

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP



Forord

Masteroppgaven er utarbeidet ved Forsvarets forskningsinstitutt (FFI), avdeling Beskyttelse, og Universitet for Miljø og Biovitenskap (UMB), institutt for Kjemi, Bioteknologi og Matvitenskap, i perioden januar-desember 2013 med hovedveileder Yngve Stenstrøm (UMB) og ekstern veileder Tor Erik Kristensen (FFI).

Først av alt ønsker jeg å takke min eksterne veileder, Tor Erik Kristensen, for et lærerikt og spennende år. Takk for at jeg fikk være med på prosjektet som omhandler studier av høytemperaturbestandige resiner til bruk i ablativ materialer i missilkomponenter. Jeg er ytterst takknemlig for din tålmodighet, all støtte, råd og oppmuntring jeg har fått i denne prosessen. Din iboende interesse og entusiasme for faget er meget inspirerende, og derfor har læringsprosessen og ellers faglige innspill vært veldig underholdende, lærerikt og givende. Jeg ønsker også å takke Erik Unneberg for oppmuntring og gode tips underveis i laboratoriearbeidet og oppgaveskrivingen. En stor takk rettes også til Tomas L. Jensen og Øyvind Frøyland for hjelp, opplæring og veiledning i forbindelse med DSC-analyse.

På UMB ønsker jeg å takke min hovedveileder Yngve Stenstrøm for oppfølging, veiledning og hjelp med de spektroskopiske metodene og gode tips i forhold til utforming av oppgaveteksten. Jeg vil også takke Simen G. Antonsen for hyggelig prat og god hjelp med NMR og IR-opptak.

Til slutt rettes en stor takk til venner, familie og kjæreste.

Ås, desember 2013

UMB 2013 Karoline Rokvam

Sammendrag

Formålet med dette prosjektet var utvikling av syntesemetoder for propargylterminerte resiner, en gruppe av høytemperaturbestandige herdeplastmaterialer som har interesse innen forsvars- og romfartssektoren. 4,4'-Bifenolmonopropargyleter ble syntetisert og forsøkt brukt som byggekloss i syntesen av silisiumholdige propargylterminerte monomerer. Inkorporering av silisium hadde til formål å redusere sprøheten til disse resintypene, noe som er et utbredt problem. Disse ble forsøkt syntetisert ved kobling mellom 4,4'-bifenolmonopropargyleter og ulike silylhydrider ved dehydrogenativ kobling katalysert av tris(pentafluorfenyl)boran. 4,4'-Bifenolmonopropargyleter ble også benyttet i alkyleringsforsøk med ulike alkylbromider, og i acyleringsforsøk med tereftalsyreklorid og adipinsyreklorid. Utvikling av effektive reaksjonsbetingelser for syntese av mer klassiske propargylterminerte monomerer fra bisfenoler ble deretter studert, og alle disse propargylterminerte monomerene ble syntetisert med tilfredsstillende resultater. Herdeforløpet til de propargylterminerte monomerene ble deretter studert ved kalorimetrisk analyse. I tillegg ble virkningen av katalytiske mengder av ulike edelmetallsalter på herdingsprosessen undersøkt gjennom Differential Scanning Calorimetry (DSC)-analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt katalytiske mengder (1 mol%) av finfordelt metallisk platina (nanoplatina), tetrakis(trifenylfosfin)palladium(0), kaliumgull(III)klorid, gull(III)kloridhydrat eller trifenylfosfingull(I)klorid. Av disse tilsetningene var det kun palladiumforbindelsen som påvirket herdingsprosessen i noen påviselig grad gjennom signifikant reduksjon av polymeriseringstemperaturen.

Abstract

The aim of the work presented in this thesis was the development of methods for the synthesis of propargyl-terminated resins, a group of high temperature resistant thermosetting materials with applications within the defense and aerospace industry. 4,4'-Biphenol mono(propargyl ether) was synthesized and tested in the preparation of silicon-containing propargyl-terminated monomers. The incorporation of silicon reduces the brittleness of these materials, something which is of major concern. Syntheses of these monomers by dehydrogenative coupling reactions between 4,4'-biphenol mono(propargyl ether) and silyl hydrides catalyzed by tris(pentafluorophenyl)borane were attempted. 4,4'-Biphenol mono(propargyl ether) was also tested in alkylation reactions with alkyl bromides and acylation reactions with terephthalic acid chloride and adipic acid chloride. The development of efficient reaction conditions for the synthesis of more classic propargyl-terminated monomers from bisphenols was then studied, and satisfactory preparation methods were established. The curing process of the propargyl-terminated monomers was studied using calorimetric analysis. In addition, the influence of catalytic quantities (1 mol-%) of transition metal salts on the curing process of 4,4'-biphenol di(propargyl ether) was investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis by addition of metallic platinum (nano platinum), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), potassium gold(III) chloride, gold(III) chloride hydrate and triphenylphosphine gold(I) chloride. Only the palladium compound was found to significantly influence the curing process by reduction of the polymerization temperature.

Innholdsfortegnelse

Forord	II
Sammendrag	IV
Abstract	V
Forkortelser	1
1. Innledning	3
2. Teori og bakgrunn	4
2.1 Komposittmaterialer	4
2.1.1 Plastmaterialer	5
2.2 Konvensjonelle herdeplasttyper	7
2.2.1 Epoksyresiner	7
2.2.2 Polyesterresin	9
2.2.3 Fenol-formaldehyd-resin	10
2.3 Høytemperaturbestandige herdeplasttyper	12
2.3.1 Kommersielle høytemperaturbestandige herdeplasttyper	13
2.3.1.1 Polyimider	13
2.3.1.2 Cyanaterresiner	15
2.3.2 Acetylerterminerte resiner – ATR	16
2.3.2.1 Propargylterminerte resiner – PTR	17
3. Resultater og diskusjon	18
3.1 Generelt	18
3.2 Fremstilling av monopropargyletere av difenoler	19
3.2.1 Generelle betraktninger rundt monoalkylering av difenoler	20
3.2.2 Monoalkylering av 4,4'-bifenol gjennom monofenolat i etanol	21
3.2.3 Monoalkylering av 4,4'-bifenol gjennom difenolat i metanol	22

3.3 Bruk av monopropargyleter av 4,4'-bifenol som utgangspunkt for fremstilling av nye PTR-monomerer	24
3.3.1 Bruk av tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling av fenoler og ulike silylhydrider	24
3.3.1.1 Generelt om tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling av fenoler og silylhydrider	24
3.3.1.2 Forsøk med tris(pentafluorfenyl)borankatalysert kobling av dehydrogenativ fenoler og ulike silylhydrider	25
3.3.2 Acyleringsprodukter med tereftalsyreklorid og adipinsyreklorid	29
3.3.3 Alkylering av 4,4'-bifenolmonopropargyleter med xylylbromid, 1,3-dibrompropan, 1,2-dibrometan og 1,4-dibrombutan	32
3.4 Utvikling av skalerbare prosedyrer for fremstilling av dipropargyletere av kommersielle bisfenoler	35
3.4.1 Syntese av dipropargyleter av 4,4'-bifenol	36
3.4.2 Syntese av dipropargyleter av bisfenol A	38
3.4.3 Syntese av dipropargyleter av bisfenol AF	38
3.4.4 Syntese av dipropargyleter av bisfenol S	39
3.4.5 Syntese av dipropargyleter av hydrokinon	40
3.4.6 Syntese av dipropargyleter av bisfenol P	41
3.4.7 Syntese av dipropargyleter av bisfenol M	42
3.5 Termisk analyse av propargylterminerte resiner og deres herdeforløp	42
3.5.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	43
3.5.2 Eksperimentell gjennomførelse av DSC-analyse	44
3.6 DSC-Analyse av rene propargylterminerte monomerer	44
3.6.1 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter	44
3.6.2 DSC-Analyse av hydrokinondipropargyleter	45

3.6.3 DSC-Analyse av bisfenol A dipropargyleter	46
3.6.4 DSC-Analyse av bisfenol M og bisfenol AF dipropargyleter	46
3.6.5 DSC-Analyse av bisfenol S dipropargyleter	47
3.6.6 DSC-Analyse av dipropargyleter av bisfenol P	47
3.6.7 DSC-Analyse av bispropargylterefalat	48
3.7 DSC-Analyse av PTR med tilsats av edelmetallforbindelser	49
3.7.1 DSC-analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt gull(III)kloridhydrat	49
3.7.2 DSC-Analyse av 4,4'- bifenoldipropargyleter tilsatt kaliumgull(III)klorid	50
3.7.3 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt tetrakis(trifenylfosfin)-palladium(0).	51
3.7.4 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt trifenylfosfingull(I)klorid.	51
3.7.5 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt metallisk platina (nanoplatina)	52
4. Videre arbeid	53
5. Konklusjon	53
6. Eksperimentelt	54
6.1 Materialer og metoder	54
6.1.1 Laborarieutstyr	54
6.1.2 Reagenser og løsemidler	54
6.1.3 TLC	54
6.1.4 Smeltepunkt	55

6.1.5 Differential scanning calorimetry (DSC)	55
6.1.6 IR	55
6.1.7 NMR	55
6.2 Eksperimentelle prosedyrer	56
6.2.1 Syntese av monopropargyleter av 4,4'-bifenol ved monofenolat	56
6.2.2 Syntese av monopropargyleter av 4,4'-bifenol ved difenolat	57
6.2.3 Syntese av dipropargyleter av 4,4'-bifenol	58
6.2.4 Syntese av dipropargyleter av hydrokinon	59
6.2.5 Syntese av dipropargyleter av bisfenol A	60
6.2.6 Syntese av dipropargyleter av bisfenol M	61
6.2.7 Syntese av dipropargyleter av bisfenol S	62
6.2.8 Syntese av dipropargyleter av bisfenol AF	63
6.2.9 Syntese av dipropargyleter av bisfenol P	64
6.2.10 Syntese av bispropargylterefalat	65
6.2.11 Syntese av PTR monomer nr. 27.	66
Bibliografi	67
Vedlegg A	70
Vedlegg B	80

Forkortelser

1° - Primær

2° - Sekundær

3° - Tertiær

ATR - Acetylene-terminated resins
Acetylenterminerte resiner

°C - Grader celsius

CDCl₃ - Deuterert kloroform

cm⁻¹ - Resiproke centimeter

DMA - Dynamic mechanical analysis
Dynamisk mekanisk analyse

DMF - *N,N'*-Dimethylformamide
N,N'-Dimetylformamid

DSC - Differential scanning calorimetry
Differensiell skannende kalorimetri

ekv - Ekvivalent

EtOAc - Etylacetat

EtOH - Etanol

HATR - Horizontal attenuated total
reflectance
Horisontal attenuert total
reflektans

Hz - Hertz

***i*-PrOH** - Isopropanol

IR - Infrared spectroscopy
Infrarød spektroskopi

J - Koblingskonstant

Me - Methyl
Metyl

MEK - Methyl ethyl ketone
Metyletylketon

MeOH - Metanol

MHz - Megahertz

min - Minutter

mL - Milliliter

mmol - Millimol

MS - Mass spectroscopy
Massespektrometri

NMP - *N*-Methyl-2-pyrrolidone
N-Metylpyrrolidone

NMR - Nuclear magnetic resonance
Nukleær magnetisk resonans

PAS - Polyaryloxysilans and siloxanes
Polyaryloksysilan og
polyaryloksysiloksan

Ph - Phenyl
Fenyl

pK_a - Syrekonstant

pK_{a1} - Syrekonstant, protolysetrinn 1

pK_{a2} - Syrekonstant, protolysetrinn 2

PTR - Propargyl-terminated resins
Propargylterminerte resiner

rt - Romtemperatur

t - Timer

T_g - Glass transition temperature
Glasstransisjonstemperatur

TGA - Thermogravimetric analysis
Termogravimetrisk analyse

THF - Tetrahydrofuran

T_i - Temperatur ved begynnende eksoterm

TLC - Thin layer chromatography
Tynnsjiktskromatografi

TMA - Thermo-mechanical analysis
Termomekanisk analyse

T_{max} - Temperatur ved
eksoterm-maksimum

UV - Ultraviolet
Ultrafiolett

Vol-% - Volumprosent

1. Innledning

Denne hovedfagsoppgaven ble utarbeidet og gjennomført ved Forsvarets forskningsinstitutt (FFI), avdeling Beskyttelse, gruppe for energirike materialer. Oppgaven ble tildelt av forsker Tor Erik Kristensen, som sammen med sin prosjektgruppe blant annet jobber med produksjon og studier av energirike materialer, i tillegg til ablativ materialer i missilkomponenter og annet forsvarsmateriell. Ablative materialer er materialer som beskytter strukturer som er utsatt for høye temperaturer og store erosjonsbelastninger. Typiske eksempler er varmeskjold i romfartøy/romsonder og dyseutløp i rakettmotorer.

