 s (5H, C₅H₅), 4.48 t (2H, C₅H₄), 4.88 t (2H, C₅H₄). IR (KBr) cm⁻¹: 2950 (-OH), 1659 (C=O).

5.6.3 Ferrosenoïelchloried, **108** (skema 3.22, bladsy 89)

'n Mengsel van ferrosenoësuur, **106**, (1g, 4.35mmol), droë metileenchloried (20 cm³), oksalielchloried (1.7 cm³) en 1 druppel piridien is onder stikstof vir 'n halfuur by kamertemperatuur geroer waarna dit vir 6 ure gerefluks is. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder en die ferrosenoïelchloried is oornag toegelaat om te

herkristalliseer uit heksaan by temperature laer as 0°C om donkerrooi kristalle as die vog en suurstofsensitiewe ferrosenoïelchloried (770 mg, 72%) te lewer.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.32 s (5H, C_5H_5), 4.65 t (2H, C_5H_4), 4.91 t (2H, C_5H_4). IR (KBr) cm^{-1} : 1758 (C=O).

5.6.3 Ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien), 109, (skema 3.22, bladsy 89)

'n Oplossing van K_2CO_3 (28 mg, 0.20 mmol) in water (0.5 cm^3) is toegelaat om in 'n ysbad af te koel tot 5°C, waarna metielasiridien (13 mg, 0.20 mmol) bygevoeg is. 'n Mengsel van ferrosenoïelchloried (50 mg, 0.20 mmol) en heksaan (0.5 cm^3) is onder roering bygevoeg. Die reaksiemengsel is vir 2 ure in 'n ysbad geroer, geekstraheer met eter ($3 \times 50\text{ cm}^3$) porsies, met water gewas ($3 \times 50\text{ cm}^3$), gedroog met MgSO_4 en die eter onder verminderde druk verwyder om ferrosenoïel-1-(2-metielasiridien) (75 mg, 69%) as donkerrooi kristalle te lewer. Smeltpunt 60-62°C.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 1.41 d (3H, CH_3), 2.03 d (1H, CH), 2.55 m (2H, CH_2), 4.24 s (5H, C_5H_5), 4.46 t (2H, C_5H_4), 4.84 t (2H, C_5H_4). IR (KBr) cm^{-1} : 1653 (C = O); 1000 en 1100 (ongesustitueerde Cp van ferroseen).

5.6.4 Ferroseen-1,1'-dikarbonielchloried, 111, (skema 3.22, bladsy 89)

'n Mengsel van ferroseen-1,1'-dikarboksielsuur (1.86 g, 0.010 mol), 2-chlorobensoïelchloried (3.5 g, 0.02 mol) en dichlorometaan (30 cm^3) is onder stikstof in 'n drienekfles toegerus met 'n meganiese roerder en 'n tregter geplaas. Die reaksiemengsel is in 'n ysbad geplaas waarna watervrye aluminiumtrichloried (2.8 g, 0.02 mol) in klein porsies bygevoeg is, sodanig dat die temperatuur onder 5°C bly. Die diepblou reaksie is na byvoeging vir 'n verdere 30 minute in die ysbad geroer, daarna vir 2 ure by kamertemperatuur waarna die reaksie weer verkoel is, water (200 cm^3) versigtig bygevoeg is en die reaksie vir 'n verdere 30 minute geroer is. Die waterige laag is met

dichlorometaan ($2 \times 25 \text{ cm}^3$) geëkstraheer, gewas met water ($1 \times 50 \text{ cm}^3$) en 10% waterige NaOH ($2 \times 50 \text{ cm}^3$), gedroog met MgSO_4 en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder om kru ferroseen-1,1'-dikarbonielchloried (3 g, 93%) as 'n donkerrooi vastestof te lewer.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.29 s (5H, C_5H_5), 4.62 t (2H, C_5H_4), 4.76 t (2H, C_5H_4), 7.30-7.55 m (4H, fenielprotone). IR (KBr) cm^{-1} : 1644 (C=O).

5.6.5 Ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)], 112 (skema 3.22, bladsy 89)

'n Oplossing van K_2CO_3 (55 mg, 0.40 mmol) in water (1 cm^3) is toegelaat om in 'n ysbad af te koel tot 5°C , waarna metielasiridien (25 mg, 0.40 mmol) bygevoeg is. 'n Mengsel van ferroseen-1,1'-dikarbonielchloried, 111 (62 mg, 0.20 mmol) en hekasaan (0.5 cm^3) is onder roering bygevoeg. Die reaksiemengsel is vir 2 ure in 'n ysbad geroer, geëkstraheer met eter ($3 \times 50 \text{ cm}^3$) porsies, met water gewas ($3 \times 50 \text{ cm}^3$), gedroog met MgSO_4 en die eter onder verminderde druk verwyder om ferroseen- α,α' -di[karboniel-1-(2-metielasiridien)] (55 mg, 78%) as donkerrooi kristalle te lewer.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 1.40 d (6H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.04 d (2H, $2 \times \text{CH}$), 2.5 -2.7 m (4H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.51 m (4H, 2 protone van C_5H_4), 4.89 m (4H, 4 protone van $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$). IR (KBr) cm^{-1} : 1663 (C=O); 1000 en 1100 (ongesustitueerde Cp van ferroseen).

5.7.1 Ferroseenaldehyd, 113, (skema 3.23, bladsy 94)

Ferroseenaldehyd is in 69% opbrengs berei soos beskryf in 'n gepubliseerde prosedure⁹⁵.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.29 s (5H, C_5H_5), 4.62 t (2H, C_5H_4), 4.82 t (2H, C_5H_4), 9.70 s (1H, -H). IR (KBr) cm^{-1} : 1680 (C=O).

5.7.2 Bensoïelferroseen, **118**, (skema 3.23, bladsy 94)

By 'n mengsel van ferroseen (6.62 g, 35.6 mmol), bensoïelchloried (5 g, 35.6 mmol) en droë dichlorometaan, is watervrye AlCl_3 (6.96, 52.2 mmol) oor 20 minute bygevoeg. Die reaksie is toegelaat om te refluks vir 1.5 uur waarna die reaksiemengsel oor ys gegooi is. Die dichlorometaan laag is met water ($3 \times 150 \text{ cm}^3$) en 10 % NaOH ($1 \times 150 \text{ cm}^3$) gewas, met MgSO_4 gedroog en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder om kwantitatief bensoïelferroseen, **118**, te lewer. Smeltpunt $106\text{--}107^\circ\text{C}$.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.22 s (5H, C_5H_5), 4.61 t (2H, C_5H_4), 4.92 t (2H, C_5H_4) 7.4-7.99 m (5H, C_6H_5); IR (KBr) cm^{-1} : 1644 (C=O).

5.7.3 Diferrosenielketoon, **115**, (skema 3.23, bladsy 94)

By 'n mengsel van ferroseen (25 mg, 0.13 mmol), ferrosenoïelchloried (33.5 mg, 0.13 mmol) en dichlorometaan (1 cm^3) in 'n ysbad en onder stikstof, is AlCl_3 bygevoeg teen 'n tempo sodanig dat die temperatuur onder 5°C bly. Die reaksiemengsel is vir 'n halfuur in 'n ysbad geroer en daarna vir 2 ure by kamertemperatuur waarna yswater (0.3 cm^3) bygevoeg is en die mengsel vir nog 15 minute geroer is. Die reaksiemengsel is met dichlorometaan ($2 \times 50 \text{ cm}^3$) geëkstraheer, met water ($2 \times 50 \text{ cm}^3$) en 10% NaOH ($1 \times 50 \text{ cm}^3$) gewas, gedroog met MgSO_4 en die oplosmiddel verwyder onder verminderde druk om **115** (28.53 mg, 55%) as 'n donker rooibruin poeier te gee. Smeltpunt: ontbind

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.21 s (10H, $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$), 4.54 t (4H, 2H van $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$), 5.02 t (4H, 2H van $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$). IR (KBr) cm^{-1} : 1611 (C=O)

5.7.4 Ferrosenoïelasied, **117**⁹⁷, (skema 3.23, bladsy 94)

By 'n oplossing van natriumasied (15.7 mg, 0.24 mmol) in water (1 cm^3) geplaas in 'n ysbad is ferrosenoïelchloried (50 mg, 0.2 mmol) opgelos in aseton (1 cm^3) gevoeg. Die reaksiemengsel is vir 1 uur in 'n ysbad en daarna vir 2 ure by kamertemperatuur geroer,

waarna dit met eter geëkstraheer is, gewas met water ($3 \times 50 \text{ cm}^3$), gedroog met MgSO_4 en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder is. Smeltpunt: $67\text{--}69^\circ\text{C}$.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.29 s (5H, C_5H_5), 4.53 t (2H, C_5H_4), 4.84 t (2H, C_5H_4). IR (KBr) cm^{-1} : 1680 (C=O), 2152 (N_3)..

5.7.5 Ferroseenamied, 116, (skema 3.23, bladsy 94)

Droë ammoniakgas is deur 'n oplossing van ferrosenoëelchloried (50 mg, 1.0 mmol) in droë heksaan (20 cm^3) geborrel vir 30 minute. Die presipitaat is in eter opgelos, met water ($3 \times 50 \text{ cm}^3$) gewas, gedroog met MgSO_4 en die oplosmiddel verwyder onder verminderde druk om kwantitatief ferroseenamied te lewer as 'n liggeel poeier. Smeltpunt $170\text{--}171^\circ\text{C}$.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.25 s (5H, C_5H_5), 4.41 t (2H, C_5H_4), 4.69 t (2H, C_5H_4), 5.2 s (2H, $-\text{NH}_2$).. IR (KBr) cm^{-1} : 1611 (C=O).

5.7.6 Ferrosenielmetanoaat⁹⁶, 114, (skema 3.23, bladsy 94)

'n Mengsel van ferrosenoësuur (1 g, 4.33 mmol), metanol (1.4 g, 43.7 mmol) en H_2SO_4 (0.1 cm^3) is vir 4 ure onder terugvloei verhit, waarna die reaksiemengsel met eter geëkstraheer is, gewas met NaHCO_3 (gekons. oplossing) ($1 \times 50 \text{ cm}^3$), gedroog met MgSO_4 en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder om 1.02 g (96%) ferrosenielmetanoaat as 'n donkerrooi aromatiese poeier te gee. Smeltpunt $65\text{--}67^\circ\text{C}$. ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.23 s (5H, C_5H_5), 4.42 t (2H, C_5H_4), 4.82 t (2H, C_5H_4). IR (KBr) cm^{-1} : 1716 (C=O).

5.7.7 Trifluoroasetielferroseen, 119, (skema 3.23, bladsy 94)

By ferroseen (5 g, 27 mmol), AlCl_3 (3.6 g, 27 mmol) opgelos in dichlorometaan (100 cm^3) is gevoeg trifluoroasynsuuranhidried (2.8 cm^3) opgelos in 50 cm^3 dichlorometaan. Die reaksiemengsel is oornag by kamertemperatuur geroer waarna dit op ys gegooi is. By die heterogene mengsel is 'n verdere 50 cm^3 dichlorometaan gevoeg waarna die organiese

laag van die waterlaag geskei is. Die waterlaag is met dichlorometaan ($1 \times 50 \text{ cm}^3$) gewas waarna die oplosmiddel van die gekombineerde organiese fases verwyder is onder verminderde druk om 2.1 g kru produk te lewer. Die helderrooi produk is in hekseen:eter 3:1 op 'n silikagel kolom gesuiwer en **119** is as die tweede band in slegs 20% (200 mg) as 'n spektroskopies suiwer donkerrooi olie herwin. Die kolom het kenmerkende strepe van ontbinding getoon.

^1H KMR (300 MHz, CDCl_3)/dpm: 4.78 t (2H, C_5H_4), 4.32 t (2H, C_5H_4), 5.02 s (5H, C_5H_5). IR (KBr) cm^{-1} : 1689 (C=O).

Opsomming

In 'n poging om migreringstendense van ferroseen in saamgestelde dryfmiddels te oorkom, is 2,2-di(etielferroseniel)propaan en butaseen as hoë brandspoedkatalisatore gesintetiseer en geëvalueer. Beide is baie goeie hoë brandspoedkatalisatore in saamgestelde dryfmiddels, maar laasgenoemde beskik oor die beste verouderingseienskappe omdat die ferroseniel groep kovalent aan die dryfmiddelbinder gebind is.

Poliepichlorohidrien is as 'n suurstofryke energetiese dryfmiddelbinder ontwikkel ten einde 'n saamgestelde dryfmiddel daar te stel wat rookloos brand.

Isoftaloïeldi-1-(2-metiel)asiridien (HX-752) en 'n dimetielasiridien ferrosenoïelkonjugaat is as bindmiddel gesintetiseer. Laasgenoemde is ontwikkel om 'n bindmiddel daar te stel wat as hoë brandspoedkatalisator kan funksioneer.

Kern magnetiese resonans spektroskopie, infrarooi karbonielstrekingsfrekwensies en formele reduksiepotensiale van ferroseen karbonielverbindings van die vorm FcCOR is gebruik om groepselektronegatiwiteite van die $\text{R} = \text{Fc}^+, \text{N}_3^-, \text{H}, \text{OMe}, \text{OH}^-$ en NH_2 te bepaal.

Die kwalitatiewe orde van elektrononttrekkende eienskappe is as volg bepaal:

mees elektrononttrekkend: $\text{CF}_3(0.508\text{mV}) > \text{Fc}^+(0.444\text{mV}) > \text{N}_3^-(0.387\text{mV}) > \text{H}(0.366\text{mV}) > \text{C}_6\text{H}_5(0.333) \sim \text{CH}_3(0.331\text{mV}) > \text{OMe}(0.327\text{mV}) > \text{OH}^-(0.319\text{mV}) > \text{Fc}(0.263\text{mV}) \sim \text{NH}_2(0.261\text{mV})$: mins elektrononttrekkend

Abstract

2,2-di(ethylferrocenyl)propane and butacene were synthesised and evaluated in an attempt to overcome the migration tendencies of ferrocene. Both are very efficient as high burning rate catalysts in composite propellants, but the latter, in which the ferrocenyl group is covalently bonded to the propellant binder, has superior ageing characteristics.

Poly epichlorohydrin was developed as an oxygen-rich energetic propellant binder in order to establish a composite propellant that burns without a smoke trace.

Isophthaloyldi-1-(2-methyl)aziridine (HX-752) and a dimethylaziridine ferrocenoic conjugate were synthesised as binders. The latter was synthesised in order to develop a binder that also possesses high burning rate catalytic properties.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy, infrared carbonyl stretching frequencies and formal reduction potentials were used to determine group electronegativities of ferrocene carbonyl derivatives of the form FcCOR with $\text{R} = \text{Fc}^+$, N_3^- , H , OMe , OH^- and NH_2 . The qualitative order of electron withdrawing qualities were determined as follows:

Strongest electron withdrawing: $\text{CF}_3(0.508\text{mV}) > \text{Fc}^+(0.444\text{mV}) > \text{N}_3^-(0.387\text{mV}) > \text{H}(0.366\text{mV}) > \text{C}_6\text{H}_5(0.333\text{mV}) \sim \text{CH}_3(0.331\text{mV}) > \text{OMe}(0.327\text{mV}) > \text{OH}(0.319\text{mV}) > \text{Fc}(0.263\text{mV}) \sim \text{NH}_2(0.261\text{mV})$:

weakest electron withdrawing

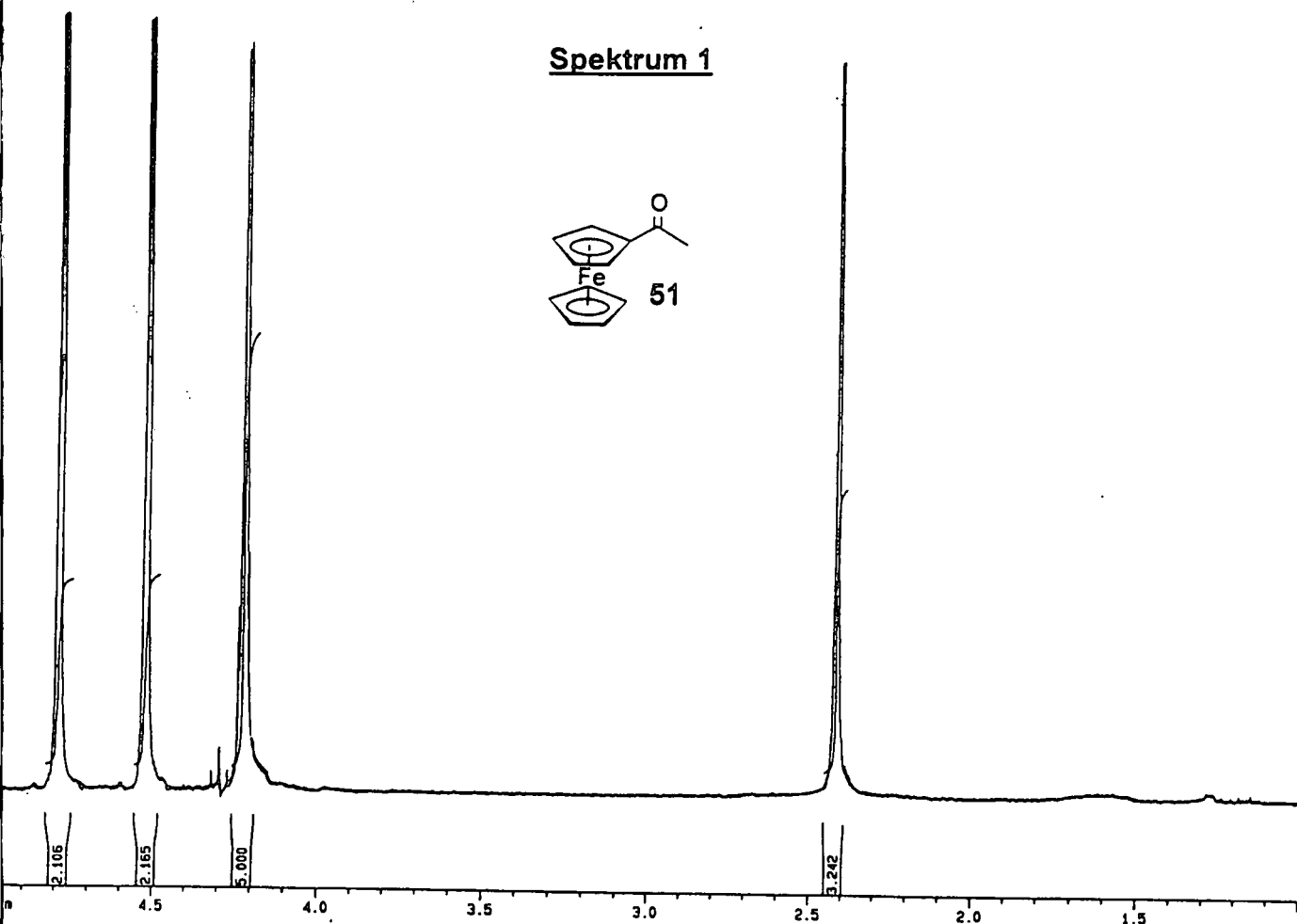
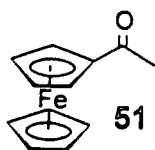
Ek, **Suzanne Elizabeth Maree**, verklaar dat die verhandeling wat hierby vir die graad Magister Scientiae in Chemie aan die Universiteit van die Oranje Vrystaat deur my ingedien word, my selfstandige werk is en nie voorheen deur my vir 'n graad aan 'n ander universiteit/fakulteit ingedien is nie. Ek doen voorts afstand van outeursreg op die verhandeling ten gunste van die universiteit van die Oranje-Vrystaat.

Geteken te Blenfontein op^{9de}.....dag van November...1998

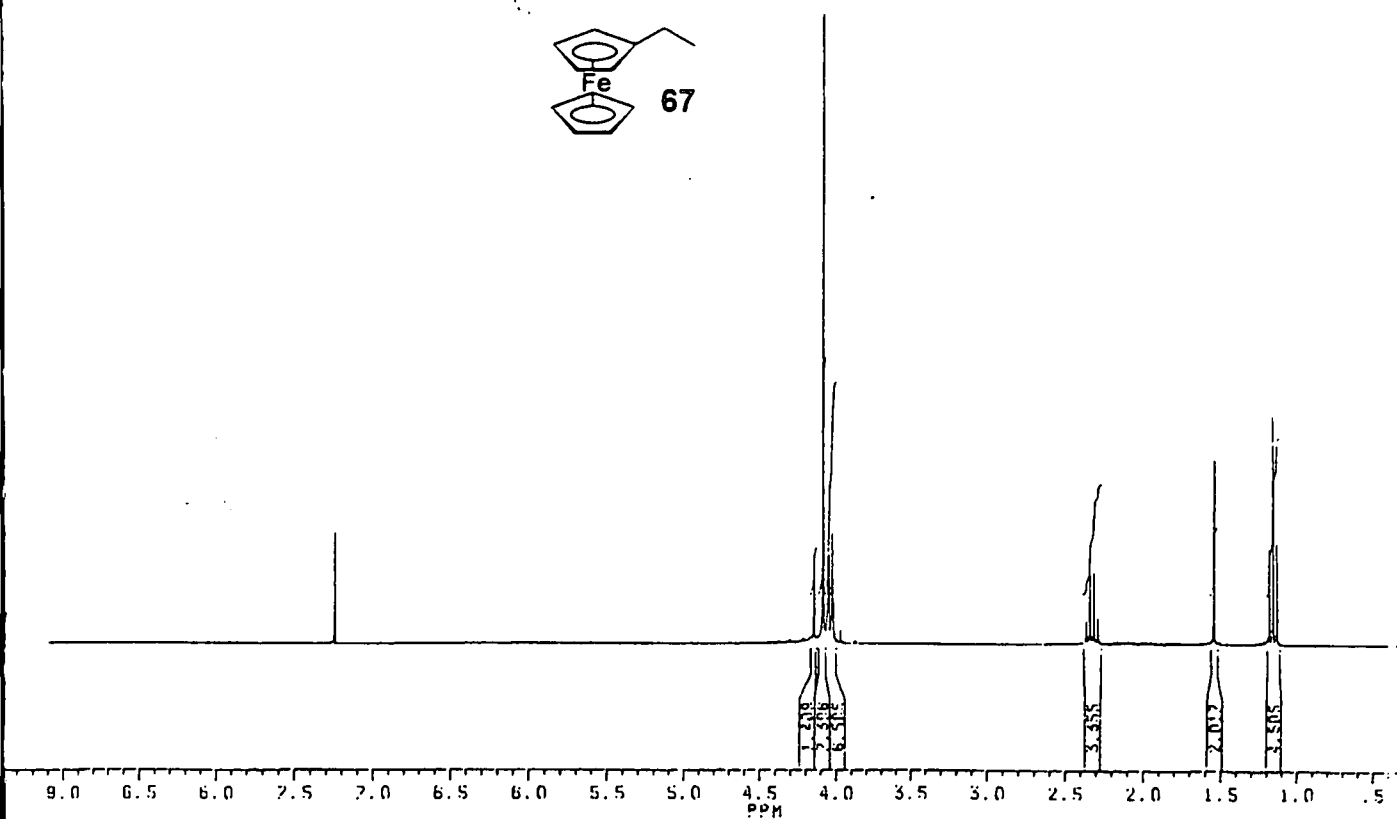
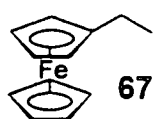
.....S. Maree.....