Fiberforsterket fenolplast er i dag den vanligste formen for ablativt materiale, og benyttes mye i rakettproduksjon p.g.a. sine gode ablativ egenskaper og lave produksjonskostnader. For rakettmotorer som opererer under svært krevende forhold er det nødvendig å utvikle nye resintyper som kan brukes i produksjon av ablativ komposittmaterialer med forbedrede erosjonsegenskaper. En mulig kandidat til slike høytemperaturbestandige komposittmaterialer er acetylerterminerte resiner (ATR). Disse har meget gode termiske egenskaper, men er utpreget kostbare i produksjon. Formålet med oppgaven har derfor vært å syntetisere nye ATR gjennom enkle produksjonstrinn. Propargylterminerte resiner (PTR) er en undergruppe av ATR med gode termiske egenskaper, og som vanligvis kan produseres i en enkel ett-trinns syntese. Et problem for slike resintyper er imidlertid deres store sprøhet og reduserte slagfasthet. Det er derfor nødvendig å utvikle PTR-monomerer som resulterer i et mindre stivt og mer slagfast komposittmateriale, og en delmålsetning for oppgaven var derfor syntese av slike nye PTR-monomerer. En mulig måte å gjøre dette på er inkorporering av fleksible strukturelementer basert på silisium eller alkylkjeder, men på grunn av uforutsette problemer ved syntesen av slike nye PTR-monomerer måtte fokus imidlertid endres noe. Det ble derfor satset på å videreutvikle syntese av kjente PTR-monomerer og forbedring av disse syntesemetodene.

Etter suksessfull syntese av nye og/eller kjente PTR-monomerer skulle herdingen av disse studeres ved kalorimetrisk analyse, og herdeforløpet sammenlignes med hverandre. Det var også ønskelig å studere herdeegenskapene ved tilsetning av ulike metallsalter. På grunn av den store oppmerksomheten rundt gullkatalysert organisk kjemi var det spesielt interessant å studere innvirkningen av katalytiske mengder med gullsalter på herdeforløpet, siden gullsalter vanligvis er svært reaktive ovenfor alkynfunksjonaliteter.

2. Teori og bakgrunn

2.1 Komposittmaterialer

Et komposittmateriale er et heterogent materiale bestående av to eller flere grunnmaterialer med signifikant ulike fysiske og/eller kjemiske egenskaper. Kombinasjonen av flere ulike grunnmaterialer med forskjellige egenskaper kan gi slike materialer ønskede egenskaper som høy styrke, lav egenvekt og bedre designfleksibilitet enn for mange tradisjonelle materialer. Komposittmaterialenes egenskaper og bruk spenner derfor over et svært bredt område, og omfatter materialer så forskjellige som stråforsterket leire (i bruk i bygningsmasse allerede for flere tusen år siden), armert og uarmert betong (regnes som det viktigste av alle bygningsmaterialer), kryssfinér (der treelementer limes sammen i forskjellige retning), glass- eller karbonfiberforsterkede herdeplastmaterialer (for lettvektselementer i bildeler, båtskrog, sportsutstyr og flystrukturer), metallkompositter (der forsterkende elementer dispergeres i et metall) og keramiske kompositter (der keramiske fibre brukes for å forsterke keramiske materialer).^[1,2]

Komposittmaterialer blir ofte klassifisert ut ifra hvilke grunnmaterialer de er satt sammen av, slik som metallkompositter, keramiske kompositter og polymerkompositter er eksempler på. Polymerkompositter er i dag en stor gruppe med kommersielt viktige komposittmaterialer på grunn av deres kombinasjon av høy styrke og lav egenvekt. De består vanligvis av en polymermatriks i form av et flytende herdbart polymerresin eller resinløsning med et eller flere forsterkningsmaterialer som fyllstoff. Ulike typer med forsterkningsmaterialer gir opphav til ulike klasser av komposittmaterialer, slik som fiberkompositter, laminatkompositter og partikkelkompositter. I slike komposittmaterialer kan resinet og fyllstoffet lett skilles fra hverandre siden de to ikke er homogent blandbare.^[2,3]

Kompositter er også viktige for såkalte ablativ materialer. Ablasjon stammer fra det latinske ordet *aufferre*, som betyr å fjerne, og er et begrep som brukes som betegnelse på erosjonsprosesser der materialer under svært krevende forhold eroderer fra sin overflate gjennom fordampnings- og avskallingsprosesser. Ved påvirkning av høy varme og store gasshastigheter vil slike ablativ materialer beskytte underliggende komponenter gjennom å forbruke og avlede energi gjennom en prosess av termisk nedbrytning (pyrolyseprosesser), erosivt tap av det nedbrutte materialet og påfølgende eksponering av nytt og uberørt ablativt

materiale. De kan derfor anvendes i applikasjoner der komponenter utsettes for svært krevende belastninger som intet materiale i utgangspunktet vil være fullstendig motstandsdyktig mot. Eksempler på slike applikasjoner er bemannede romfartøy som skal returneres til jordoverflaten etter bruk, beskyttelse av utsatte partier på ballistiske missiler eller innvendig beskyttelse av komponenter i jet- og rakettmotorer. Ablative materialer utgjør derfor en viktig komponent i mange deler av romfarts- og forsvarsindustrien. ^[4]

Fenolkompositter er en gruppe med viktige polymerbaserte komposittmaterialer med utbredt anvendelse innen ablative materialer for rakettmotorer i de deler der det foreligger store erosjons- og varmebelastninger (dyseutløp og dyse). Fenolkompositter består av et herdet fenolformaldehyd-resin som forsterkes med fibre av enten glass, kvarts, karbon eller aramid (en gruppe med høytemperaturbestandige aromatiske polyamider). Dette gir et høytemperaturbestandig komposittmateriale med mekanisk og termisk stabilitet ved temperaturer på over 300 °C, i tillegg til forholdsvis god prosessbarhet, lav tetthet, god styrke, stivhet og seighet. Deres gode termiske stabilitet skyldes blant annet polymerresinets stivhet ved innføringen av aromatiske segmenter, deres evne til å danne kryssbindinger og det høye innholdet av forkullingsrester etter nedbrytning. ^[5] Som strukturmateriale i den ytre bærende konstruksjonen i raketter, der det er lavere krav til temperaturbestandighet enn motordelene, anvendes ofte karbonfiberforsterket epoksyplast på grunn av deres lave egenvekt og gode styrke.

2.1.1 Plastmaterialer

Plastmaterialer er syntetiske eller semisyntetiske organiske polymermaterialer som er formbare. Disse materialene kan deles inn i to hovedkategorier:

1. Termoplast består av polymerkjeder som ikke er kjemisk kryssbundne. Dette gjør at plastmaterialet smelter under oppvarming til over et visst temperaturområde, gitt at denne temperaturen er lavere en polymerkjedenes nedbrytningstemperatur. Det er ingen kovalente kjemiske bindinger mellom polymerkjedene, noe som gjør smelteprosessen reversibel. Termoplast kan derfor omformes og gjenvinnes uten stor påvirkning av materialets fysiske egenskaper.

2. Herdeplast består av polymerkjeder som har dannet et kjemisk kryssbundet nettverk gjennom en herdingsprosess. Dette gjør at platen ikke deformeres ved varmebelastning, og gjør den ideell for bruk innen høytemperaturapplikasjoner. ^[7]

Herdeplast kan deles inn i tre kategorier. ^[7]

- Generelle herdeplaster har vanligvis gode mekaniske egenskaper og lave produksjonskostnader. De har normalt sett imidlertid begrenset temperaturobestandighet. Polyesterresiner er den viktigste av disse generelle herdeplastene. Fenolresinene, som i likhet med polyesterresinene er lite kostbare, utgjør også en del av denne gruppen, selv om enkelte av disse kan ha svært god temperaturobestandighet.
- Epoksyresiner utgjør en gruppe med praktiske herdeplastmaterialer med bedre mekaniske egenskaper og økt temperaturobestandighet sammenlignet med polyesterresinene, men de er også mer kostbare.
- Høytemperaturobestandig herdeplast utgjør en gruppe med relativt kostbare spesialmaterialer. De har utpreget stor varmebestandighet og beholder også sine mekaniske egenskaper over et bredt temperaturområde. Slike materialer har spesifikke bruksområder innen enkelte høyteknologiapplikasjoner. ^[7]

Sammenlignet med termoplast er herdeplast mer temperaturobestandig og kostnadseffektiv (innen visse områder), men herdeplast kan ikke gjenvinnes eller omformes på samme måte som termoplast. Med sine gode mekaniske egenskaper ved høy temperatur er det herdeplast som er aktuelt for bruk i ablativ materialer. ^[6,7]

2.2 Konvensjonelle herdeplasttyper

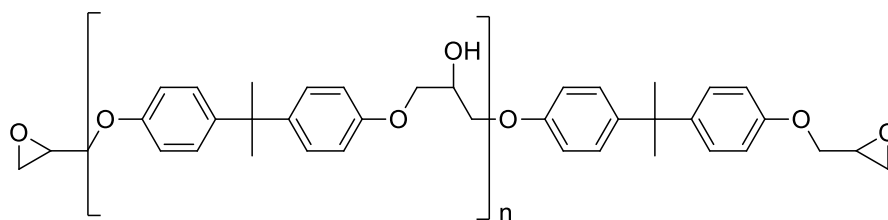
2.2.1 Epoksyresiner

Epoksyresiner er en gruppe herdeplaster som inneholder mer enn én epoksidgruppe terminalt, og/eller internt i molekylet. Ved herding konverteres disse flytende resinene til faste plastmaterialer med gode mekaniske, kjemiske og termiske egenskaper gjennom ringåpning av epoksidgruppene. ^[7] Epoksyresinene er viktige kommersielle produkter og er blant de vanligste av alle herdeplastmaterialer. De brukes ofte som en bestanddel i lim, fugemasse, lakk og maling. Epoksyresinene blir også mye brukt i elektroniske komponenter, i fiberforsterket plast til fly og båtkomponenter, og som belegg rundt metalleder. ^[8]

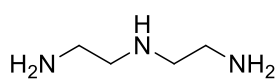
Det finnes mange ulike typer epoksyresiner, men de vanligste består av glycidyletere av bisfenoler eller fenol-formaldehyd-resiner av typen novolac.

Diglycidyletere av bisfenoler

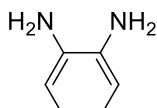
Addisjonspolymerisasjon av bisfenoler og epiklorhydrin gir opphav til den vanligste gruppen med epoksyresiner. Deprotonering av fenolgruppene med base og omsetning med epiklorhydrin gir polymerisasjon til resinprodukter gjennom nukleofilt angrep på epoksidgruppen. Epoksyresinet kan deretter herdes terminalt ved hjelp av enten aminer eller anhydrider til et komplekst tredimensjonalt nettverk. ^[7] Herdingsprosessen med anhydrider er langsommere og lettere kontrollerbar enn herdingsreaksjoner med aminer.



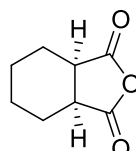
Diglycidyleter av bisfenol A



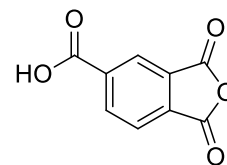
Diethylentriamin
(DETA)



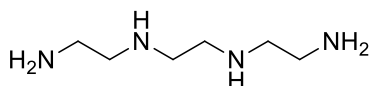
m-Fenylendiamin
(MPDA)



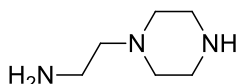
Heksahydroftalsyre-
anhydrid (HHPA)



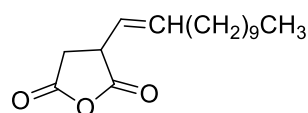
Trimellitisk anhydrid
(TMA)



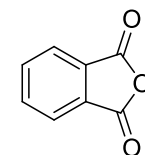
Trietylentetramin
(TETA)



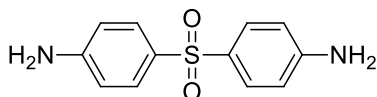
Aminoetyl piperazin
(AEP)



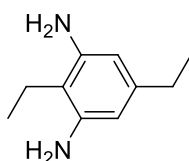
Dodekenylravsyre-
anhydrid (DDSA)



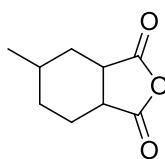
Ftalsyreanhydrid
(PA)



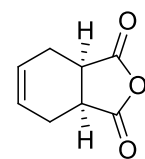
Diaminodifenylyl sulfon
(DADS)



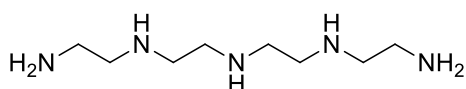
Dietyl toluendiamin



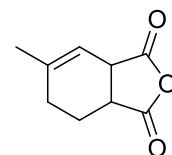
Metylheksahydroftalsyre-
anhydrid (MHHPA)



Tetrahydroftalsyre-
anhydrid



Tetraetylenpentamin
(TEPA)

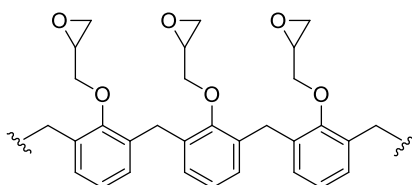


Metyltetrahydroftalsyre-
anhydrid (MTHPA)

Figur 1. Diglycidyleter av bisfenol A og vanlige amin- og anhydridherdere. ^[9] Forkortelsene til de kjemiske strukturene er den engelske forkortelsen.

Novolac-epoksyresiner

Novolac-epoksyresiner består av fenol-formaldehyd-resin av typen novolac som er alkylert med epiklorhydrin. Novolac-epoksyresinene er mer funksjonalisert enn epoksyresinene fra bisfenol A og vil derfor ha høyere reaktivitet, større kryssbindingstetthet, bedre temperaturbestandighet og bedre kjemisk stabilitet. ^[7] På lik linje med diglycidyletere av bisfenoler herdes novolac-epoksyresinene gjennom bruk av aminer eller anhydrider.

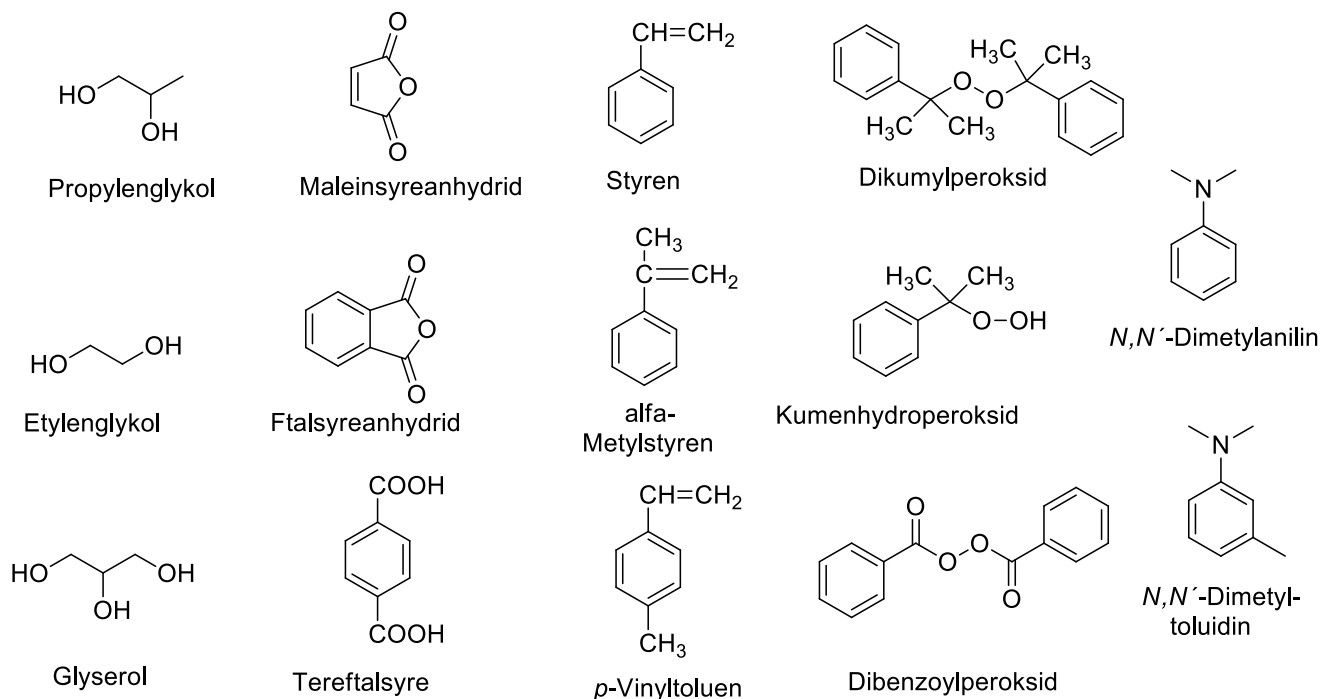


Figur 2. Typisk strukturelement i novolac-epoksyresin

2.2.2 Polyesterresin

Umettete polyesterresiner er makromolekyler som dannes ved kondensasjonspolymerisering av flerverdige alkoholer sammen med difunksjonelle karboksylsyrer og/eller sykliske anhydrider. Typiske bestanddeler er ftalsyre, maleinsyreanhydrid og glykoler. Polymerkjeden dannes gjennom esterifiseringsreaksjoner mellom alkoholfunksjonalitetene og syrefunksjonene med vann som biprodukt. Det umettete polyesterresinet fortyndes deretter med typiske vinylmonomerer for radikalpolymerisasjon, slik som styren, akrylater eller metakrylater (typisk metylmetakrylat). Det flytende resinet kan da bearbeides til ønsket form, og herdes (kryssbindes) gjennom en fri-radikal kopolymerisering. Ved radikalpolymeriseringen vil den reaktive vinylmonomeren danne polymerkjeder med seg selv, i tillegg til å addere over fumarat-/maleatdobbelbindinger i det umettete polyesterresinet og gjennom dette danne et kryssbundet nettverk. Denne kopolymeriseringen initieres av frie radikaler som genereres gjennom bruk av peroksider eller radikaldannelse som følge av UV-stråling. Det vanligste er bruk av peroksider, og radikaldannelsen fra disse katalyseres gjennom tilsetning av akseleratorer like før bruk, slik at herdingsprosessen kan initieres ved romtemperatur. Typiske akseleratorer er aniliner som dimetylanilin og dimetyltoluidin eller organiske salter av kobolt, mangan eller jern. Herdingsprosessen er forbundet med en sterkt eksoterm reaksjon. ^[7,10] Polyesterresiner er kommersielt viktige produkter med utbredt

anvendelse innen industrien, spesielt i komposittmaterialer (gjennom forsterkning med glassfiber) ved båtproduksjon. ^[11] Sammenlignet med epoksyresiner er de mer kostnads-effektive, men de mekaniske, kjemiske og termiske egenskaper etter herding er dårligere. ^[7]



Figur 3. Vanlige monomerer, peroksidinitiatorer og akseleratorer for umettede polyesterresiner. ^[12]

2.2.3 Fenol-formaldehyd-resin

Fenol-formaldehyd-resiner ansees som det første syntetiserte herdeplastresinet som ble kommersialisert, og oppfinnelsen av denne hadde en revolusjonerende virkning på vitenskapen, økonomien og samfunnsbildet. Det var den belgisk-amerikanske kjemikeren Leo H. Baekeland som søkte om patent på dette produktet i 1907, og dermed ansees som pioneren for innføringen av ”plastalderen”. Noen av de mest brukte fenolresinene har fått navnet *Bakelite* etter *General Bakelite Company* som Baekeland opprettet i 1910. ^[13] Baekeland hadde som formål å lage et materiale som kunne brukes i ulike hverdagslige applikasjoner, og i dag har fenol-formaldehyd-resiner flere bruksområder innen isolasjonsmaterialer, elektroniske applikasjoner, bildeler og lim. Fenol-formaldehyd-resiner dannes ved kondensasjonsreaksjoner mellom fenoler og formaldehyd i vandig miljø. Fenoler er svært

reaktive komponenter i elektrofile aromatiske substitusjonsreaksjoner på grunn av den aktiverende hydroksylgruppen i benzenringen. Ved reaksjon med elektrofilt formaldehyd under egnede reaksjonsbetingelser dannes raskt et tredimensjonalt molekylært nettverk. Reaksjonen styres gjennom støkiometrien i forholdet mellom fenol og formaldehyd og graden av surhet eller alkalitet i reaksjonsblandingen. Det finnes to hovedtyper med fenol-formaldehyd-resiner, kalt novolac-resiner og resolresiner. De er dannet under henholdsvis sure og basiske reaksjonsbetingelser, og med et varierende forhold mellom fenol og formaldehyd under polymeriseringsprosessen. [7]

1. Novolac-resiner

Novolac-resiner dannes i en syrekatalysert totrinnsreaksjon der fenol er i overskudd. Elektrofil addisjon av formaldehyd, etterfulgt av vannavspaltning, gir polymerkjeder av fenol bundet sammen gjennom hovedsakelig metylenbroer i *orto*- eller *para*-posisjonene. Det vil være betydelig grad av forgrening idet hver fenol har to reaktive *orto*-posisjoner og én reaktiv *para*-posisjon. Reaksjonen stopper opp idet formaldehyden er forbrukt og resinet opparbeides og tas i anvendelse. Resinet har nå liten grad av kryssbinding på grunn av underskuddet av formaldehyd under polymeriseringen. Resinet må deretter kryssbindes i et separat trinn gjennom tilsetning av en herder. Novolac-resiner er derfor et totrinnsresin, og de har nær ubegrenset holdbarhet under lagring. Før bruk tilsettes en herder som fungerer som en kilde til formaldehyd ved oppvarming. Den langt vanligste herderen er heksametylentetramin (ofte bare referert til som heksamin), en forbindelse som også kan reagere direkte med resinet uten avspaltning av formaldehyd først. Oppvarming med herderen danner et sterkt tredimensjonalt nettverk med gode mekaniske egenskaper, også ved høye temperaturer. [7]