Suzanne Elizabeth Maree

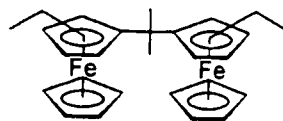
Spektrum 1



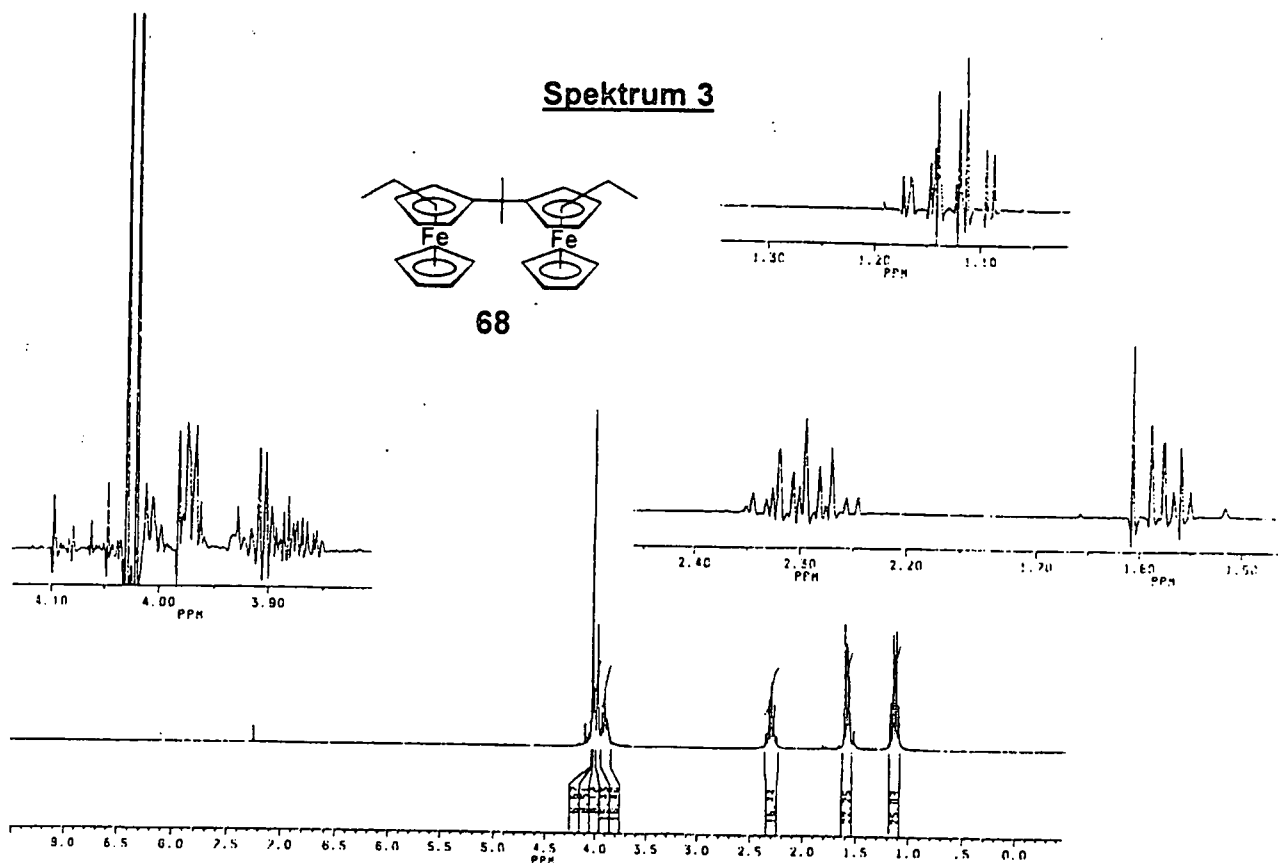
Spektrum 2



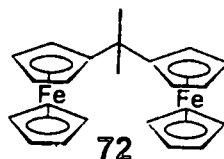
Spektrum 3



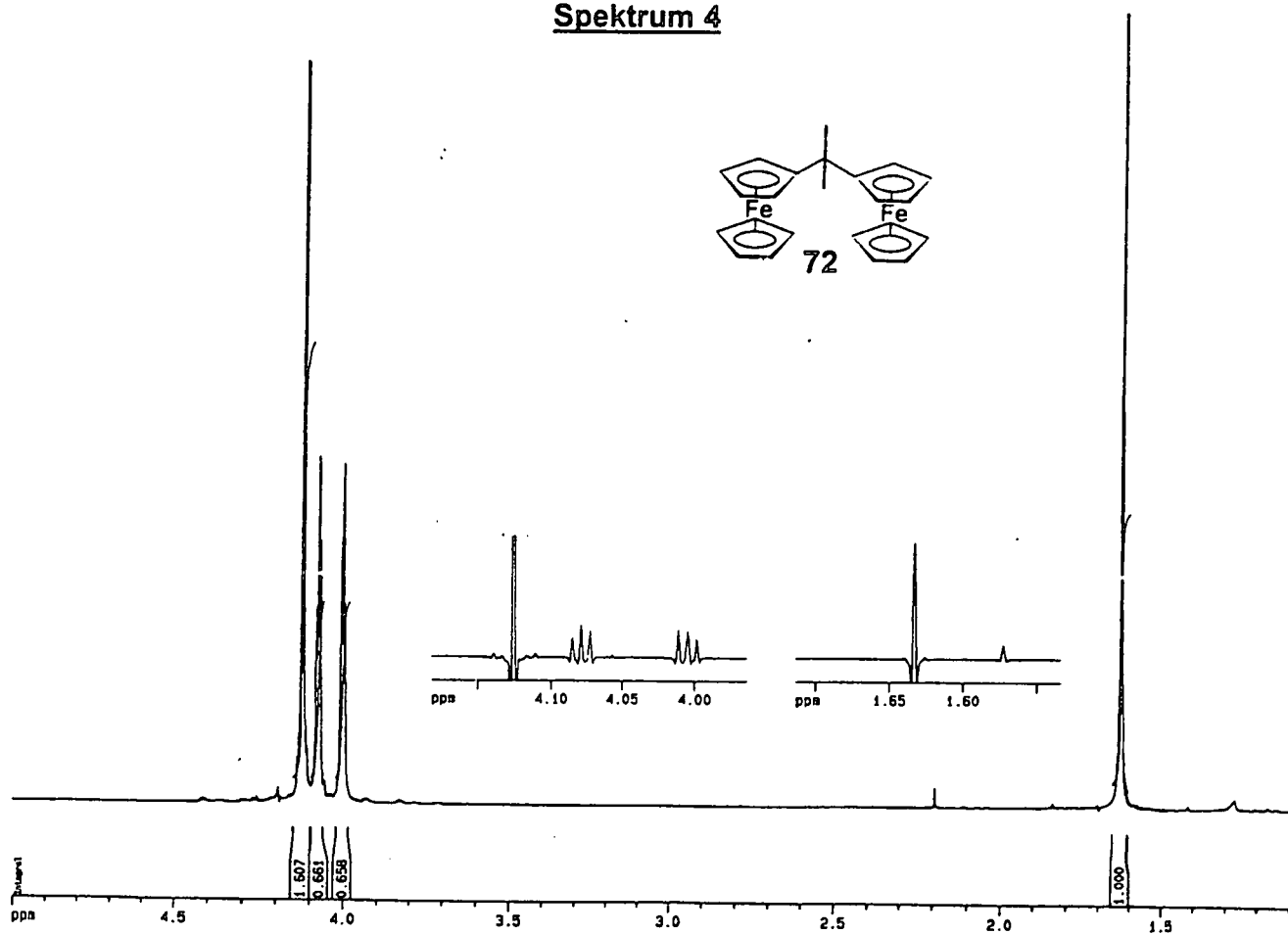
68



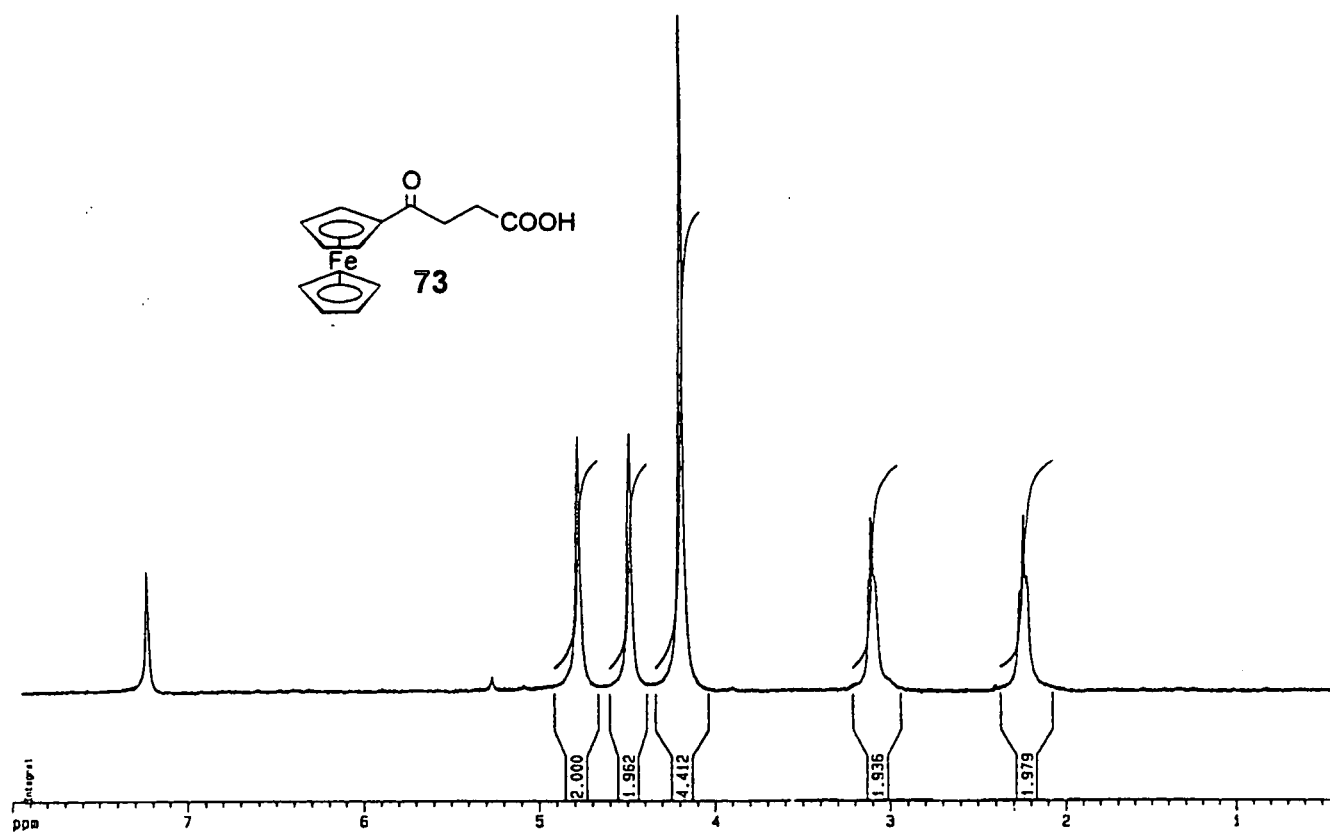
Spektrum 4



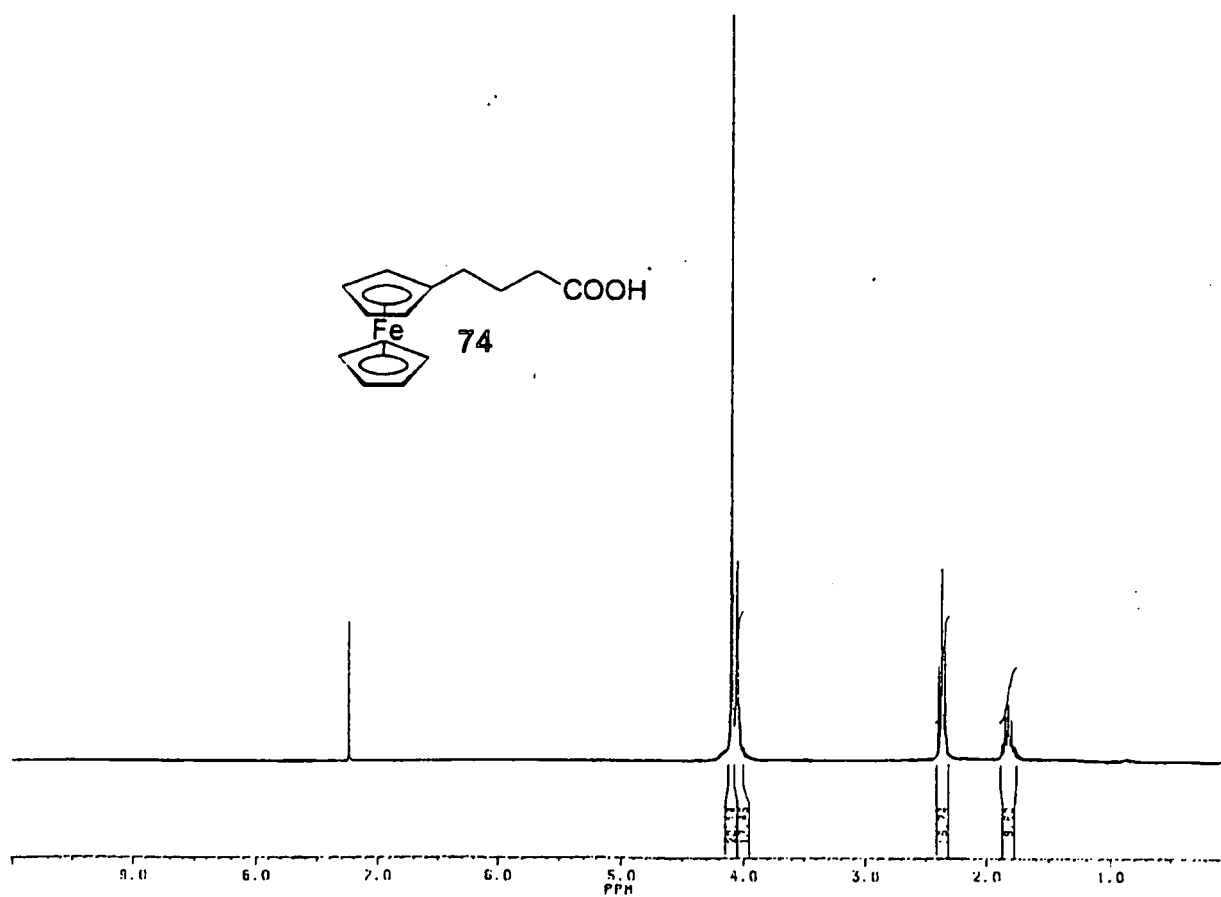
72



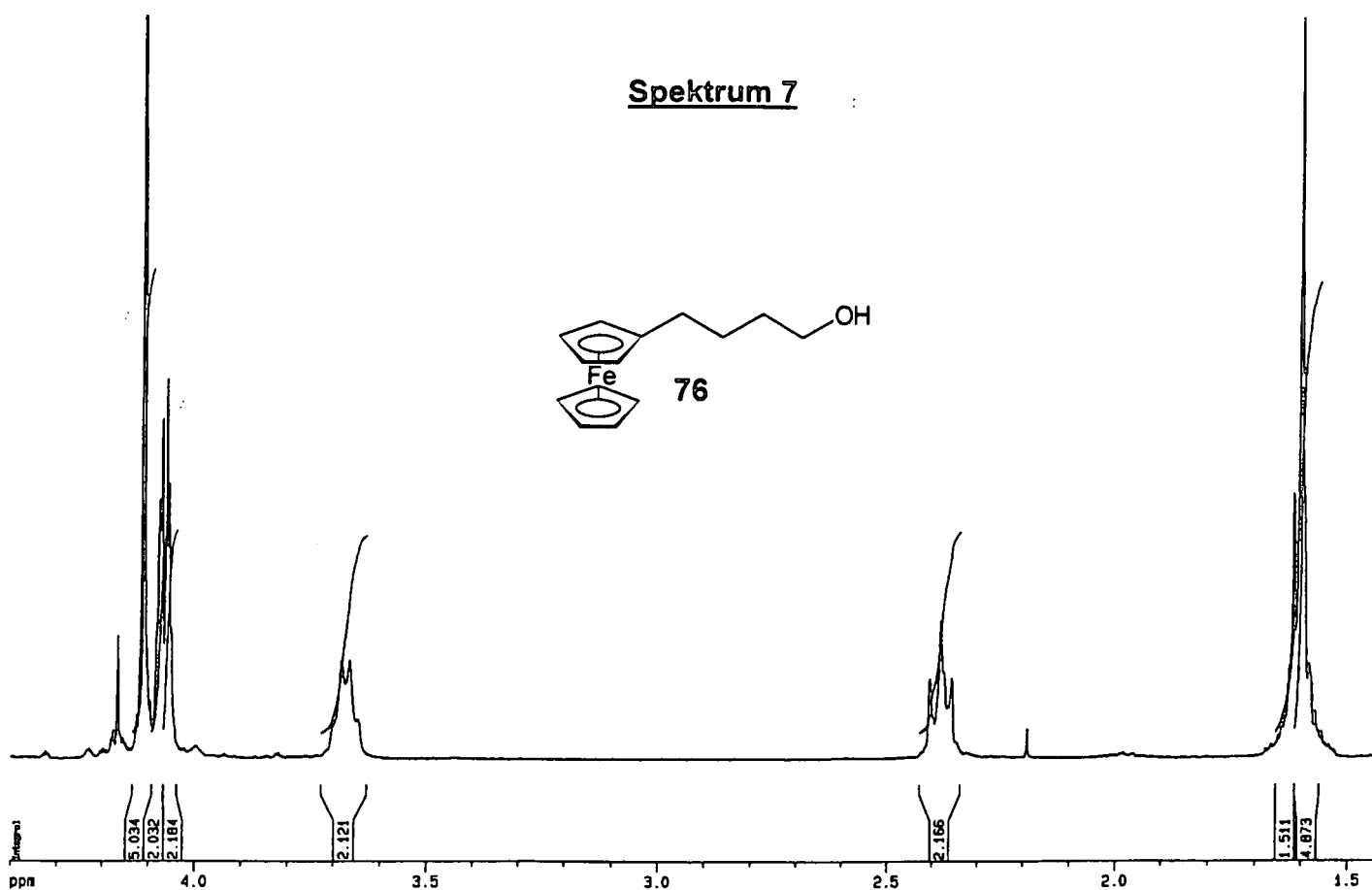
Spektrum 5



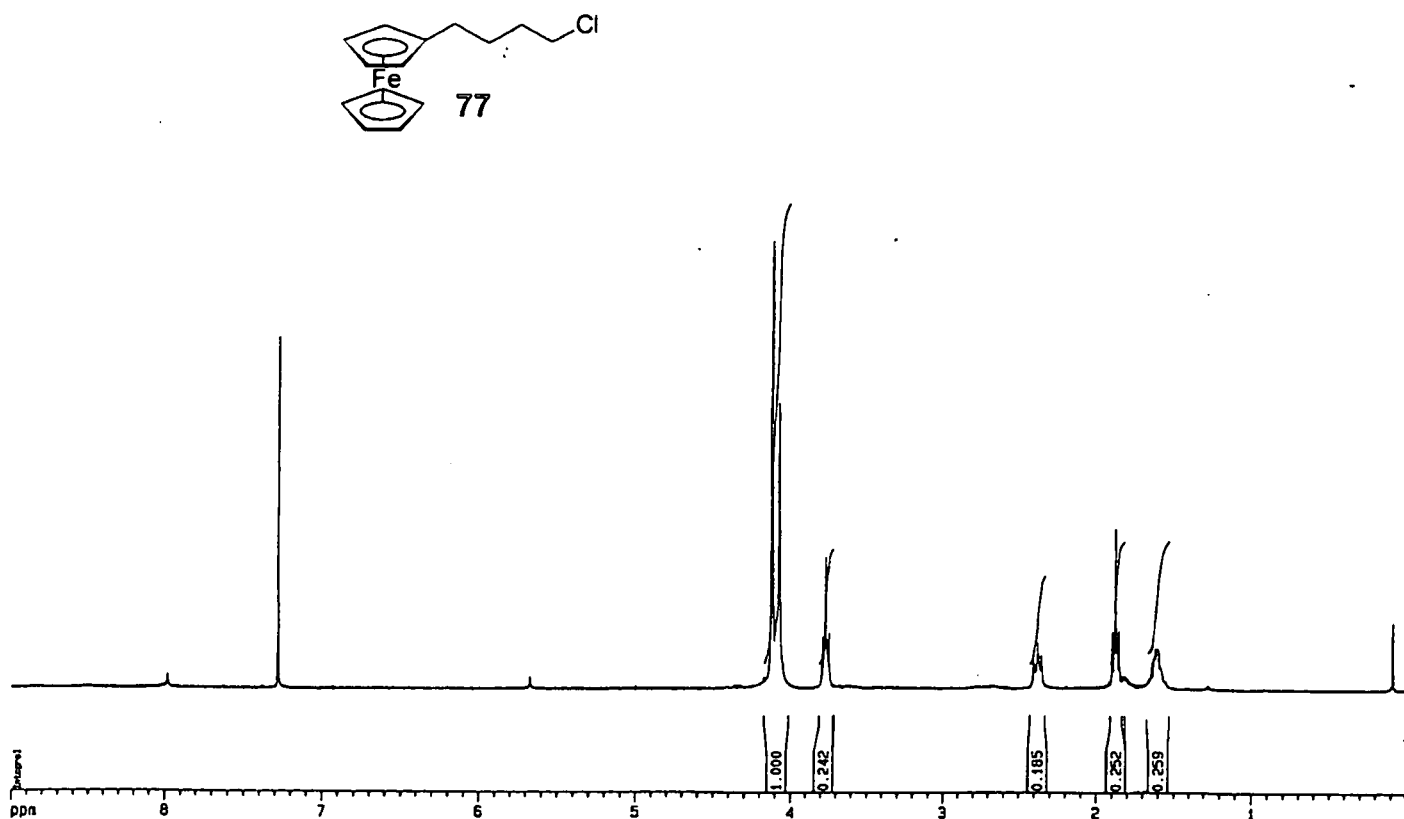
Spektrum 6



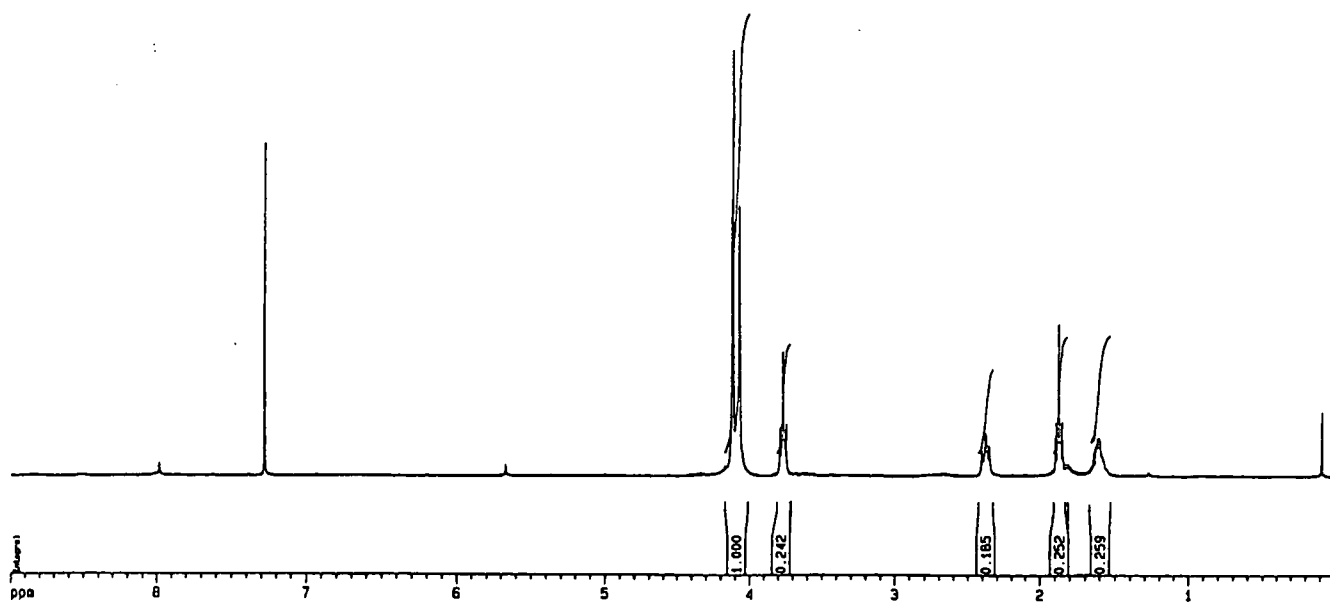
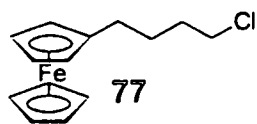
Spektrum 7