2. Resolresiner

Resolresiner produseres i en basekatalysert ett-trinnsreaksjon der formaldehyd er i overskudd. Fenolsegmentene er her bundet sammen gjennom både metylen- og metylobroer. De basiske reaksjonsbetingelsene fremmer ikke avspaltning av vann i samme grad som de sure. Overskuddet av formaldehyd sikrer inkorporering av

tilstrekkelig med reaktive funksjonaliteter for å sikre kryssbinding, og resolresiner er derfor enkelttrinnsresiner. Polymeriseringen avsluttes etter ønsket reaksjonsgrad gjennom en brå avkjøling av reaksjonsblandingen og påfølgende opparbeiding. Herdingsprosessen fullføres gjennom oppvarming etter at resinet er blitt bearbeidet til ønsket form. Idet kryssbindingsprosessen i noen grad også finner sted ved romtemperatur har resolresinene en begrenset holdbarhet under lagring (opp til et år). Resolresinene er mindre dimensjonsstabile enn novolac-resinene. De er ofte i væskeform, og benyttes mye i limprodukter. ^[7]

2.3 Høytemperaturbestandige herdeplasttyper

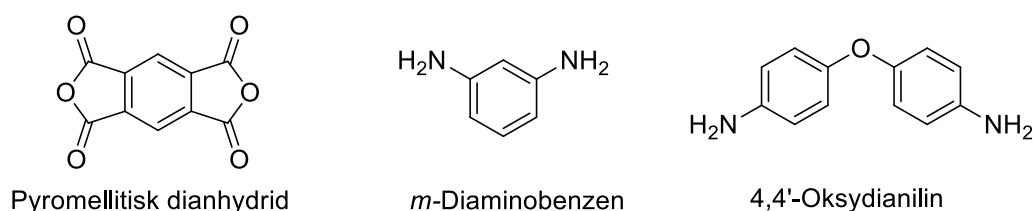
Høytemperaturbestandig herdeplast utgjør en gruppe med kostbare spesialmaterialer. De har meget stor varmebestandighet og bevarer sine mekaniske egenskaper over et bredt temperaturområde. Slike materialer har spesifikke bruksområder, og i romfartsindustrien har høytemperaturbestandige herdeplasttyper vært meget aktuelle som erstatning for metallkomponenter. ^[7]

I denne gruppen med herdeplastresiner er det inkorporert aromater og heteroaromatiske strukturer i polymerskjelettet. Dette er termotabile kjemiske grupper som gir resinet gode oksidative, mekaniske og termiske egenskaper. Resinet får også et stort prosesseringsvindu og kan derfor i noen grad være kostnadseffektivt. Et problem er likevel at resiner med høy oksidativ stabilitet gjør strukturen stiv, sprø og lite slagfast. Dette kan by på utfordringer i prosesseringen, men kan også gi materialet reduserte mekaniske egenskaper for noen applikasjoner. Høytemperaturbestandige herdeplastresiner kan i utgangspunktet tåle temperaturer opp mot 300 °C og høyere, ^[7] men risikoen for mulig sprekkdannelse i materialet gjør disse lite anvendelige ved denne temperaturen. Det er derfor en utfordring å finne et materiale som ikke har disse mekaniske begrensningene til tross for de gode oksidative og termotabile egenskapene.

2.3.1 Kommersielle høytemperaturbestandige herdeplasttyper

2.3.1.1 Polyimider

Polyimider utgjør en stor klasse med høytemperaturbestandige herdeplasttyper, og ble kommersialisert tidlig på 1960-tallet. På grunn av sine gode egenskaper, i kombinasjon med billige og lett tilgjengelige råmaterialer, ble de raskt populære, og da spesielt innen romfartsindustrien. Polyimider produseres fra ulike aromatiske dianhydrid- og diaminmonomerer, og karakteriseres av repeterende iminstrukturer i polymerkjedene. Innholdet av aromatiske segmenter gir polymeren høy termooksidativ stabilitet og gode mekaniske egenskaper. [7]



Figur 4. Viktige monomerer for polyimidproduksjon.

En av syntesemetodene som benyttes for produksjon av polyimider er en totrinns prosess hvor dianhydrid og diamin kobles gjennom en kondensasjonsreaksjon under avspaltning av vann. Det var ansatte ved kjemiselskapet *DuPont* som utviklet denne metoden i 1950, og dette er fremdeles en av de vanligste synteserutene for polyimider den dag i dag. [7,14]

Den nukleofile aminorgruppen angriper karbonylgruppen i anhydridet, og intermedietet sykliserer videre til et polyimid. På dette tidspunkt er polymeren flytende og kan formes til ønskede produkter som film, fiber, belegg osv. Herding av polyimid foregår opp mot 300 °C for at syklisk dehydrering/syklisering skal finne sted. [7] Polyimider har, på lik linje med flere høytemperaturbestandige herdeplasttyper, utfordringer med prosesseringen, noe som begrenser anvendelsesområdene. Ofte kreves en intrikat prosessering som involverer høyt trykk og sensitiv etterherding for å få fjernet flyktige biprodukter. Dette gjør dem lite egnet til bruk i støpeprosesser. Ulike teknikker er tatt i bruk for å redusere dette prosesseringsproblemet, og man har for eksempel brukt prepolymerer der syntesen ikke gir flyktige biprodukter. Det har også blitt inkorporert fleksible segmenter i prepolymerene for å gjøre dem mindre stive, mer slagfaste og dermed mer robuste under håndtering. Ulike variasjoner av polyimider har blitt utviklet med tiden, og enkelte av disse er beskrevet kort nedenfor.

Polyeterimider – PEI

Polyeterimider (PEI) er en gruppe polyimider som inneholder eterbindinger, og dette bidrar til å bedre polymerfleksibiliteten, samtidig som de gode mekaniske og termiske egenskapene er ivaretatt gjennom polymerens innhold av aromatiske strukturer. Til tross for at PEI ikke ansees som et herdeplastresin har de mange av de samme egenskapene som vanlige polyimider, men de har bedre prosesseringsevne og er derfor relevant å nevne. De anvendes kommersielt i blant annet elektroniske applikasjoner, transportmidler og medisinsk utstyr. *Ultem* (produsert av *General Electric Company*) er et velkjent varemerke på et polyeterimid. Reaksjon av 4-nitroftalsyreanhydrid og et diamin gir bisimidmonomerer som igjen kan omsettes med bisfenolatsalter (f. eks. dinatriumsaltet av bisfenol A) i en nukleofil aromatisk substitusjon. ^[7]

Polyamidimider – PAI

Polyamidimider (PAI) inneholder både imidgrupper og amingrupper, og er kommersielt tilgjengelig under varemerket *Torlon*. PAI syntetiseres fra trimellitisk syreanhydrid og ulike aromatiske diaminer. Dette er heller ikke et herdeplastresin, men *Torlon* har til tross for dette utmerket styrke, seighet og temperaturbestandighet. De benyttes mye i flyindustrien i komponenter som jetmotorer, samt innen bilindustrien og andre industrielle applikasjoner. ^[7]

Bismaleimider – BMI

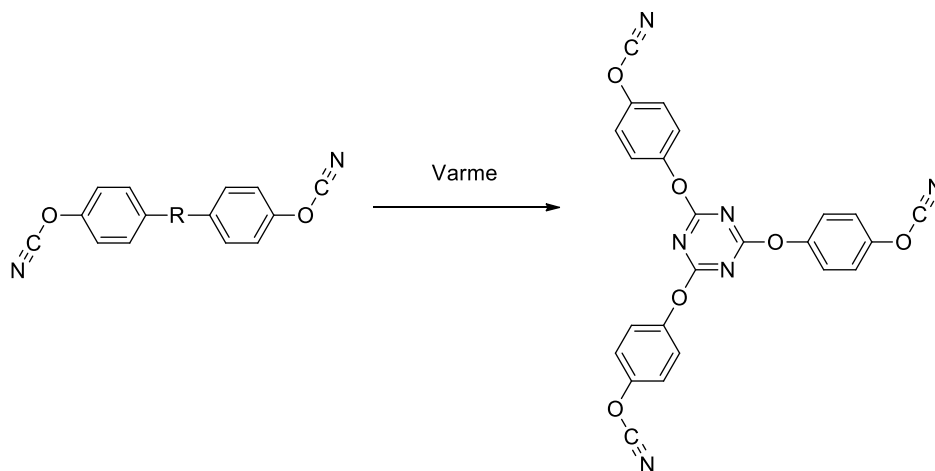
Bismaleimider (BMI) er et herdeplastresin som syntetiseres fra diaminer og bismaleimider gjennom en Michael addisjonsreaksjon (addisjon til en α,β -umettet karbonylforbindelse), og det dannes derfor ingen flyktige biprodukter i denne prosessen. BMI brukes i høytemperaturbestandige komposittmaterialer innen luft- og romfartsindustrien. ^[7]

2.3.1.2 Cyanateterresiner

Cyanateterresiner er en type med høytemperaturbestandig herdeplast som karakteriseres ved sitt innhold av cyanateterendegrupper (minimum to) på enten bisfenol eller novolac-derivater. Disse har de siste årene hatt en økende interesse som komponenter i lim og komposittmaterialer til romfart og elektroniske applikasjoner. ^[7,15] Den økende interessen skyldes cyanatetermonomerens lave fuktighetsabsorpsjon (typisk 0,5-2,5%) og gode adhesjonsegenskaper, i tillegg til resinenes særdeles høye temperaturbestandighet og lave herdekrymp. Cyanateterresinene har også høy motstandsdyktighet ovenfor brann og stråling. ^[10,15]

Monomerer for cyanateterresiner produseres enkelt gjennom behandling av bisfenoler eller novolac-resiner med cyanogenklorid eller cyanogenbromid, svært giftige reagenser som krever spesialtilpassede anlegg. Under bruk undergår cyanateterresinene først en pre-polymeriseringsprosess gjennom addisjonspolymerisering under oppvarming. Det delvis herdede resinene herdes deretter fullstendig ved oppvarming til 300 °C eller høyere. Bruk av katalysatorer vil kunne senke herdetemperaturen. I herdingsprosessen dannes stabile heteroaromatiske triazinringer gjennom sykloaddisjon.

Cyanateterprepolymerer kan også herdes via epoksygrupper. Cyanatetergruppen åpner epoksidringen ved nukleofilt angrep under dannelse av oksazoliner. Herding ved hjelp av epoksygrupper brukes om man ønsker å endre cyanateterens flyteegenskaper. Herding ved hjelp av umettede forbindelser er også mulig, og her vil mekanismen (sykloaddisjon) være analog med triazindannelsen. På denne måten kan det dannes ulike typer med heterosykliske ringstrukturer. ^[7]



Skjema 1. Herdig av cyanateterresin ved sykloaddisjon.