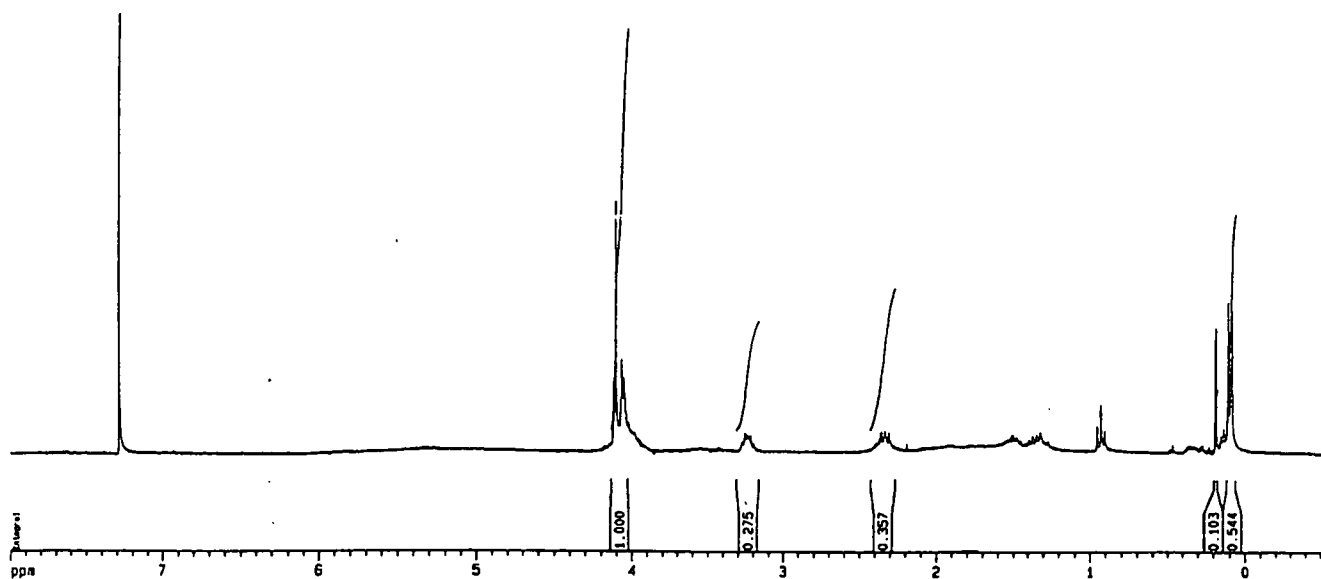
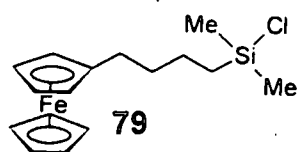
Spektrum 8



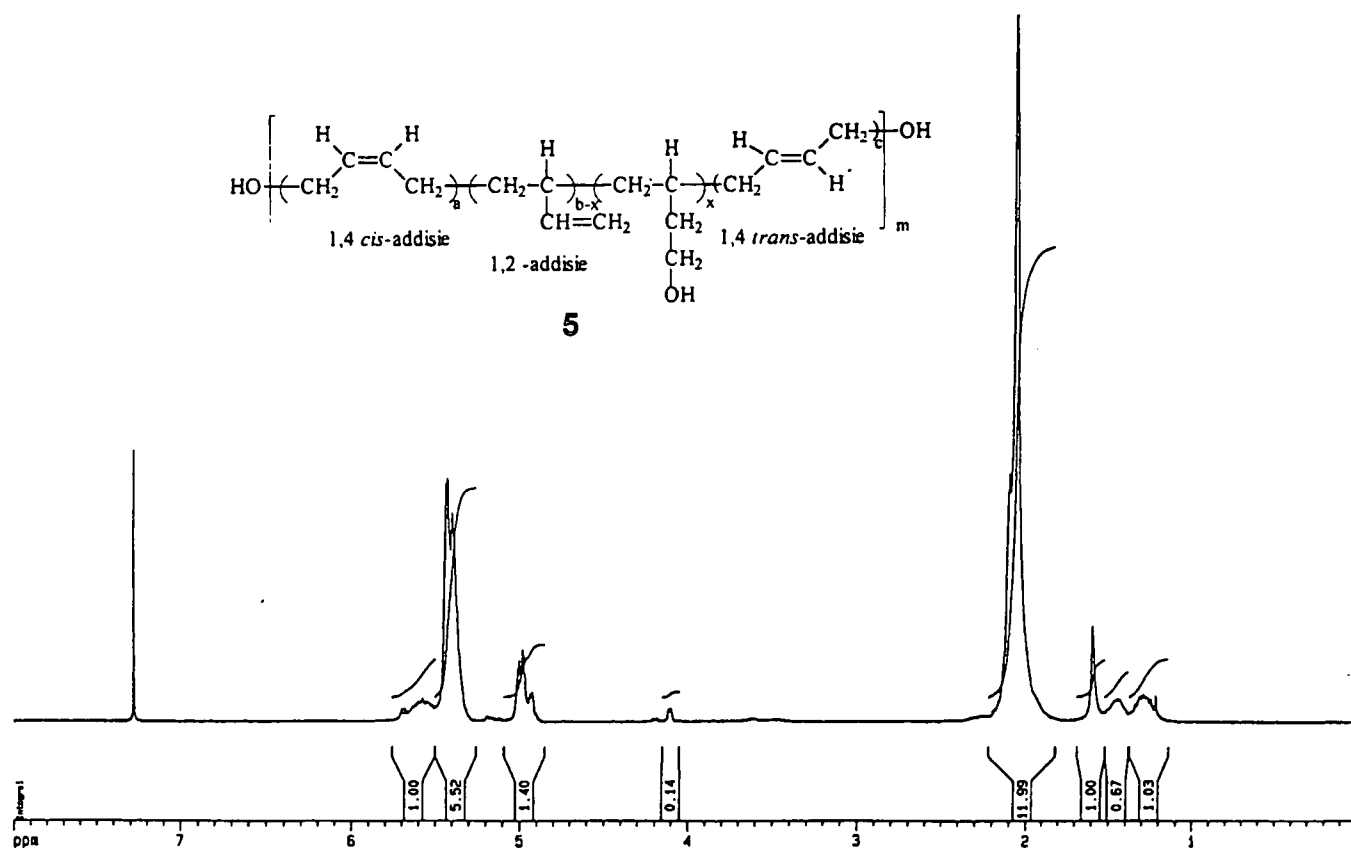
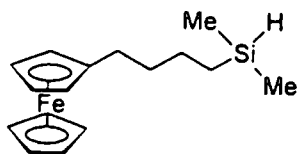
Spektrum 9



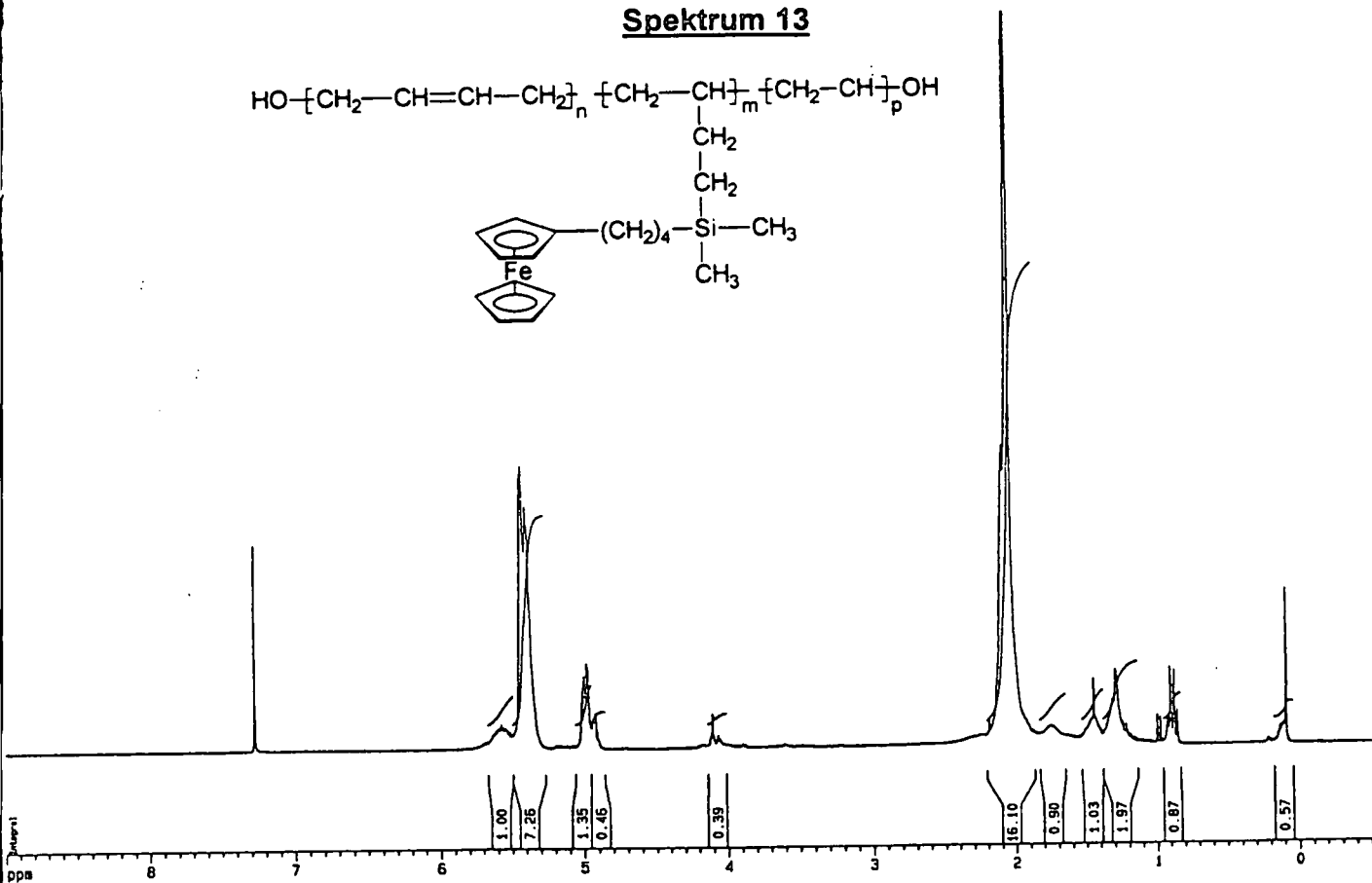
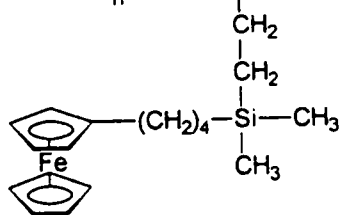
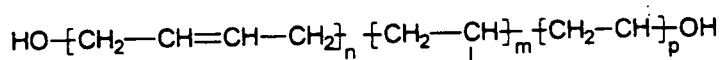
Spektrum 10



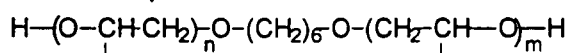
3



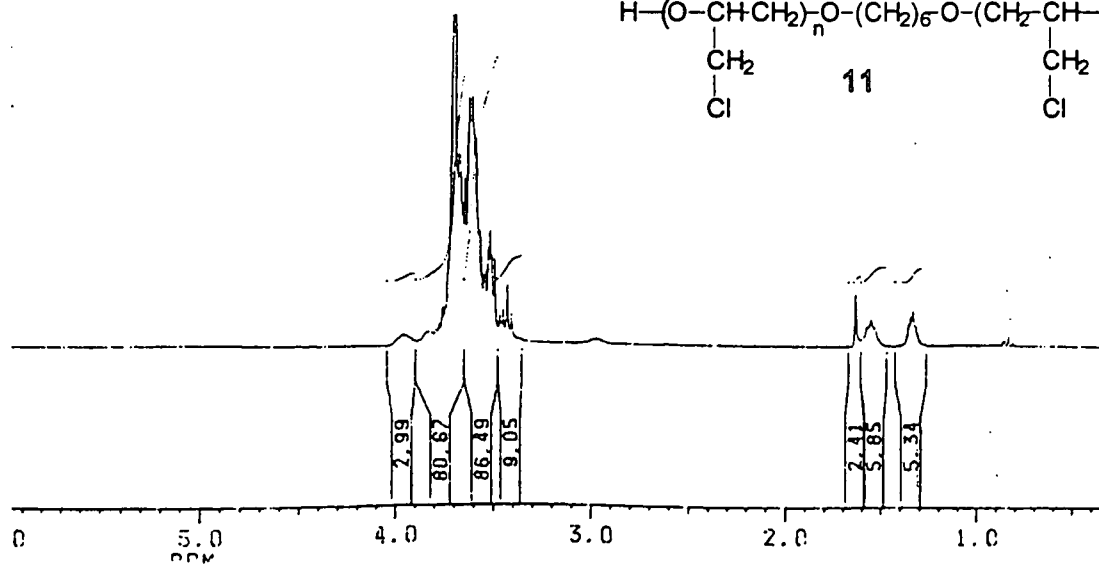
Spektrum 13



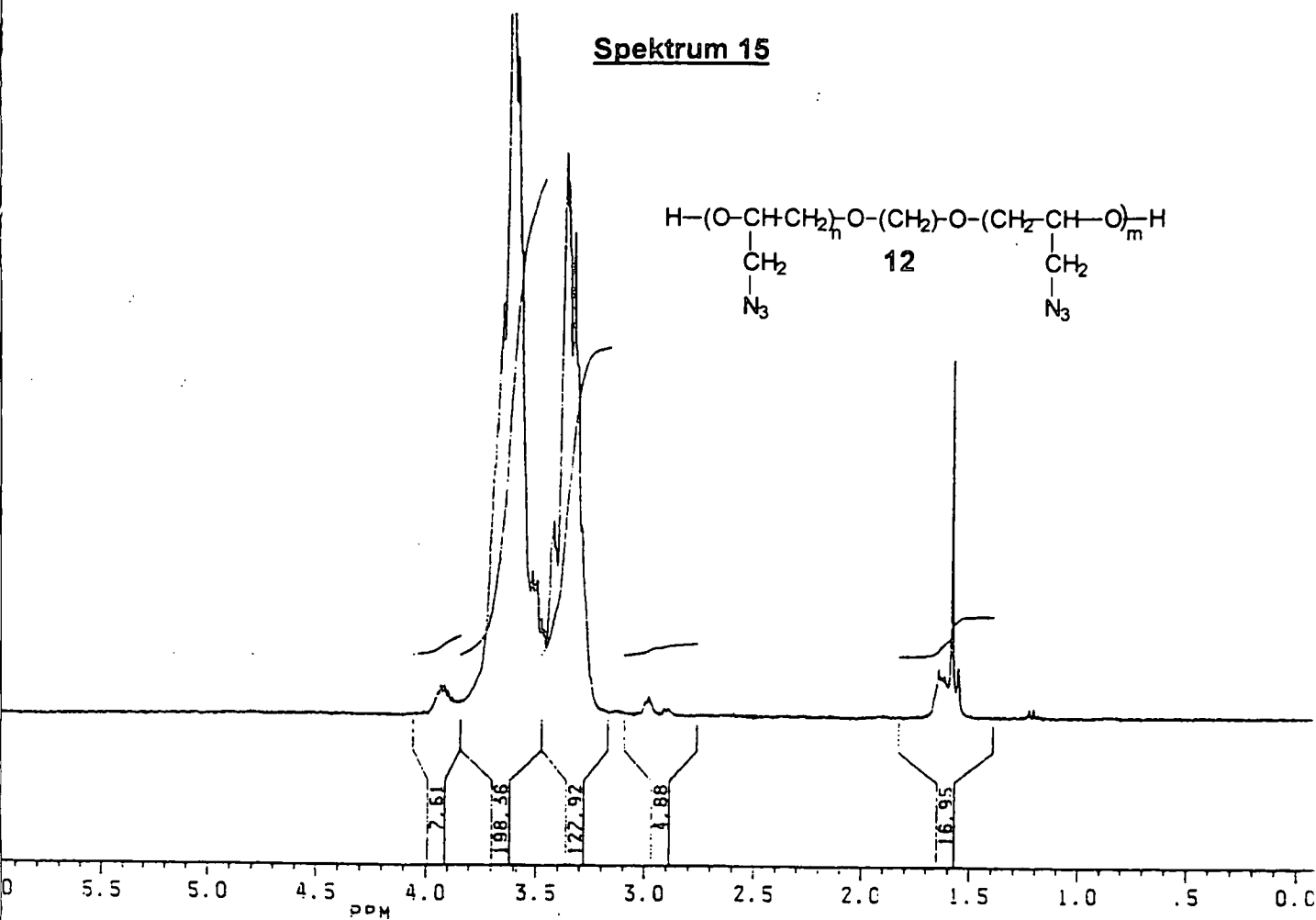
Spektrum 14



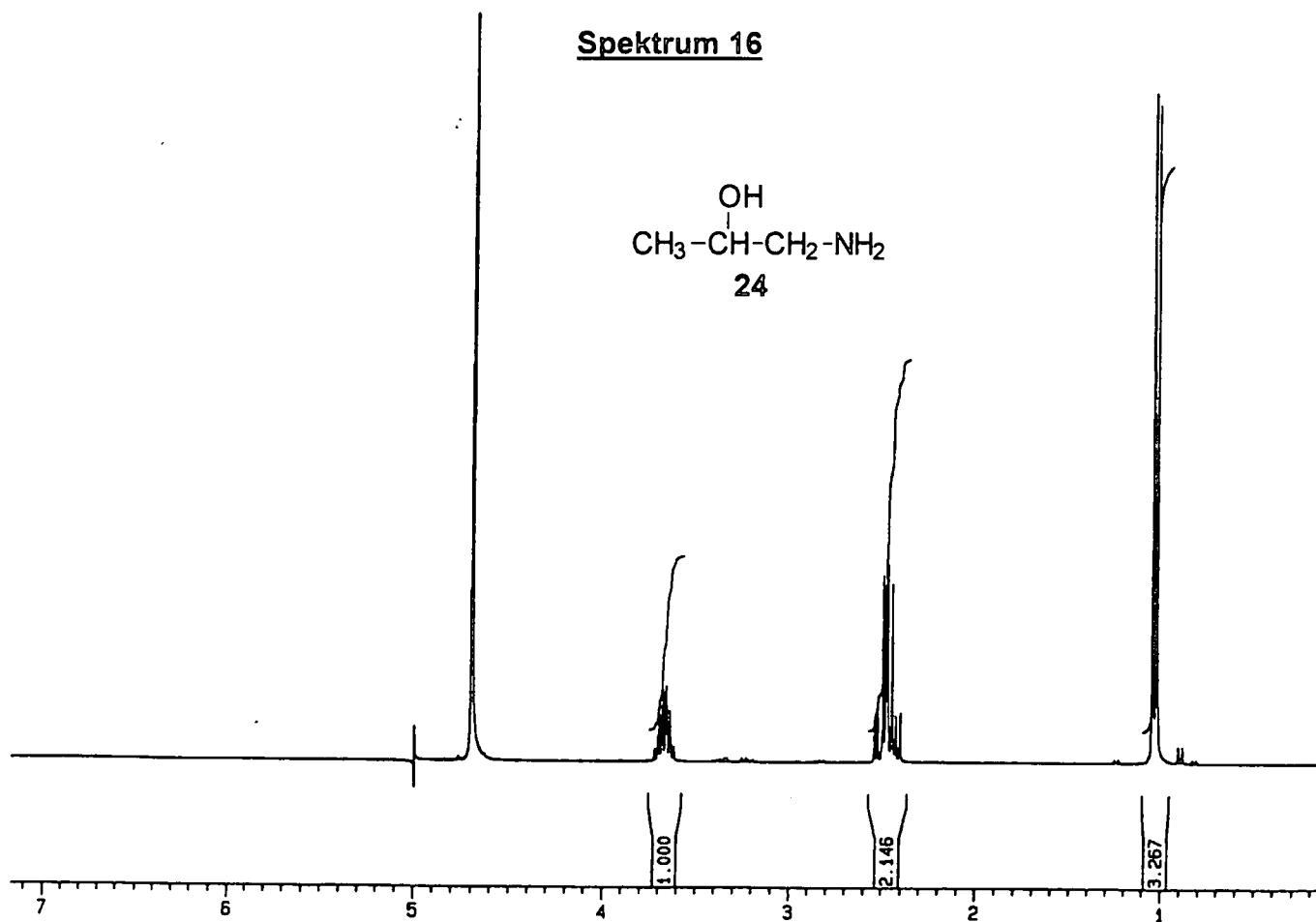
11



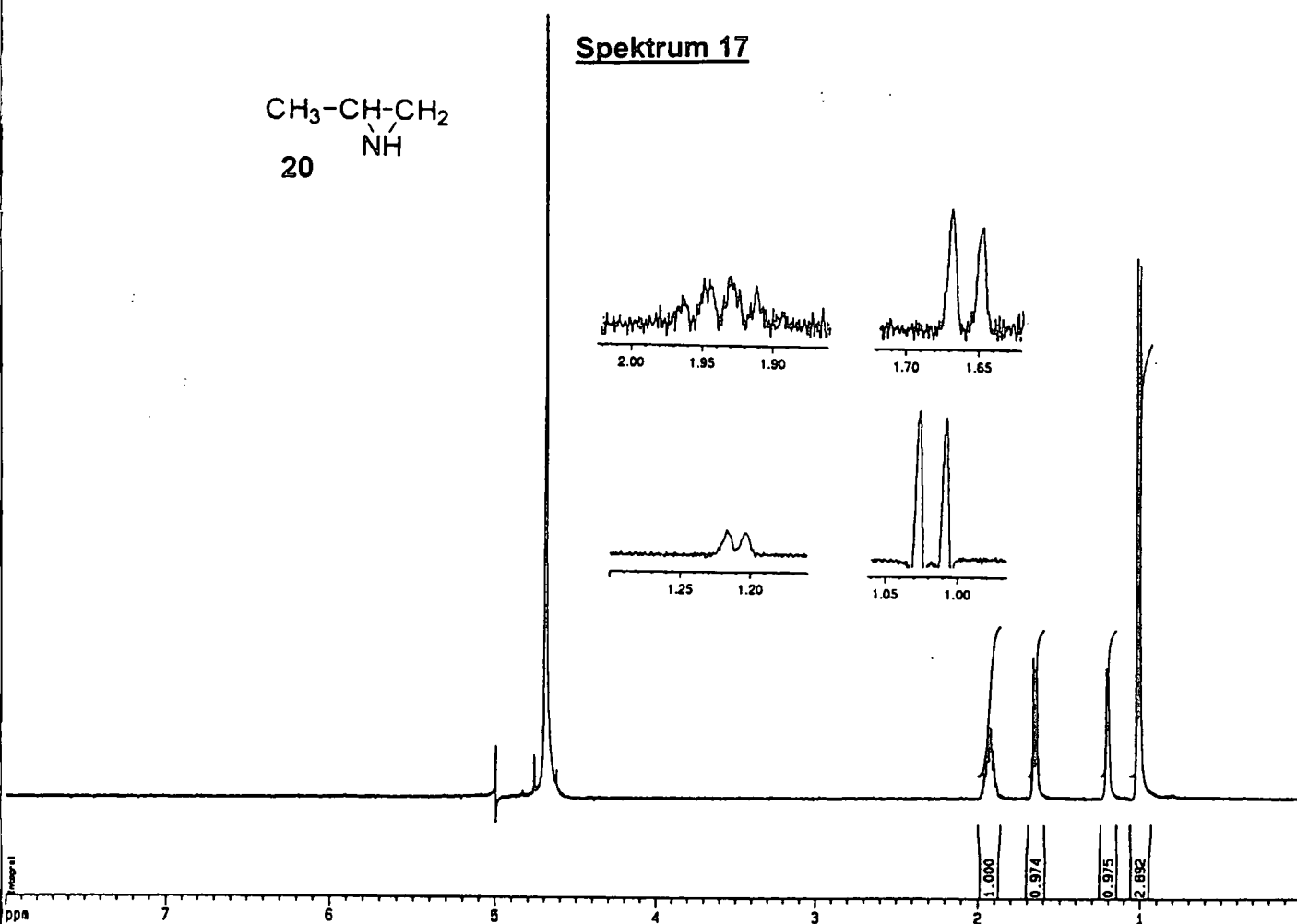
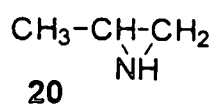
Spektrum 15



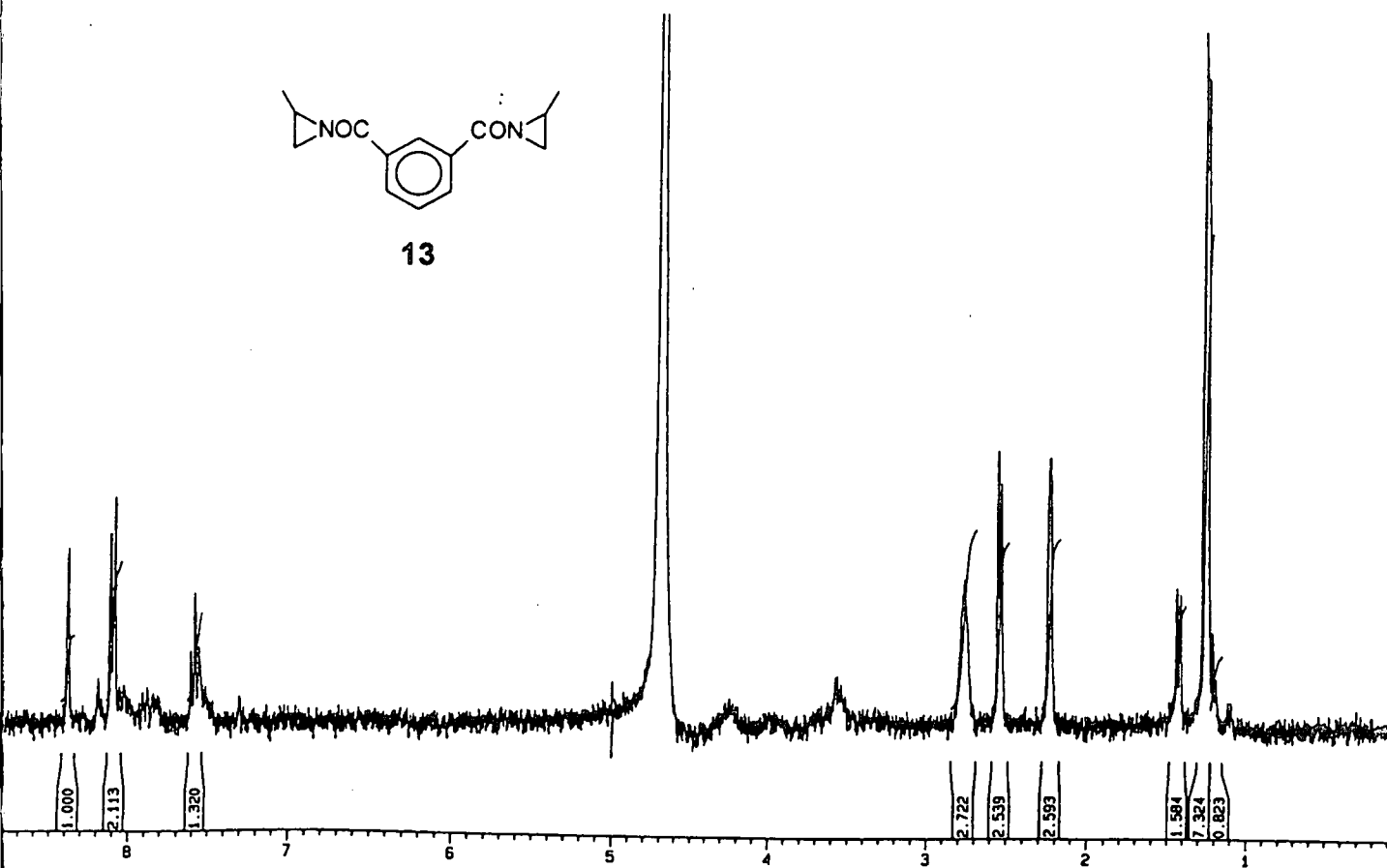
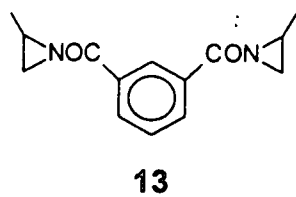
Spektrum 16