2.3.2 Acetylenterminerte resiner - ATR

Acetylenterminerte resiner (ATR) er karakterisert gjennom sitt innhold av acetylenendegrupper. Innholdet av reaktive acetylengrupper og den høye varmebestandigheten til strukturer kryssbundet ved hjelp av disse gruppene har bidratt til å gjøre ATR til en av de mest lovende resinsystemene for høytemperaturbestandige komposittmaterialer til bruk i bl.a. fly- og romfartssystemer. ^[16]

ATR har hydrofobisk karakter og lavt fuktighetsopptak, og er på grunn av dette en aktuell erstatning for epoksyresiner i avanserte komposittmaterialer, lim og belegg. ^[17-19] Epoksyresiner har hydrofil karakter, med vannabsorpsjon opp til 5%, noe som fører til reduserte mekaniske egenskaper under varme og fuktige forhold. Under slike forhold tåler de mest bestandige epoksytypene temperaturer i området 175-205 °C, og flere anvendelsesområder krever høyere temperaturer enn dette. Bruk av ATR vil gi komposittmaterialet bedre egenskaper på grunn av liten vannabsorpsjon og utmerkede mekaniske egenskaper, også under fuktige og varme forhold. De har også en utmerket varmebestandighet over lengre tidsperioder, og dermed lang levetid. Herdemekanismen til ATR (addisjonsreaksjoner) gir heller ingen flyktige biprodukter. ^[20]

Til tross for alle de gode egenskapene er bruk av ATR tilknyttet flere utfordringer, spesielt med tanke på produksjonen av utgangsmaterialene. Syntese av monomerer for bruk i ATR er normalt sett en komplisert og kostbar prosess over flere trinn, en prosess som gir både dårlig utbytte og forurensninger i det ferdige produktet. Spor av katalytisk aktive urenheter (f. eks. palladium) kan føre til prematur kryssbinding av de aktuelle resinene ved romtemperatur, noe som senker varmebestandigheten til det ferdige produktet. En ny type ATR uten de overnevnte utfordringene vil være av stor interesse. En mulig kandidat er propargylterminerte resiner (PTR).^[20]

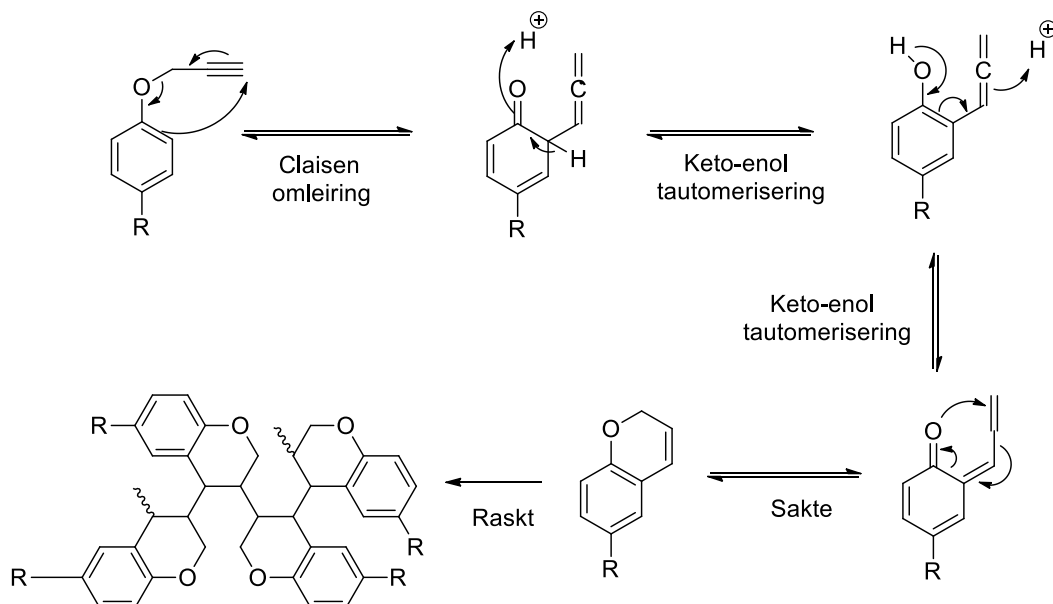
2.3.2.1 Propargylterminerte resiner - PTR

Propargylterminerte resiner (PTR) er en undergruppe av de acetylerterminerte resinene. De består av enheter som er terminert med endegrupper bestående av propargyletere. Bruken av propargyleterfunksjonen er attraktivt av flere grunner. For det første kan disse produseres i en enkel og skalerbar prosess i godt utbytte fra billige startmaterialer ved at fenoler alkyleres med et propargylhalid under egnede betingelser. For det andre er herdemekanismen for PTR annerledes enn for de aller fleste ATR. Ellers har ATR og PTR nokså like egenskaper siden deres innhold av aromatiske segmenter ofte er det samme.

I litteraturen er det dipropargyleter av bisfenol A som nevnes oftest, men flere propargylmonomerer er rapportert. ^[20] Stoil Dirkolov sin forskningsgruppe har lenge jobbet med propargylmonomerer og har blant annet rapportert dipropargyletere av heksafluorbisfenol A, bisfenol S, tiodifenol, og bisfenol K. ^[21] Det er spesielt to metoder som nevnes i forbindelse med syntese av disse, og i den ene metoden benyttes propargylbromid og K_2CO_3 i aceton, ^[20] mens i den andre metoden benyttes NaOH, tetrabutylammoniumbromid og propargylklorid (faseoverføringsbetingelser). ^[21] Dirkolov har videre studert bisfenol A sin polymeriseringsprosess der oppvarming fører til at propargylgruppene omdannes til chromenringer, og det siste trinnet der chromenringene polymeriserer til et nettverk.

PTR-monomerene har utmerket varmebestandighet og mekaniske egenskaper. De er impermeable for fuktighet (selv i kokende vann), har lav dielektrisk konstant og ubegrenset holdbarhet ved romtemperatur. ^[5] De egner seg derfor som polymermatriks i elektroniske laminater og fiberforsterkede kompositter. ^[20]

Polymeriseringen av PTR foregår i to trinn, uten bruk av katalysator eller dannelsen av flyktige biprodukter. Ved første trinn vil oppvarming til 180 °C i 16-25 timer, via et allenintermediat, føre til dannelsen av en chromenring (Skjema 2). ^[20,22] Dette skjer gjennom en [3,3]-sigmatropisk omleiring (Claisen-omleiring). Reaksjonen foregår relativt sakte og er det hastighetsbestemmende trinnet i polymeriseringen av PTR. ^[5,23-25] Ved ytterligere oppvarming (ca. 180-250 °C over flere timer) vil chromenringene polymerisere gjennom kjedepolymerisering til et sterkt kryssbundet nettverk. ^[5,23] Dette kryssbundne nettverket er sterkt, stivt og høyresistent mot vann, organiske løsemidler og varme. Dannelsen av chromenringer kan også skje direkte fra bisfenol A, i høyt kokende løsemidler som tetralin (kp. 207.6 °C ^[26]) og *o*-diklorbenzen (kp: 180.5 °C ^[27]), eller under katalytiske betingelser med bruk av f. eks. kobber(I)klorid. ^[21]



Skjema 2. Claisen-omleiring av propargyletere og påfølgende polymerisering.

3. Resultater og diskusjon

3.1 Generelt

Formålet med prosjektoppgaven var syntese av propargylterminerte prepolymerer, og videre studere polymeriseringen/herdingen av disse. Det ønskes at disse propargylmonomerene skal benyttes som en del av høytemperaturkompositter i ablativ materialer. På grunn av materialenes bruksområde innen missilteknologi var det ikke aktuelt å benytte seg av kolonnekromatografi i opparbeiding og rensing av produktene.

Det praktiske laboratoriearbeidet startet med utviklingen av syntesemetoder for monoalkylering av 4,4'-bifenol. Bakgrunnen for valg av akkurat denne forbindelsen skyldes denne propargylmonomerens krystallinske egenskaper, slik at vi kunne syntetisere denne på multigramskala ved bruk av omkrystallisering. Da en ett-trinns syntesemethode med godt utbytte var etablert skulle monopropargyleter av 4,4'-bifenol brukes videre som byggekloss i syntesen av silisiumholdige PTR-monomerer. Inkorporering av fleksible silisiumholdige grupper kunne bidra til å redusere sprøheten til PTR, noe som er et utbredt problem for høytemperaturbestandige resintyper. Ved ablasjon ville også silisiumholdige herdeplastmaterialer danne keramiske nedbrytningsprodukter med innhold av silika (SiO₂). Disse keramiske nedbrytningsproduktene har stor temperaturbestandighet.

Det ble forsøkt å koble monopropargyleter av 4,4'-bifenol og ulike silylhydrider (Si-H) ved dehydrogenativ kobling (koblingsreaksjon under avspalting av H₂) katalysert av tris(pentafluorfenyl)boran. Dersom dette var suksessfullt skulle det utarbeides syntesemetoder for monoalkylering av flere bisfenoler, og videre polymerisere disse med silylhydrider på lik linje med monopropargyleter av 4,4'-bifenol. De ulike forbindelsenes herdeforløp skulle så studeres og sammenlignes ved Differential Scanning Calorimetry (DSC).

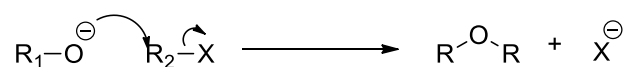
Den dehydrogenative koblingsreaksjonen ble mer utfordrende enn antatt, da vanskelig opparbeiding og dårlig omsetning gjorde det komplisert å utvinne ønsket produkt. Vi valgte derfor å bruke monopropargyleteren av 4,4'-bifenol som en byggekloss for andre PTR-monomerer gjennom mer klassiske alkylerings- og acyleringsreaksjoner.

Prepolymerer av monopropargyleter av 4,4'-bifenol og ulike syreklorider ble forsøkt syntetisert i acyleringsreaksjoner med tereftalsyreklorid og adipinsyreklorid, mens alkylhalider som 1,4-dibrombutan, 1,2-dibrometan, 1,3-dibrompropan og xylylbromid ble brukt i alkyleringsreaksjonene. Opparbeidingen ble også her mer komplisert enn antatt, og strategien ble lagt om.

Det ble derfor fokusert på mer klassiske PTR-monomerer fra bisfenoler, og videreutvikling av effektive reaksjonsbetingelser for syntese av disse. PTR-monomerer av 4,4'-bifenol, hydrokinon, bisfenol A, bisfenol AF, bisfenol M, bisfenol S og bisfenol P ble alle syntetisert med tilfredsstillende resultater. Herdeforløpet av disse ble analysert ved DSC-analyse og bruken av katalytiske tilsatsstoffer for herdeprosessen ble undersøkt. Spesielt var gullsalter med kjent reaktivitet ovenfor acetylenholdige forbindelser av interesse.^[57]

3.2 Fremstilling av monopropargyletere av difenoler

Fremstillingen av propargyletere foregår alle i en Williamsons etersyntese der den deprotonerte OH gruppen fra fenolen utfører et nukleofilt angrep på propargylhalidet, og vi får dannet en propargyleter. Ulike metoder for syntese av monoalkylerte PTR er kjent i litteraturen, og både krystallinske forbindelser og oljer er rapportert.



Skjema 3. Generell mekanisme for Williamsons etersyntese (R₁ = 1°, 2° eller 3° alkyl, allyl, benzyl, R₂ = 1° eller 2° alkyl, allyl, benzyl, X = Cl, Br, I).^[28]

Av de vanlige monalkylerte bisfenolene er det kun én forbindelse som er rapportert som krystallinsk, og dette er monopropargyleter av 4,4'-bifenol. [29] Dette muliggjorde fremstillingen av denne på multigramskala gjennom omkrystallisering, og er et gunstig utgangspunkt for syntese av PTR-monomerer til bruk i ablativ materialer. Ulike syntesemetoder for monopropargyleter av 4,4'-bifenol er kjent, og reaksjoner for dannelse av denne fra propargylbromid er blant annet gjennomført med THF/NaH og EtOH/NaOH. Monopropargyleter av hydrokinon, bisfenol A, bisfenol AF, og bisfenol S er rapportert som oljer, og disse er syntetisert i henholdsvis K_2CO_3/DMF eller K_2CO_3/CH_2Cl_2 ved 40-60 °C i 2-4 timer. [29-32]

3.2.1 Generelle betraktninger rundt monoalkylering av difenoler

Fenoler er lite reaktive i *O*-alkyleringsreaksjoner, mye på grunn av orbitaloverlapp fra oksygenatomet og det konjugerte aromatiske systemet, og må derfor deprotoneres til det mer elektronrike fenolatsaltet for å øke reaktiviteten. I motsetning til dialkylering, så er monoalkylering av difenoler problematisk. Alkylering av en difenol med én ekvivalent alkylhalid og én ekvivalent base vil gi en statistisk blanding av uomsatt startmateriale, monoalkylert produkt og dialkylert produkt. Bruk av mer alkylhalid vil ikke nødvendigvis øke utbytte av monoalkylert produkt, fordi dialkylering kan finne sted i samme grad som dannelse av monoalkylert produkt fra utgangsstoffet.

Produktfordelingen i reaksjonsblandingen ovenfor vil også påvirkes av syrekonstantene til utgangsstoff, både pK_{a1} og pK_{a2} , og syrekonstanten til monoalkylert produkt. Forskjellene mellom pK_{a1} og pK_{a2} vil i stor grad avhenge av den kjemiske strukturen til fenoler. For de enkleste difenoler, slik som hydrokinon ($pK_{a1} = 9,85$ og $pK_{a2} = 11,4$) og resorcinol ($pK_{a1} = 9,32$ og $pK_{a2} = 11,1$), er forskjellene i syrekonstantene litt i overkant av 1,5 pK_a -enheter. Bruk av én ekvivalent base vil da ved start av reaksjonen nesten utelukkende gi innhold av monofenolatet. For difenoler med mer enn ett aromatsystem er situasjonen mer komplisert, spesielt i de tilfeller hvor det er konjugasjon mellom de to systemene og de kan ansees å ha ett felles aromatisk system. I et slikt felles konjugert aromatisk system kan negativ ladning delokaliseres i begge systemene, og vi vil forvente forholdsvis stor forskjell mellom pK_{a1} og pK_{a2} , slik som for hydrokinon og resorcinol. For 4,4'-bifenol kan det allikevel være veldig liten forskjell mellom syrekonstantene selv om de to systemene er konjugert fordi de to aromatiske systemene ikke greier å danne et helt flatt plan (sterisk motstand mellom

hydrogen-atomer i *orto*-posisjonene vil skyve det ut av plan), noe som gjør overlapp og konjugasjon vanskelig.

For 4,4'-bifenol, som var det aktuelle startmateriale i dette arbeidet, er det i litteraturen knyttet stor usikkerhet til bestemmelse av syrekonstantene. To forskjellige forskningsgrupper har relativt nylig bestemt syrekonstantene til 4,4'-bifenol. Mens den ene forskningsgruppen fant tilnærmet ingen målbar differanse mellom pK_{a1} og pK_{a2} ($pK_{a1} = pK_{a2} = 9,7$),^[33] har den andre forskningsgruppen kommet fram til en forskjell i syrekonstantene på nesten 5 pK_a -enheter ($pK_{a1} = 9,4$, $pK_{a2} = 14,1$).^[34] Dette har selvsagt vært gjenstand for diskusjon mellom de to gruppene i litteraturen, men situasjonen er ikke klarlagt.^[35-36]

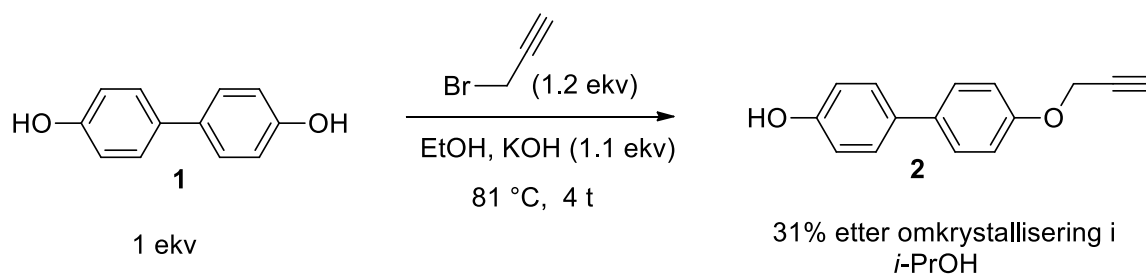
Det er viktig å påpeke at det mest betydningsfulle for alkyleringsreaksjonens del ikke er differansen mellom pK_{a1} og pK_{a2} , men snarere forskjellen i syrekonstantene mellom henholdsvis utgangsstoff og monoalkylert produkt. All eventuell dialkylering vil måtte gå gjennom monoalkyleringsproduktet som mellomprodukt, og selektiviteten mellom eventuell dialkylering av dette mellomproduktet (til uønsket dialkylert produkt) eller omsetning av mer utgangsstoff (til mer av ønsket monoalkylert produkt) vil avgjøres av forskjellen i syrestyrke mellom det monoalkylerte produktet og utgangsstoffet fordi kun deprotonert fenol alkyleres i noen betydelig grad (vil omtales nærmere i neste avsnitt), og man kan anta at protonoverføringer er langt raskere en alkyleringsreaksjonene.

3.2.2 Monoalkylering av 4,4'-bifenol gjennom monofenolat i etanol

På grunn av alkylhaliders reaktivitet ovenfor aminbaser som pyridin og trietylamin (under dannelse av kvaternære ammoniumsalter) er det de uorganiske basene hydroksid, karbonat og hydrogenkarbonat som er aktuelle til deprotoneringstrinnet for dannelse av monopropargyleter av 4,4'-bifenol. Utgangsstoffet 4,4'-bifenol har svært begrenset løselighet i de fleste organiske løsemidler, men løser seg meget godt i THF. Reaksjon mellom 4,4'-bifenol og propargylbromid i THF gav derimot ingen omsetning til alkyleringsprodukter med verken NaHCO_3 eller K_2CO_3 som base. Dette skyldes med all sannsynlighet den svært begrensede løseligheten av karbonatbaser i THF, og dermed fraværende deprotonering. Samme reaksjon i aceton gav ingen omsetning med NaHCO_3 , men fungerte godt under tilstedeværelse av K_2CO_3 .^[37] På grunn av tidligere arbeid i gruppen vedrørende fremstilling av dipropargyleter av bisfenol A gjennom alkylering med propargylbromid og KOH i etanol, valgte man imidlertid å starte med denne metoden.^[38] Stagnaro *et. al.* hadde også en lignende

metode, men vi benyttet KOH istedenfor NaOH som base da denne løser seg raskere i løsemiddelet. [30]

4,4'-Bifenol ble deprotonert ved tilsetning av KOH i EtOH, og nukleofil substitusjon skjer ved tilsetning av propargylbromidløsning (leveres som en 80%-løsning i toluen). Reaksjonsblandingen ble refluxert i 4 timer og gav en gulaktig løsning med utfelling av glitrende krystaller. Tynnsjiktskromatografi (TLC) indikerte at de utfelte krystallene var utelukkende dipropargyleter av 4,4'-bifenol, og at løsningen inneholdt monopropargyleter av 4,4'-bifenol. Krystallene ble isolert ved filtrering, mens filtratet ble ekstrahert med EtOAc, tørret, og dampet inn under vakuum. Den faste inndampingsresten ble omkrystallisert fra isopropanol og gav et utbytte på 31% av det ønskede monoalkylerte produktet i ren tilstand ved både første og andre forsøk.



Skjema 4. Monoalkylering av 4,4'-bifenol gjennom monofenolatet i etanol.

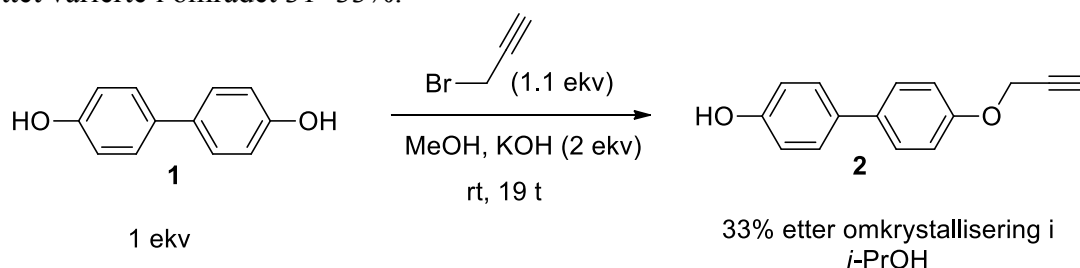
Vi ønsket å øke utbytte, og det ble derfor testet flere løsemidler for omkrystallisering. Verken heptan eller metanol fungerte tilfredsstillende, og vi konkluderte med at isopropanol var det mest egnede løsemiddelet for denne omkrystalliseringen. I tredje og fjerde forsøk ble det oppnådd et totalutbytte på henholdsvis 30% og 31%.

3.2.3 Monoalkylering av 4,4'-bifenol gjennom difenolat i metanol

Vi ønsket å øke utbytte av monopropargyleter av 4,4'-bifenol fra reaksjonen over, og forsøkte en annen metode for ett-trinns alkyleringsreaksjon med dobbelt så stor mengde base (dannelse av difenolat), og metanol som løsemiddel. Bakgrunnen for dette valget har sammenheng med størrelsen på de to syrekonstantene til 4,4'-bifenol. I tidligere avsnitt ser man at bruken av én ekvivalent med base gir selektivitetsproblemer fordi man rimelig kan anta at syrekonstanten, og gjennom denne dannelsen av det reaktive fenolatsaltet, til 4,4'-bifenol (dvs. pK_{a1}) og monoalkylert produkt er de samme. Bruker man imidlertid to ekvivalenter med base vil man få dannet difenolatsaltet av 4,4'-bifenol. Antar man videre at forskjellen mellom pK_{a1} og pK_{a2}

er stor for 4,4'-bifenol (slik noen påstår i litteraturen) og at det er en sammenheng mellom nukleofilisiteten til en fenol og verdien av dens syrekonstant, vil man kunne forvente en selektivetsfordel for det monoalkylerte produktet fordi det mest basiske fenolatet vil være det mest reaktive.

4,4'-Bifenol ble suspendert i MeOH og deprotonert med KOH, noe som gir en klar løsning av difenolatsaltet (saltet er dårligere løselig i EtOH). Propargylbromidløsning ble tilsatt, og reaksjonsblandingen hensatt på røring ved romtemperatur i 19 timer. Reaksjonsblandingen ble filtrert for å separere ut uønsket dialkylert produkt, og filtratet ble behandlet med saltsyre. Filtratet ble så ekstrahert med EtOAc og omkrystallisert fra isopropanol. Dette gav et utbytte på 33% av monoalkylert produkt i ren form. Dette forsøket ble gjennomført fire ganger til, og utbyttet varierte i området 31 -33%.



Skjema 5. Monoalkylering av 4,4'-bifenol gjennom difenolat i metanol.