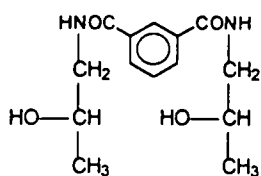
Spektrum 17



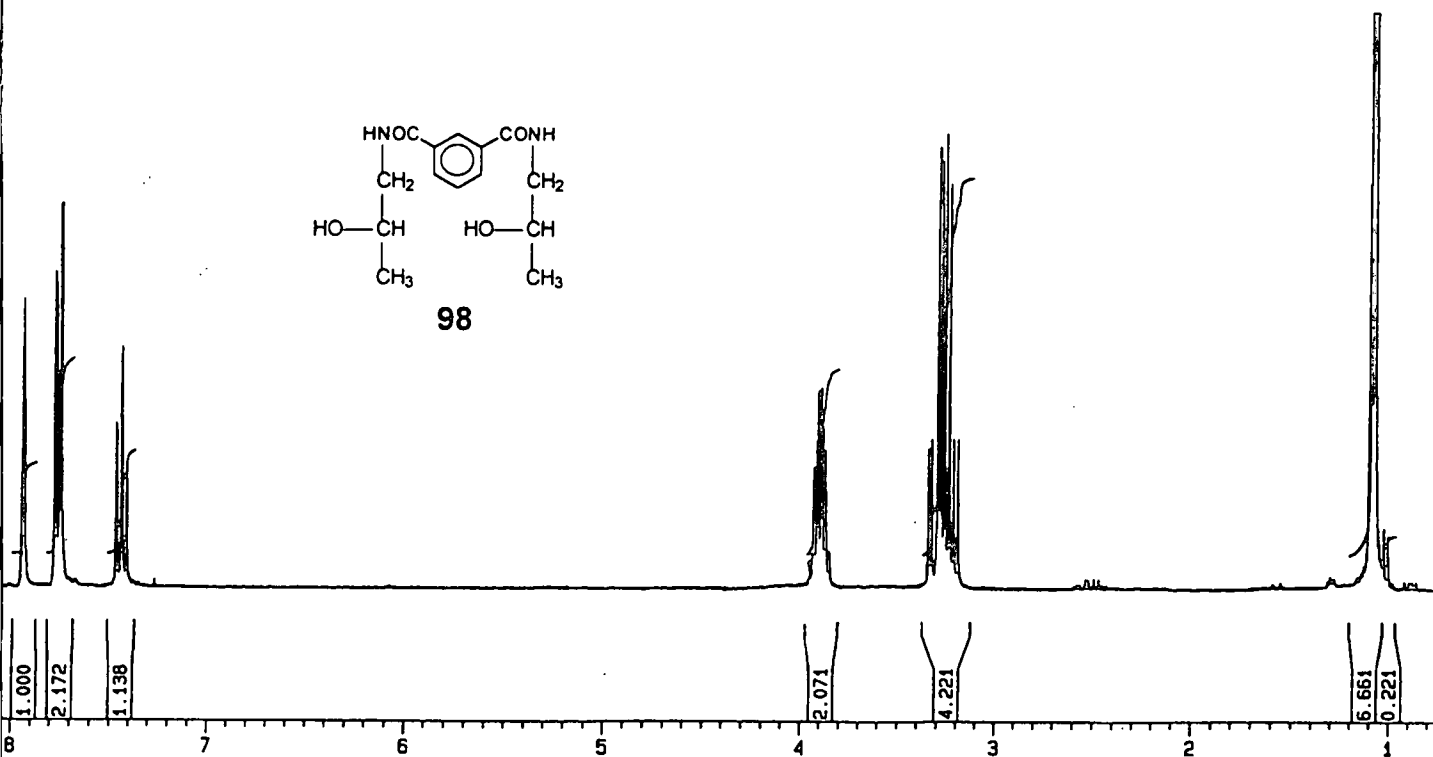
Spektrum 18



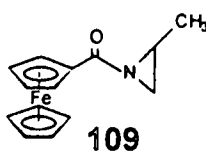
Spektrum 19



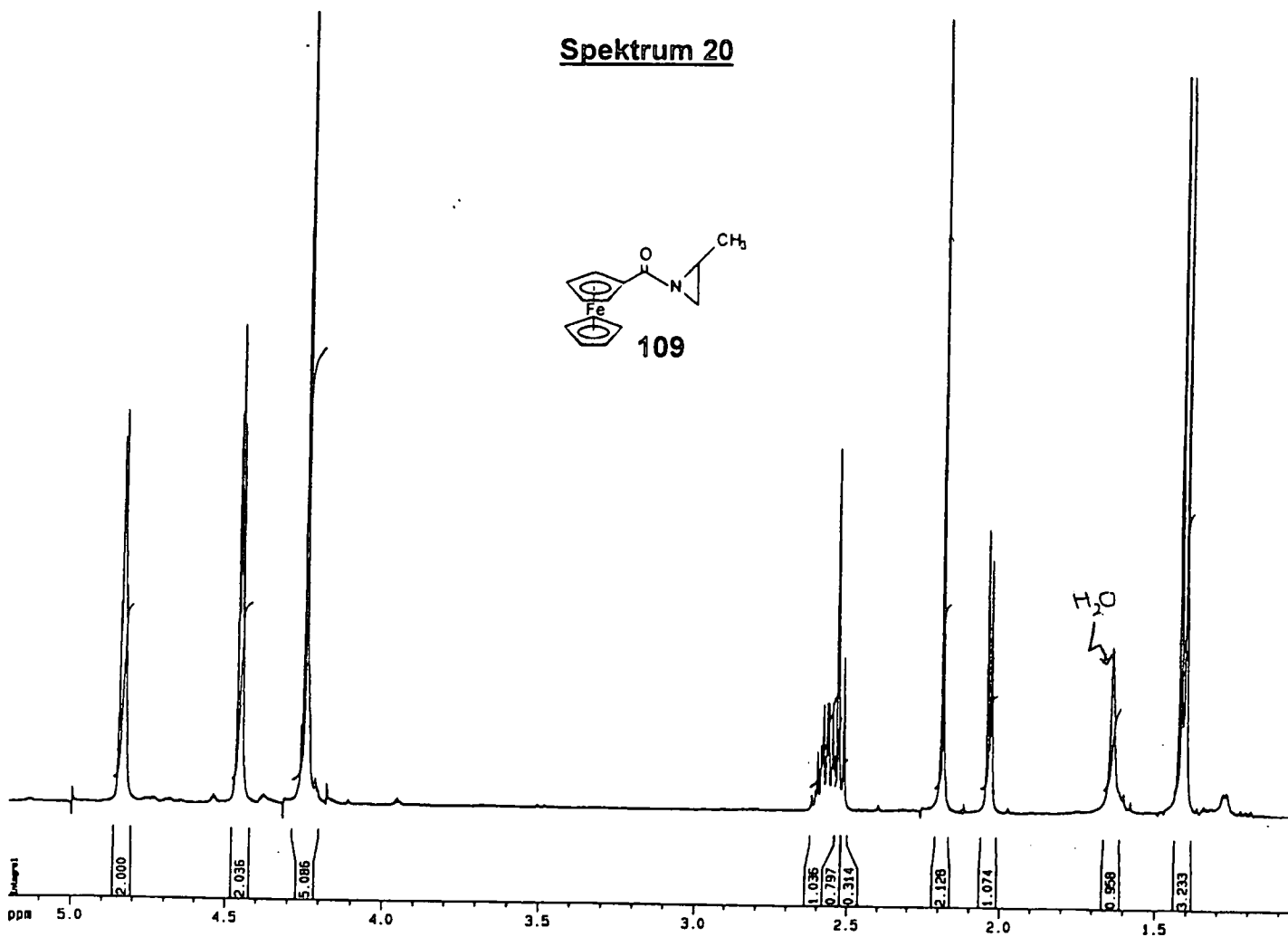
98



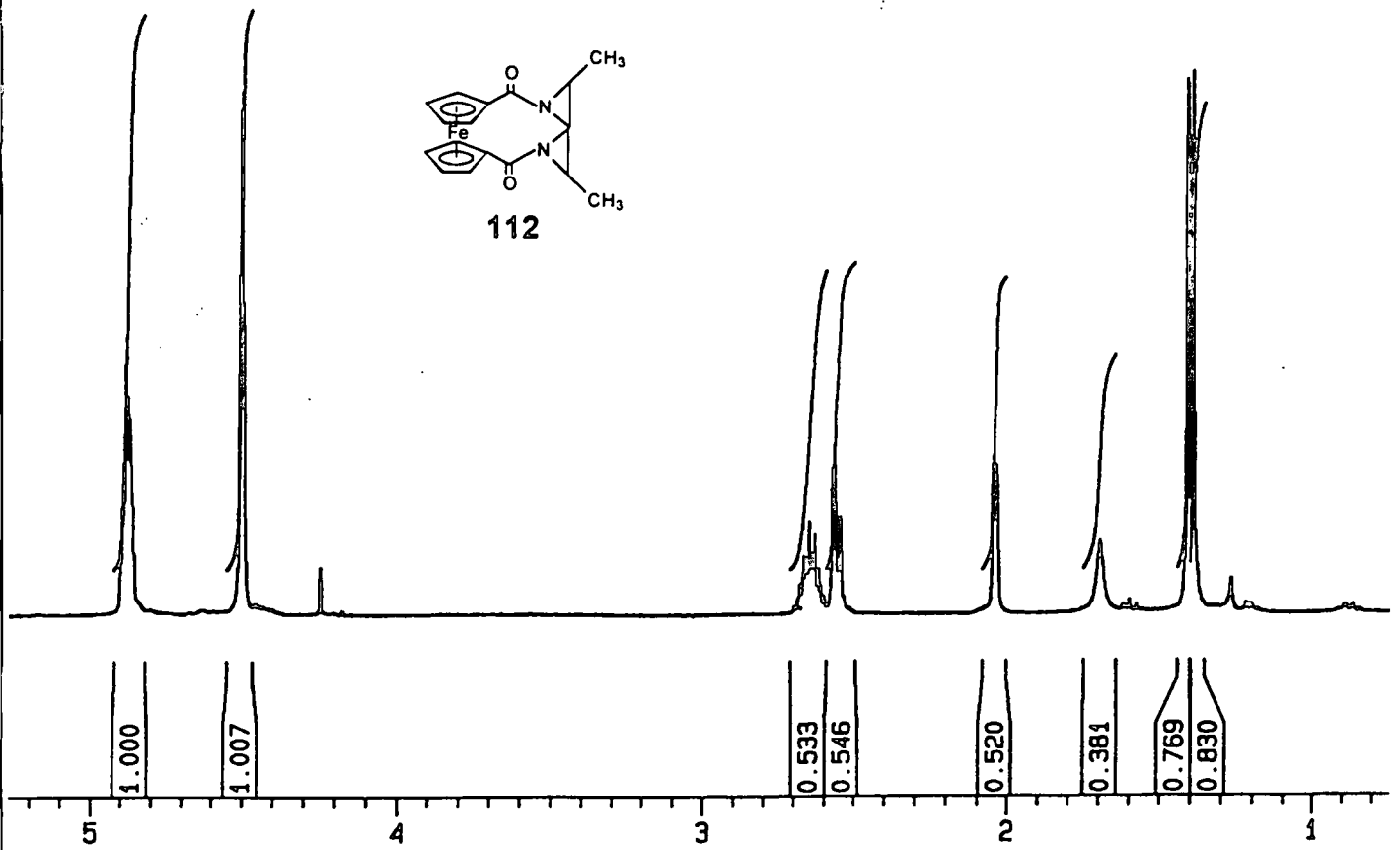
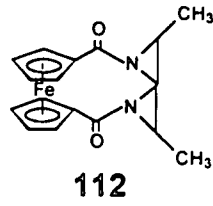
Spektrum 20



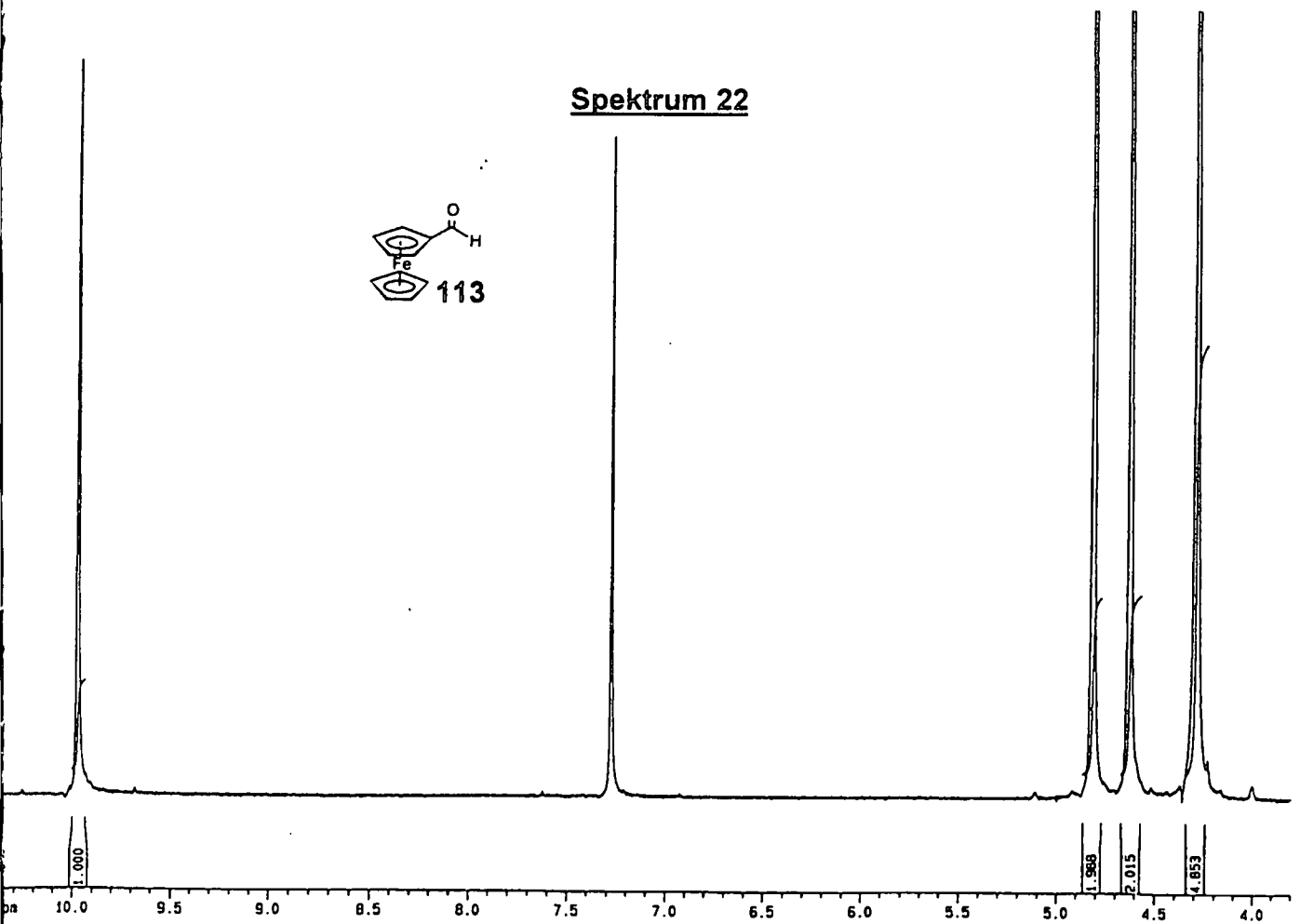
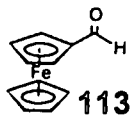
109

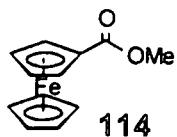


Spektrum 21

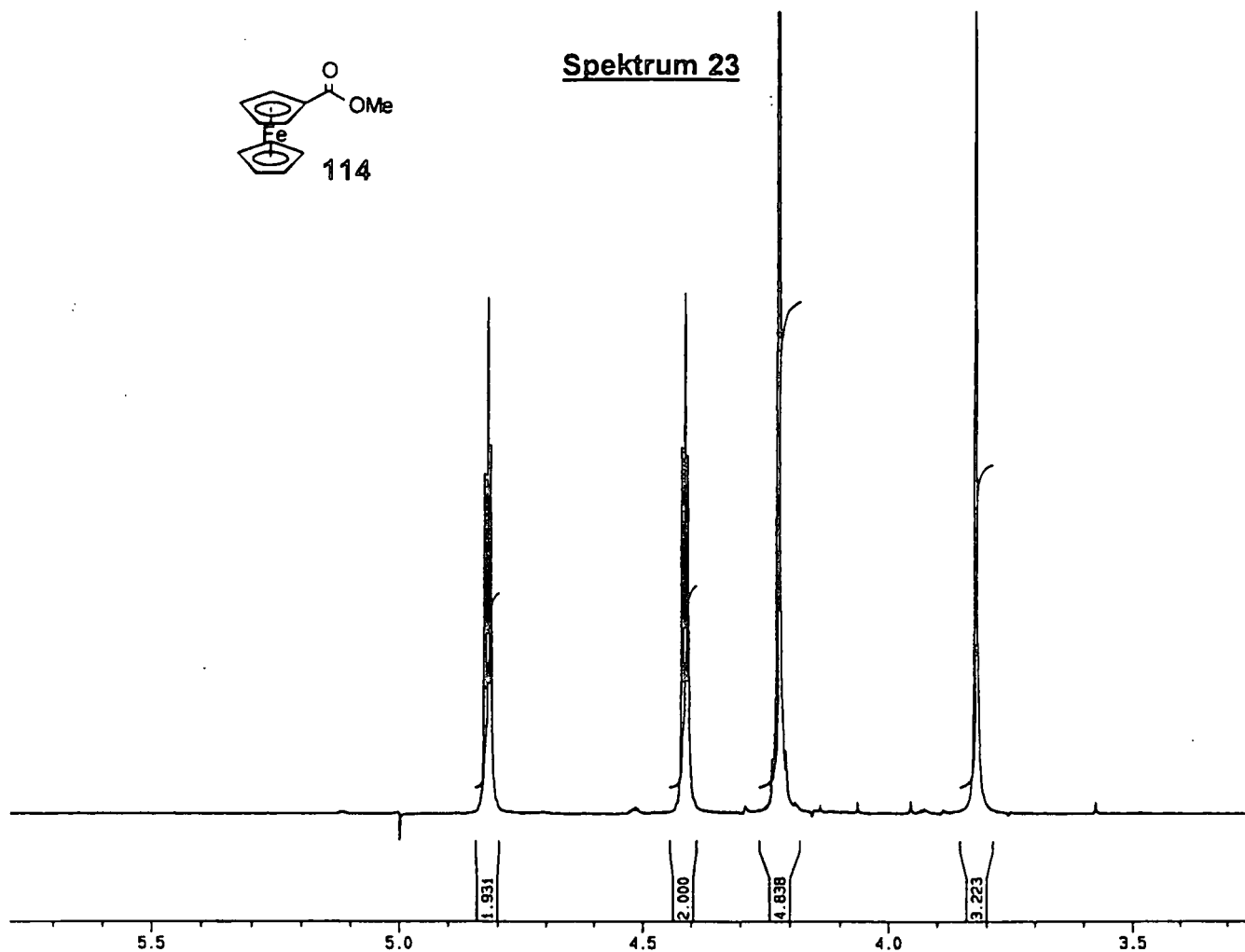


Spektrum 22

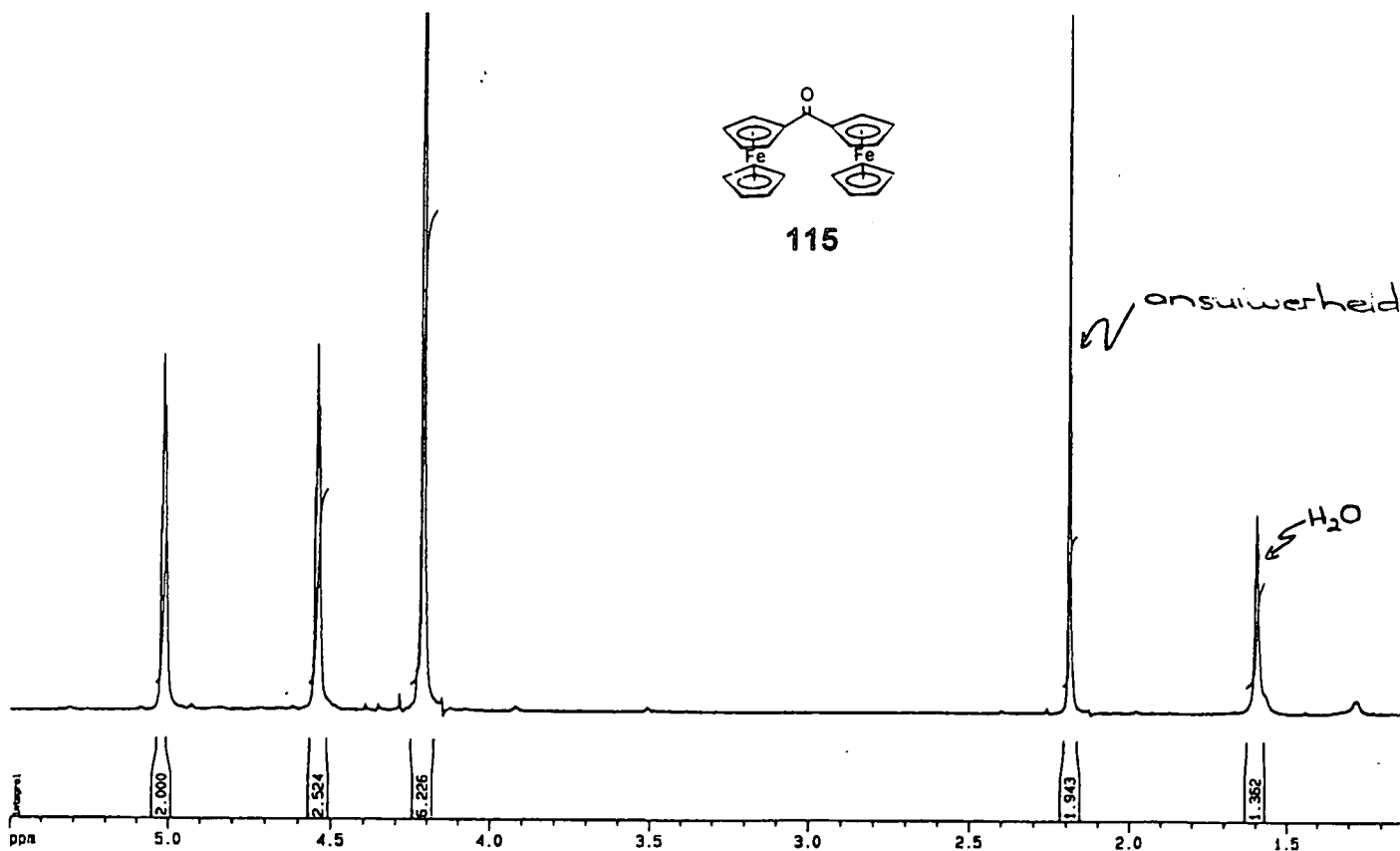
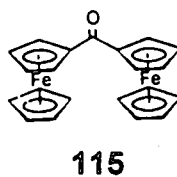