Denne metoden hadde færre syntesetrinn enn monoalkyleringen av 4,4'-bifenol gjort i EtOH, noe som burde bidra til redusert tap av produkt og økt kjemiske utbytte. Dersom teorien til Das stemmer, ^[34] at $pK_{a1} = 9,4$ og $pK_{a2} = 14,1$ for 4,4'-bifenol, ville reaksjonen sannsynligvis gitt nesten utelukkende monoalkylert produkt. Utbytte av monoalkylert produkt ble imidlertid alltid like i overkant av 33% (med eller mindre identisk med metoden i forrige avsnitt), og dette støttet opp om teorien til Jonsson som mente det ikke var noen målbar differanse mellom pK_{a1} og pK_{a2} ($pK_{a1} = pK_{a2} = 9,7$) for 4,4'-bifenol. ^[33] Mangel på en slik differanse ville resultert i en statistisk fordeling av produkter, noe som tydeligvis er tilfellet for denne.

3.3 Bruk av monopropargyleter av 4,4'-bifenol som utgangspunkt for fremstilling av nye PTR-monomerer

Monopropargyleter av 4,4'-bifenol ble forsøkt anvendt som byggekloss i syntesen av silisiumholdige PTR-monomerer. Inkorporering av fleksible silisiumholdige grupper ble prøvd via dehydrogenativ kobling mellom monopropargyleter av 4,4'-bifenol og ulike silylhydrider (koblingsreaksjon under avspalting av H₂) katalysert av tris(pentafluorfenyl)boran. Det ble også forsøkt syntese av PTR-monomerer ved å acylere monopropargyleter av 4,4'-bifenol med tereftalsyreklorid og adipinsyreklorid. Det siste forsøket på syntese av PTR-monomerer med monopropargyleter av 4,4'-bifenol som byggekloss ble gjort med alkylhalider som 1,4-dibrombutan, 1,2-dibrometan, 1,3-dibrompropan og xylylbromid.

3.3.1 Bruk av tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling av fenoler og ulike silylhydrider

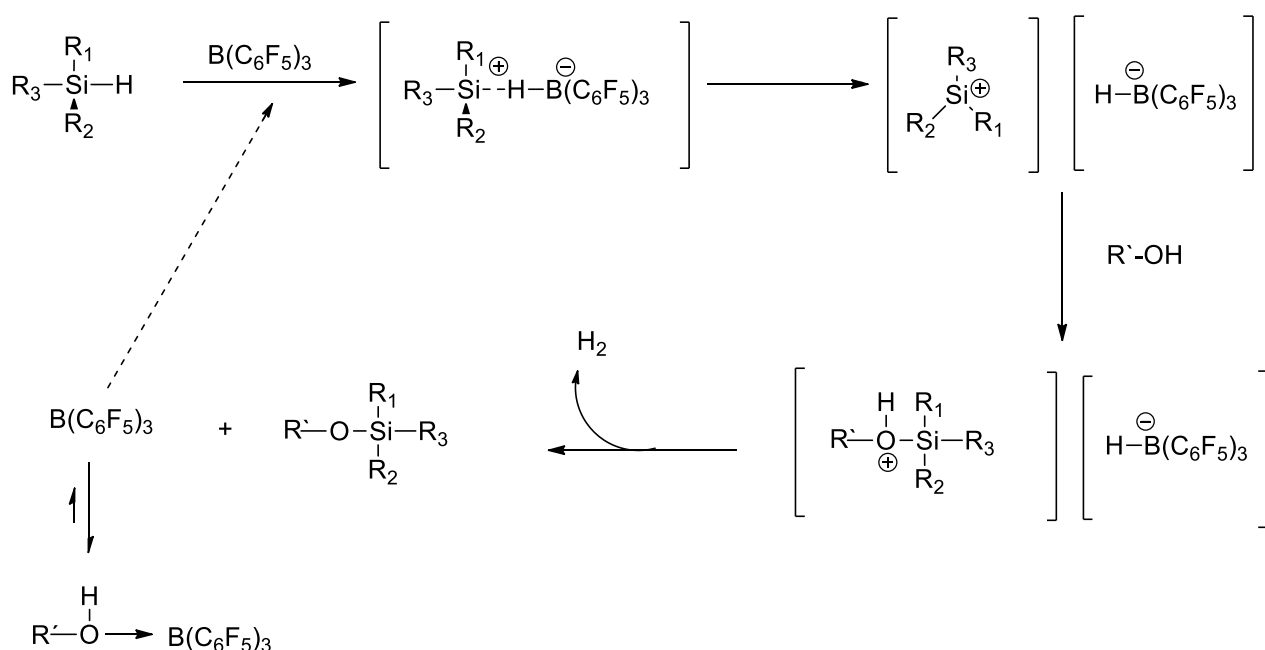
Tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling mellom fenoler og silylhydrider var kjent fra litteraturen, ^[39-45] men det var ikke rapportert forbindelser som viste kobling mellom monopropargyleter av 4,4'-bifenol og ulike silylhydrider.

3.3.1.1 Generelt om tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling av fenoler og silylhydrider

Slawomir Rubinztajn har sammen med medarbeidere flere ganger publisert arbeid knyttet til tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling mellom bisfenoler og dihydrosilaner og dihydrosiloksaner. Rubinztajn beskriver reaksjoner der hindrede fenoler og silaner polymeriserer under avspalning av hydrogen ved tilsetning av små mengder tris(pentafluorfenyl)boran og danner polyaryloksysilan- og polyaryloksysiloksanerivater (PAS). Slike polymerer har god termisk og hydrolytisk stabilitet (sistnevnte på grunn av *orto*-substitusjonen i fenolene). Noe av utfordringene med fremstilling av PAS-derivater har hittil vært at silylaryleterbindingen er skjør og lett kan hydrolysere ved spor av syre, base eller salter i løsningen (som ofte er tilstede under opparbeidingen av polymeren). Rubinztajn mener dette problemet kan reduseres ved å benytte katalytiske mengder tris(pentafluorfenyl)boran i

en dehydrogenativ kobling. Avspaltningsproduktet i reaksjonen er hydrogen-gass, noe som ikke vil ha noen påvirkning på eterbindingen. ^[39,41]

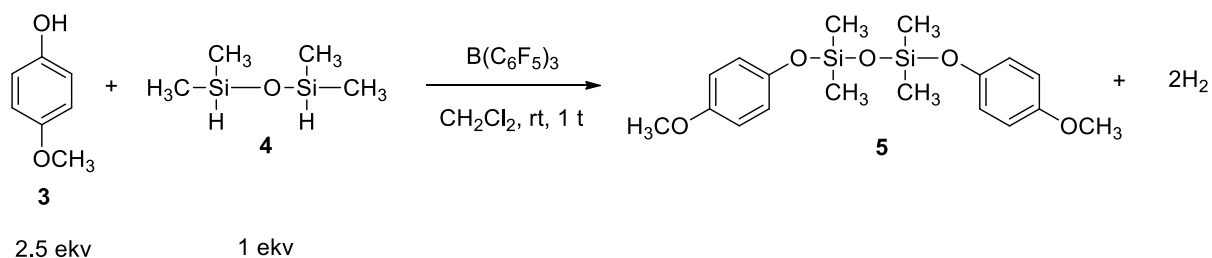
Skjema 6 illustrerer reaksjonsmekanismen for dehydrogenativ kobling av fenoler og silaner under dannelse av silylaryleter. Tris(pentafluorfenyl)boran har sterk Lewis-syrekarakter, og er en effektiv katalysator i reaksjoner mellom alkoholer og fenoler med et variert utvalg av silaner. ^[45] Fordelene med å benytte seg av tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling er at man trenger kun små katalysatormengder for å få reaksjonen til å gå, at man kan overvåke reaksjonsforløpet ved H₂-dannelse, og at ingen reaktive biprodukter dannes.



Skjema 6. Reaksjonsmekanisme for dehydrogenativ kobling.

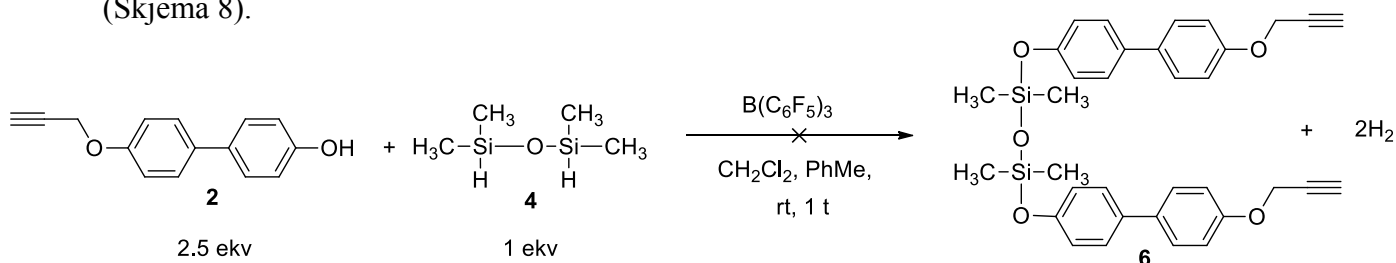
3.3.1.2 Forsøk med tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling av fenoler og ulike silylhydrider

Vi ønsket å teste om dehydrogenativ kobling med tris(pentafluorfenyl)boran fungerte slik som den ble rapportert, og valgte å gjøre dette med 4-metoksyfenol og 1,1,3,3-tetrametylsiloksan (skjema 7).



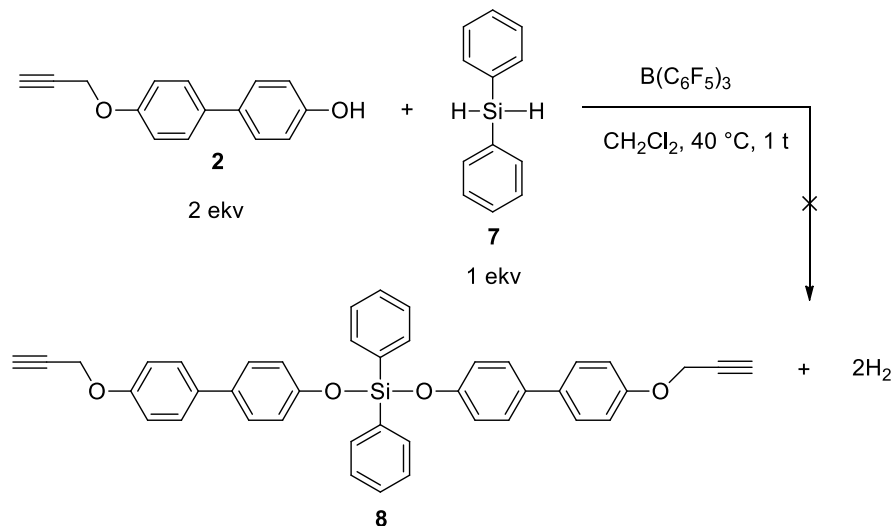
Skjema 7. Dehydrogenativ kobling mellom 4-metoksyfenol og 1,1,3,3-tetrametylsiloksan.

Etter 1 time på røring ble reaksjonsblandingen vasket med vann tilsatt NaOH (for å ekstrahere ut uomsatt metoksyfenol), tørket, og dampet inn under vakuum. Resultatet ble en gulaktig olje som ble analysert ved TLC. På grunn av tydelig omsetning i denne prøvereksjonen ble det utført et analogt forsøk med dehydrogenativ kobling med monopropargyleter av 4,4'-bifenol (Skjema 8).



Skjema 8. Dehydrogenativ kobling mellom monopropargyleter av 4,4'-bifenol og 1,1,3,3-tetrametylsiloksan.