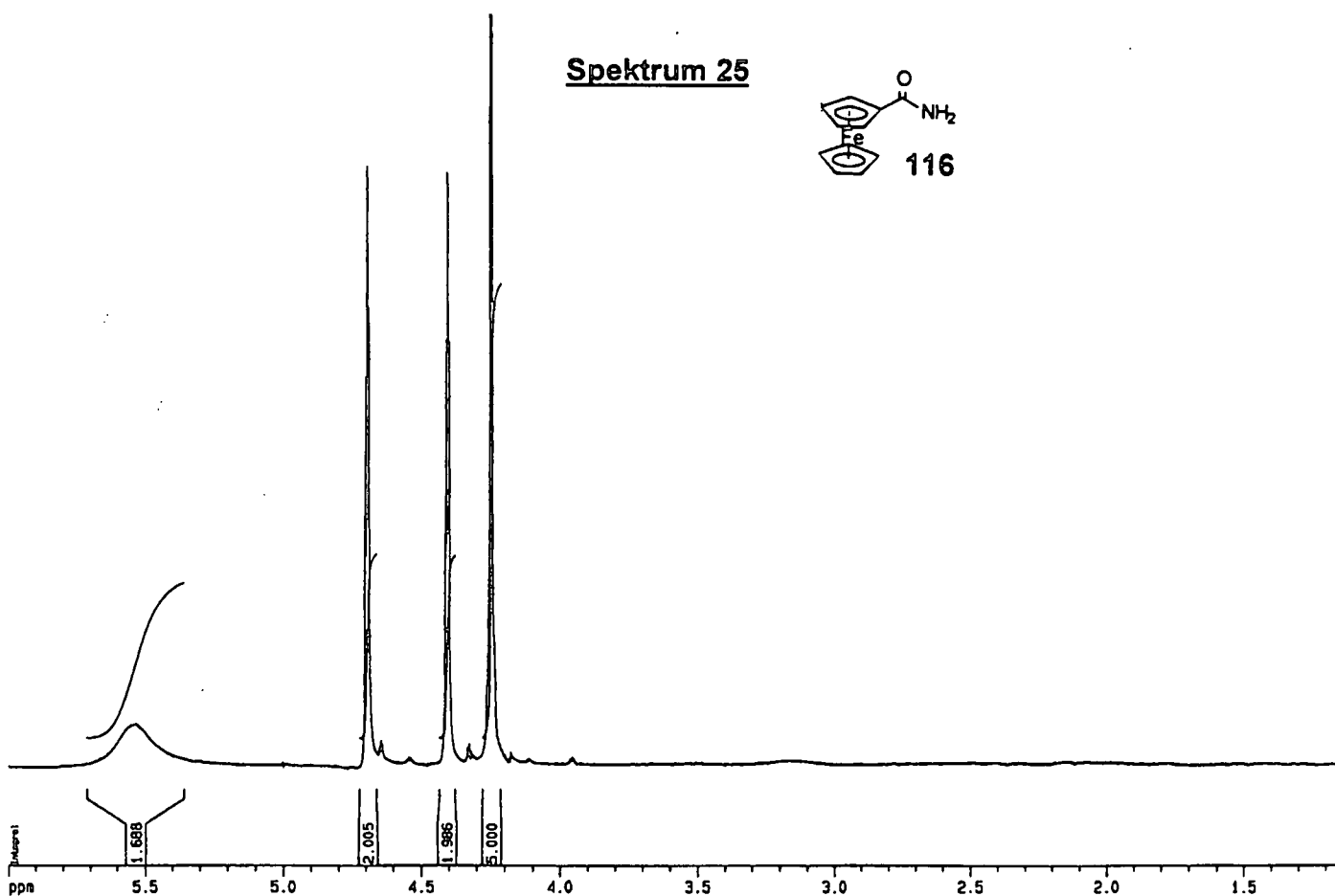
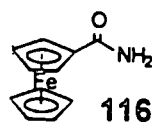
Spektrum 23



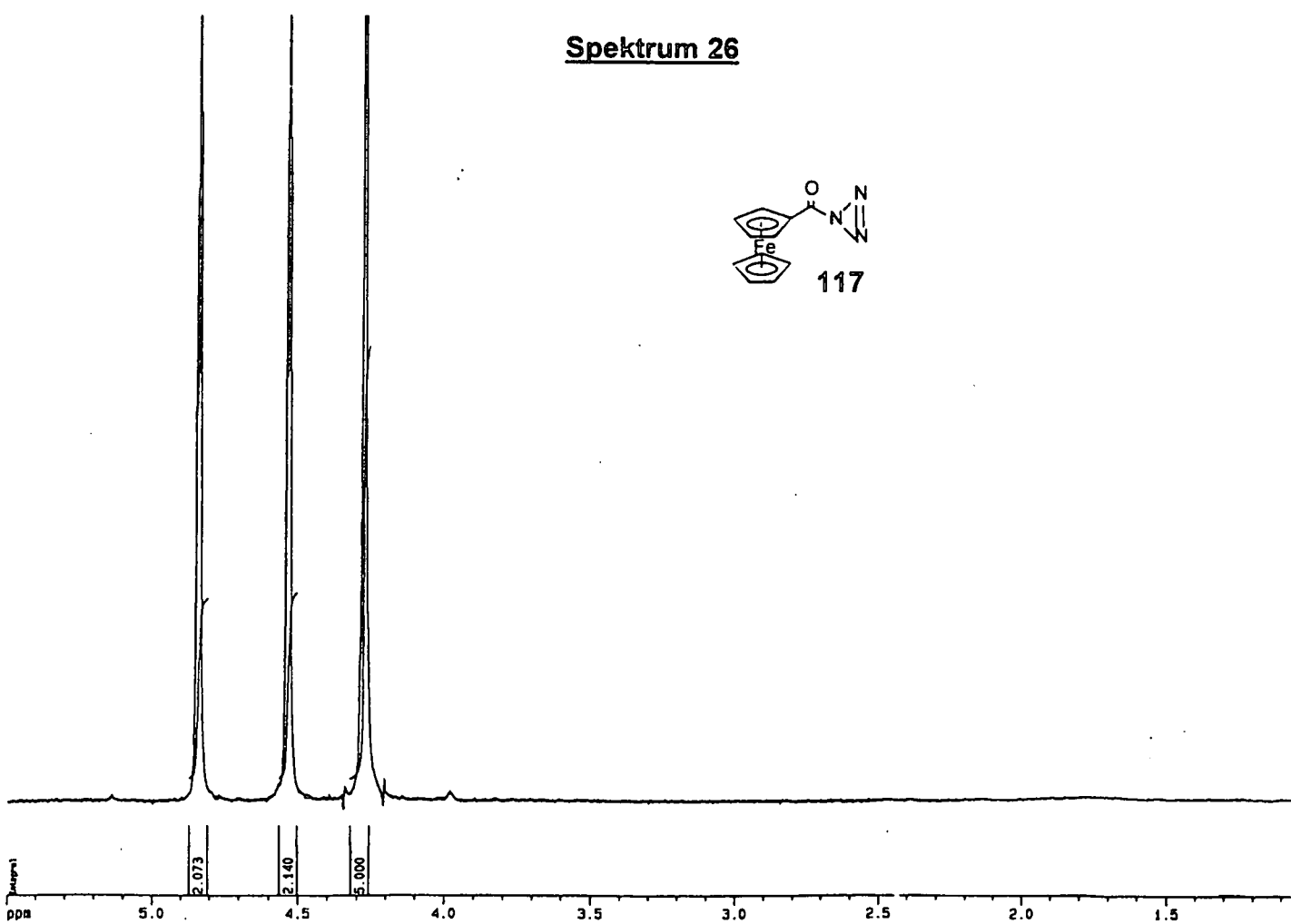
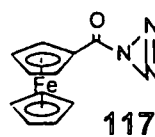
Spektrum 24



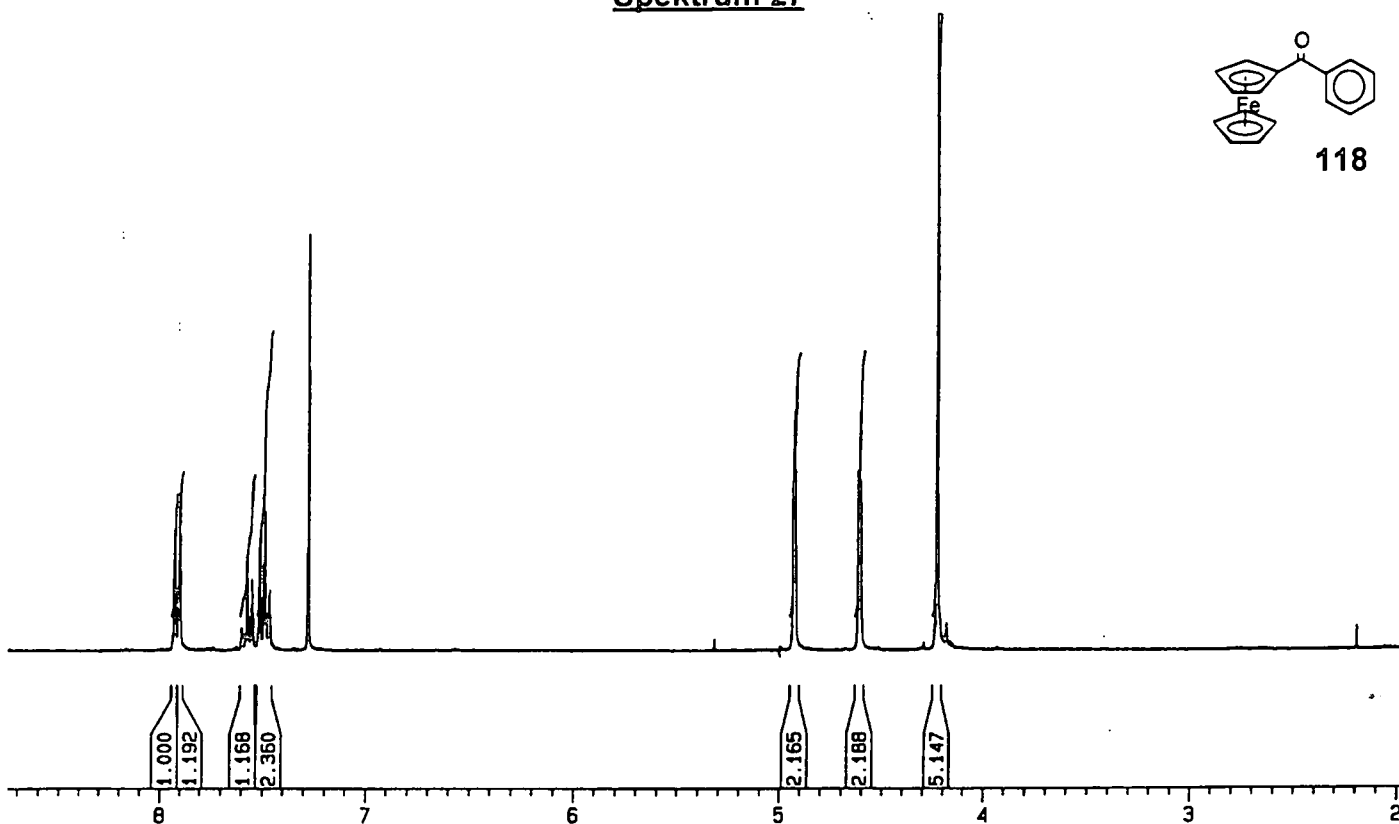
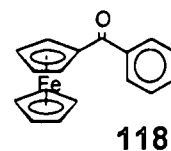
Spektrum 25



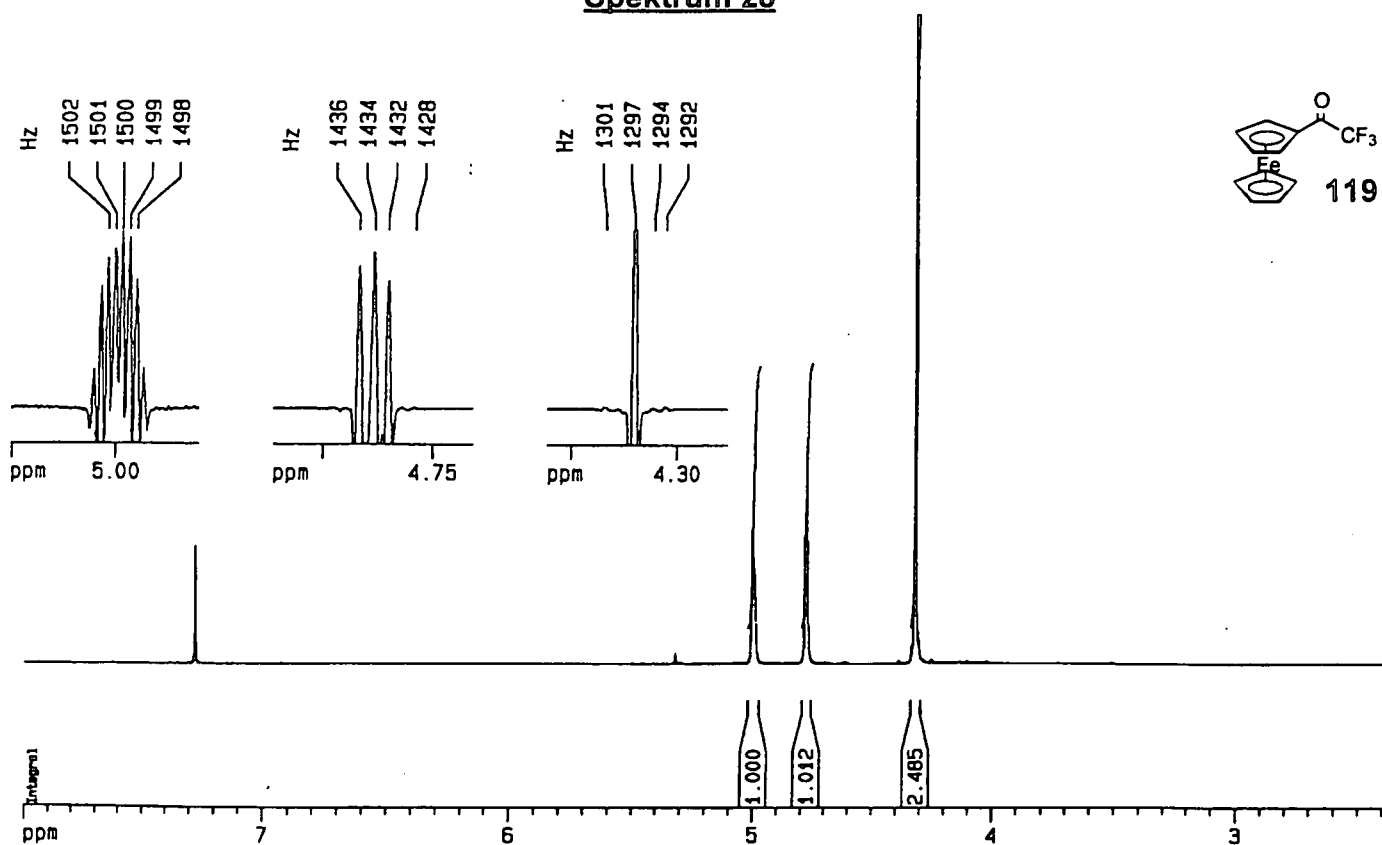
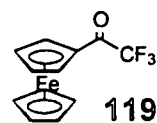
Spektrum 26



Spektrum 27



Spektrum 28



¹ P.J. Swarts (Snr.), M. Immelman, G.J. Lamprecht, S.E. Greyling en J.C. Swarts, *S.A. J.Chem.*, **50**(4), 208 (1997).

² *Fundamentals of Free Flight Rockets: Introduction to Solid Rocket Propulsion*, Lectures, 7-23, 43, (1977).

³ M. Immelman, MSc Verhandelings, *Sintese, karakterisering en evaluering van ferroseengebaseerde katalisators en suurstofryke polimeriese binders*, UOVS, Junie 1993, pp. 14-16.

⁴ *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3rd edn., , ed. M. Grayson, John Wiley, New York, vol. 9, pp. 622-663 (1980).

⁵ M. Immelman, *Sintese, karakterisering en evaluering van ferroseengebaseerde katalisators en suurstofryke polimeriese binders*, UOVS, Junie 1993, pp. 21-26

⁶ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., 8, ed. M. Grayson, John Wiley, New York, pp. 548-549 (1980).

⁷ J.F. Lombard, A.J. de la Porta, D.R. Bristow, *Development report for establishment of know-how and equipment in respect of minimum smoke composite propellants*, Somchem D.J. 306, pp. 18-26, (1989)

⁸ M. Shorr, A.J. Zaehring, *Solid Rocket Technology*, John Wiley and Sons, Inc., pp. 11-15, 41, 136 (1967).

⁹ R.T. Holzman, *Chemical Rockets and Flame and Explosives Technology*, Marcel Dekker New York and London, pp.53-57,78,206 (1969)

¹⁰ J.H. Godsey, J.C. Janox, J.L. Hepworth, CPIA Publication 293, JANNAF meeting, p.128 (1978).

¹¹ C.S. Brennor, *Oxidizer particle size effects on the ballistic properties of a composite solid propellant*, 1961.

¹² E.K. Bastress, K.P. Hall, M. Summerfield, *Modification of the burning rates of solid propellants by oxidizer particle size control*, 1961.

¹³ Steven Aftergood, *New Scientist*, **131**, pp. 34-38 (1991)

¹⁴ M. Shorr, A.J. Zaehring, *Solid Rocket Technology*, John Wiley and Sons, Inc., pp. 36,49 (1967).

¹⁵ E. Meyer, *Die opskalering van die sintese van TEPAN, 'n bindmiddel in saamgestelde vuurpyldryfmiddels*, 1988, Verslag no S4 / 88,1.

¹⁶ R.S. Hamilton, G.K. Lund en R.M. Hajik, U.S. Patent, 5, 414, 123; 9 Mei 1995, 2

¹⁷ R.E. Hoffman en T.F. Comfort, Allegany Ballistics Laboratory, *Bonding Agents for Composite Propellants*, Julie 1972

¹⁸ K. Hori, T. Fukuda en A. Iwama, *Kogyo Kayaka* **48**(2), 65 (1987)

¹⁹ K. Hori, S Aoyai en A. Iwama, The Institute of Space and Astronautical Science, Japan; T. Fukuda en A Yamamoto, Nippon Oil and Fats Co., Japan, *Simple Evaluation Method of the Bonding Agents for HTPB/AP Propellant*.

²⁰ J.D. Byrd en J.O. Hightower, *Adhesive Liner for Case Bonded Solid Propellant*, US Patent (1977)

²¹ G.L. Duchesne en G. Perrault, Canadian Patent 1086955 (1980)

²² A. E. Oberth en R.S. Bruenner, *Trans. Soc. Rheol.*

²³ K. Hasewega, M. Takizuka en t. Fukuda, *AIAA Papers* **83**, 1199 (1983)

-
- ²⁴ H. Smith, U.S. 3, 115, 474, 24 Des. 1963, 2
- ²⁵ H. Smith, U.S. 3, 115, 474, 24 Des. 1963, 3.
- ²⁶ E. Meyer, *Die opskalering van die sintese van TEPAN, 'n bindmiddel in saamgestelde vuurpyldryfmiddels, 1988, Verslag no. S4 / 88, 2*
- ²⁷ *Dangerous Properties of Industrial materials report, 7(4), pp. 85-90 (1987)*
- ²⁸ S.J. Cristol, T.D. Ziebarth en G.A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7844 (1974)
- ²⁹ J.W. Kelly, N.L. Anderson en S.A. Evans, *J. Org. Chem.*, **51**, pp. 95-97 (1986)
- ³⁰ H. Tsuneki, K. Ariyoshi, A. Moriya en M. Ueshima, Eur. Pat. Appl. EP 385,714 (Cl. B01J27/28), 5 September 1990, JP Appl. 89/43,331, 27 Februarie 1989.
- ³¹ K.D. Olsen en S.W. Kaiser, PCT Int. Appl. WO 89 05,797 (Cl. C07D203/02), 29 Junie 1989, US Appl. 134,863, 18 Desember 1987.
- ³² K.D. Olsen en S.W. Kaiser, PCT Int. Appl. WO 89 06,229 (Cl. C07D85/06), 13 Julie 1989, US Appl. 134,863, 18 Desember 1987.
- ³³ Y. Shimasaki, H. Tsuneki, Y. Hino en M. Ueshima, Eur. Pat. Appl. EP 370,795 (Cl. C07D203/02), 30 Mei 1990, JP Appl. 88/296,022, 25 Nov. 1988
- ³⁴ Y. Hino, Y. Shimasaki, M. Ueshima, Eur. Pat. Appl. EP 227,461 (Cl. B01J23/02), 1 Julie 1987, JP Appl. 85/287,924, 23 Des. 1985
- ³⁵ R.G. Dunning, U.S. 3,326,897 (Cl. 260-239), 20 Junie 1967, Appl. 26 April 1962
- ³⁶ Y. Hino, Y. Shimasaki, M. Ueshima, H. Tuneki en H. Yano, Eur. Pat. Appl. EP 228,898 (Cl. B01J27/18), 15 Julie 1987, JP Appl. 85/292,541, 27 Des. 1985
- ³⁷ H. Ishiguro, A. Yamamoto, *Jpn Kokai Koho JP 62,202,890 (1987)*
- ³⁸ S.K. Nema, P.R. Nair, A.U. Francis en V.R. Gowariker, Indian Space Research, *The effects of Oxidizer Bonding Agents on the Low Temperature Properties of HTPB Propellants*, AIAA 13th Propulsion Conference (1977)
- ³⁹ M.E. Ducote en H.C. Allen, *Amine Salts as Bonding Agents*, Pat Appl 6-448,249 (1983)
- ⁴⁰ K. Hori en A. Iwama, The Institute of Space and Astronautical Science, Japan; T. Fukuda en A. Yamamoto, Nippon Oil and Fats Co., Japan, *Enhancement of Matrix/Filler Adhesion in HMX/AP/HTPB Composite Propellant*.
- ⁴¹ S.K. Nema, P.R. Nair, A.U. Francis en V.R. Gowariker, Indian Space research, *The effects of Oxidizer Bonding Agents on the Low Temperature Properties of HTPB Propellants*, AIAA 13th Propulsion Conference (1977)
- ⁴² F.A. Warren, *Rocket Propellants*, Reinhold Publishing Corp. (1958)
- ⁴³ M. Immelman, *Sintese, karakterisering en evaluering van ferroseengebaseerde katalisators en suurstofryke polimeriese binders*, MSc Tesis, UOVS, Junie 1993, p. 48
- ⁴⁴ M. Immelman, *Sintese, karakterisering en evaluering van ferroseengebaseerde katalisators en suurstofryke polimeriese binders*, Junie 1993, p. 109

-
- ⁴⁵ J.D. Braun, A. Nielson, M.F. Picket, R. Henry, U.S. Patent, 3, 932, 240; (1976)
- ⁴⁶ Sprint Propellant Dev. Program (U), Somchem Report 08 52-81, (1965)
- ⁴⁷ E.W. Neuse en D.S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1952 (1963); E.W. Neuse, E. Quo en W.G. Howels, *J. Org. Chem.*, **30**, 407 (1965).
- ⁴⁸ M. Immelman, *Sintese, karakterisering en evaluering van ferroseengebaseerde katalisators en suurstofryke polimeriese binders*, MSc Tesis, UOVS, Junie 1993, p. 98
- ⁴⁹ E.S. Casti, *Pressure DSC evaluation of Solid Rocket Propellant Burn Rate Modifiers*, Hercules Incorporated Research Centre, Wilmington, Delaware, pp. 243-248 (1969)
- ⁵⁰ T.N. Scortia en H.G. Cutforth, *Solid Propellant Selection and Characterisation*, Cleveland, Ohio, pp. 31-37, (1971)
- ⁵¹ C.U. Pittman, *AIAA J*, **7**, 328 (1969); A.R. Hall, *AIAA Paper*, 75-235 (1975).
- ⁵² I. Fleming, *Comprehensive Organic Chemistry*, in Sir Derek Barton (ed.), *Organic Silicon Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, pp. 567-569, vol.3, pp. 567-569 (1979).
- ⁵³ T. Hiyama en T. Kusumoto, *Comprehensive Organic Synthesis*, in Barry M. Trost (ed.), *Hydrosilylation of C=C and C≡C*, Pergamon Press, Oxford, pp. 765-769 (1991)
- ⁵⁴ P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **60**, 702 (1983)
- ⁵⁵ G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, **60**, 698 (1983)
- ⁵⁶ P.J. Haines, F.W. Wilburn, *Differential thermal analyses and differential scanning calorimetry*, in P.J. Haines (ed.), *Thermal Methods of Analyses*, Blackie Academic and Professional, London, pp. 63-76 (1995)
- ⁵⁷ B. Wunderlich, *Thermal Analyses*, Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich Publishers, Boston, pp. 123-210 (1990)
- ⁵⁸ M. Rosenblum en R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5443 (1958).
- ⁵⁹ *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **8**, ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, 1021 (1982)
- ⁶⁰ B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (5de uitgawe), Wiley; New York, 1006 (1994)
- ⁶¹ W.C. du Plessis, T.G. Vosloo en J.C. Swarts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2507 (1998)
- ⁶² P.L. Pauson en W.E. Watts, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3880; M.D. Rausch, M. Vogel en H. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, **22**, 903 (1957)
- ⁶³ E.W. Neuse, *Nature*, 1964, **204**, 179; E.W. Neuse, *USA Patent*, 3,341,495 (1967)
- ⁶⁴ G.W. Wilkinson, F.G.A Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **8**, Pergamon Press, Oxford, 1016 (1982)
- ⁶⁵ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th edition, John Wiley and Sons, New York, pp. 101-102 (1992)
- ⁶⁶ Ongepubliseerde resultate, J.C. Swarts en D. Klapstein.
- ⁶⁷ G.J. van Zyl, Supplementary proceedings of the fifth international symposium on explosive technology, Pretoria, 12-14 Oktober 1994, pp. 491-497

-
- ⁶⁹G.J. Van Zyl en R. Keyser, *Proceedings of the 27th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, 25-28 Junie 1996, pp. 20-1.
- ⁷⁰W.O. Mundson, L.R. McGee en R.B. Walker, *AIAA Paper*, 1977, 77-928
- ⁷¹W.D. Stevens, C.H. Ashmore, *USA Patent*, 1982, 4, 318, 760, C.W. Huskias en A.J. Thomas, *USA Patent*, 1973, 3, 781, 179; J.D. Braun, A. Nielson, M.F. Pickett en W.P. Norris, *USA Patent*, 1976, 3, 932, 240.
- ⁷²A.S. Thompa, *Thermochim. Acta*, **77**, 133 (1984)
- ⁷³Persoonlike kommunikasie, J. van Zyl
- ⁷⁴K.L. Rinehart, Jr., R.J. Curby en P.E. Sokol, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3420 (1957); K.L. Rinehart, Jr., R.J. Curby, D.H. Gustafson, K.G. Harrison, R.E. Bozak en D.E. Bublitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3263 (1962)
- ⁷⁵E.W. Neuse en D.S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1952 (1963)
- ⁷⁶K.L. Rinehart, A.F. Ellis, C.J. Michejda en P.A. Kittle, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4112 (1960)
- ⁷⁷M. Salosova, S. Tompa en E. Solcaniova, *J. Organomet. Chem.*, **327**, 77 (1987); *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **8**, ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, 1052 (1982)
- ⁷⁸W. C. Du Plessis, A. Roodt, T. G. Vosloo en J.C. Swarts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, ingedien.
- ⁷⁹J.C. Swarts, *Macromolecular drug carriers for biomedical applications*, Universiteit van Witwatersrand, PhD Tesis, Junie 1991
- ⁸⁰S. Penczek, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29**, 38 (1988)
- ⁸¹*Comprehensive Polymer Science*, ed. G. Allen, **3**, Hoofstuk 45-50
- ⁸²S. Penczek, P. Kubisa en R. Szymanski, *Mackromol. Chem., Makromol. Symp.*, **6**, 201 (1986)
- ⁸³A.W. Johnson, E. Markham en R. Price, *Org. Synth.*, **42**, 75 (1962); A. Choudhary en A.L. Baumstark, *Synth., Commun.*, 688 (1989).
- ⁸⁴R.J. Lewis, Sr., *Hazardous Chemicals, Desk reference*, 3^{de} uitgawe, Van Nostrand Reinhold, New York, 1148 (1993)
- ⁸⁵I. Bretherick, *Handbook of Reactive Chemical Hazards*, Butterworths, London, 1080 (1979).
- ⁸⁶J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4^{de} uitgawe, John Wiley and Sons, Inc, New York, p. 1212
- ⁸⁷J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4^{de} uitgawe, John Wiley and Sons, Inc, New York, p. 1214
- ⁸⁸J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4^{de} uitgawe, John Wiley and Sons, Inc, New York, p. 416
- ⁸⁹M.C. Carre, J.P. Houmounou, P. Caubere, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3107 (1985)
- ⁹⁰K.N. Campbell, A.H. Sommers, B.K. Campbell, *Organic Syntheses Collective Volumes*, **3**, ed. E.C. Horning, John Wiley and Sons, Inc., New York, p.148
- ⁹¹Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom, J. Blum, *J. Org. Chem.*, **43**, 4271 (1978)
- ⁹²P.C. Reeves, *Org. Synth.*, **56**, 28 (1977)
- ⁹³Ongepubliseerde resultate: J.C. Swarts en J.E. Sheats.

⁹⁴F.W. Knobloch en W.H. Rauscher, *Journal of Polymer Science*, **54**, 655, (1961)

⁹⁵D.E. Bublitz en K.L. Rinehart, Jr., *Organic Reactions*, **17**, 76 (1969)

⁹⁶B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, *Vogel's Textbook of practical organic chemistry*, 5 de uitgawe, John Wiley and Sons, Inc., New York, 699 (1994)

⁹⁷J. Munch-Petersen, *Org. Synth*, **4**, 715 (1977)

⁹⁸W.C. du Plessis, J. J.C. Erasmus, G.J. Lamprecht, J. Conradie, T.S. Cameron, M.A.S. Aquino en J.C. Swarts, *Can. J. of Chem.*, in druk, 1998.

⁹⁹P.R. Wells, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **6**, pp.111-145 (1968)

¹⁰⁰W.C. du Plessis, *Sintetiese, termodinamiese, elektrochemiese en kinetiese aspekte van ferroseenbevattende β -diketone*, MSc tesis, UOVS, November 1996, p. 129.

U.O.V.S. BIBLIOTEEK