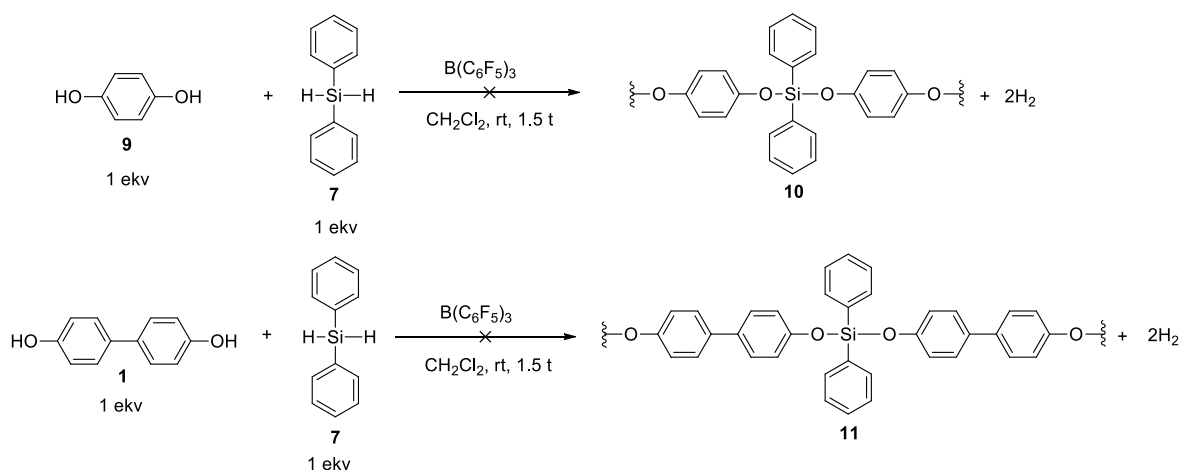
Dette forsøket ble vanskeligere enn antatt da 4,4'-bifenolmonopropargyleter løste seg dårlig i CH_2Cl_2 (ble litt bedre etter tilsetning av toluen). Svært få løsningsmidler kan anvendes i denne reaksjonen, noe som legger sterke begrensninger på valget av reaksjonsmedium.^[39] Typiske løsemidler som etere, estere og andre polart aprotiske løsningsmidler er reaktive ovenfor tris(pentafluorfenyl)boran. Vurdering av reaksjonsomsetning vanskeliggjøres også av at silylhydrider forholdsvis raskt vil disproporsjonere med seg selv i tilstedeværelse av tris(pentafluorfenyl)boran.^[39,40] I tillegg er slike silanforbindelser svært ustabile overfor baser. Etter to mislykkede forsøk byttet vi ut tetrametylsiloksan med difenylsilan og forsøkte å koble denne med 4,4'-bifenolmonopropargyleter slik som nevnt over.



Skjema 9. Dehydrogenativ kobling mellom monopropargyleter av 4,4'-bifenol og difenylsilan.

Det ble ikke dannet ønsket produkt til tross for at reaksjonen ble forsterket med en spateltipp katalysator, etterfulgt av 5 dråper silan, etterfulgt av oppvarming av reaksjonsblandingen til 40 °C. TLC-analysen viste at reaksjonsblandingen bestod av uomsatt utgangsstoff.

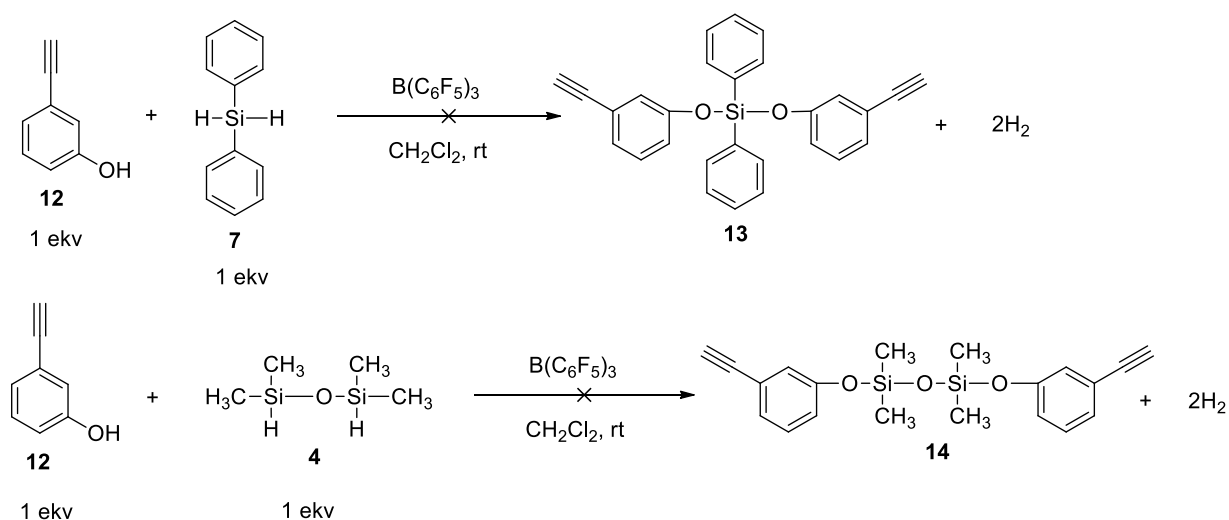
Ettersom forsøkene på dehydrogenativ kobling mellom 4,4'-bifenolmonopropargyleter og ulike silylhydrider ble komplisert, ønsket vi heller å undersøke reaksjonsforløpet ved polymerisering av difenylsilan med enkle fenoler som ikke inneholdt propargyleter-funksjonaliteten, henholdsvis 4,4'-bifenol og hydrokinon.



Skjema 10. Dehydrogenativ polymerisering av difenoler med difenylsilan.

Polymerisering av fenoler som hydrokinon med tetrametyldisiloksan er velkjent fra litteraturen. ^[39] Analog bruk av difenylsilan var imidlertid ikke vellykket. Etter 30 min uten observasjon av H₂-gassdannelse/bobler i reaksjonsblandingene, ble 3 dråper ekstra med difenylsilan tilsatt, og reaksjonsblandingen stod på røring i ytterligere 1 time før blandingene ble dampet inn under vakuu. Det kunne ikke påvises ønskede reaksjonsprodukter i inndampningsresten.

Videre ble det undersøkt om difenylsilan og tetrametyldisiloksan ga ulik respons i reaksjon med 4,4'-bifenolmonopropargyleter og tris(pentafluorfenyl)boran. Dette ble gjort parallelt ved romtemperatur med 1:1 molforhold, og ingen av reaksjonsblandingene viste påviselige tegn på omsetning. Det ble så undersøkt om rekkefølgen på tilsetningen av silan og fenol var avgjørende for polymeriseringen. Begge tilsetningsrekkefølger er velkjent fra litteraturen. ^[39] I de første polymeriseringsforsøkene ble silanen tilsatt sist, så vi forsøkte å tilsette denne først og fenolen (i dette tilfellet 4,4'-bifenol) sist. Dette ble gjort både med 1,1,3,3-tetrametylsiloksan og difenylsilan, og resultatet på begge reaksjonene ble likt som tidligere, uomsatt utgangsstoff. Det siste forsøket på inkorporering av acetylengrupper ved tris(pentafluorfenyl)borankatalysert dehydrogenativ kobling ble gjort med 3-hydroksyfenylacetylen (kommersielt tilgjengelig) og 1,1,3,3-tetrametylsiloksan, parallelt med separat reaksjon mellom 3-hydroksyfenylacetylen og difenylsilan (skjema 11).



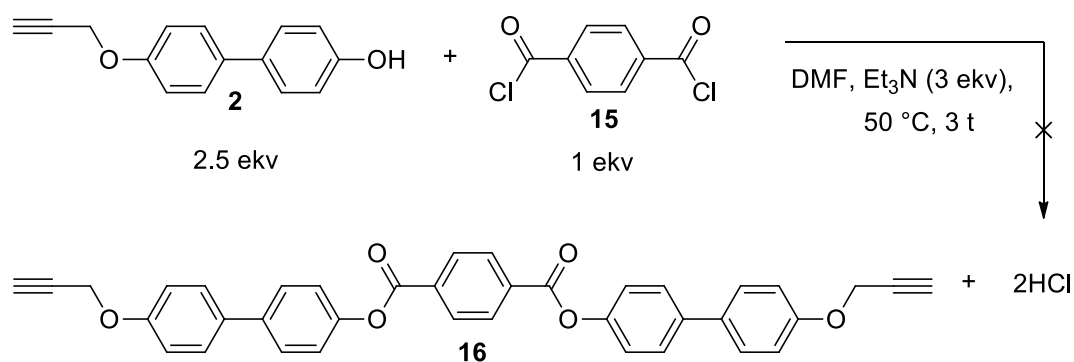
Skjema 11. Dehydrogenativ kobling med 3-hydroksyfenylacetylen både med 1,1,3,3-tetrametylsiloksan og difenylsilan.

Heller ikke denne reaksjonen gav påviselig omsetning eller tilstedeværelse av ønskede produkter. Man må anta at tilstedeværelsen av acetylenfunksjonen i propargyletere er inkompatibel med bruk av tris(pentafluorfenyl)boran, antagelig ved koordinering og påfølgende deaktivering av den elektrofile boranen (se skjema 6). Tris(pentafluorfenyl)boran-katalysert dehydrogenativ kobling mellom monopropargyleter av 4,4'-bifenol og silylhydrider ble mer komplisert en antatt og man valgte derfor å fokusere på mer klassiske alkylerings- og acyleringsreaksjoner for dannelsen av PTR-monomerer med monopropargyleter av 4,4'-bifenol som byggekloss.

3.3.2 Acyleringsprodukter med tereftalsyreklorid og adipinsyreklorid

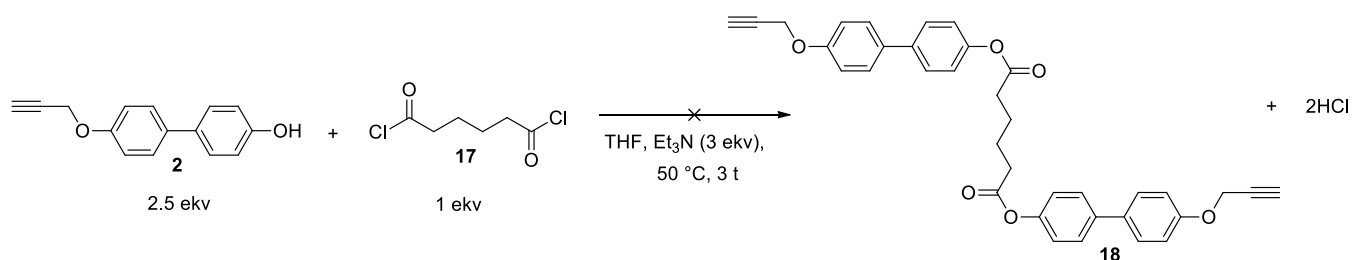
Vi forsøkte å lage propargylterminerte prepolymerer ved å acylere 4,4'-bifenolmonopropargyleter med tereftalsyreklorid, og deretter adipinsyreklorid. Ingen av disse acyleringsproduktene var kjent fra litteraturen, så ulike løsemidler, baser og reagenskvivalenter ble utprøvd under utarbeiding av en prosedyre for disse. Derimot var ulike metoder for propargylterminering av tereftalsyreklorid kjent i litteraturen, ^[46,47] og disse metodene ble brukt som et sammenligningsgrunnlag da det ble utarbeidet prosedyrer for acylering av 4,4'-bifenolmonopropargyleter.

4,4'-bifenolmonopropargyleter ble først forsøkt acylert med tereftalsyreklorid i DMF (skjema 12).



Skjema 12. Acyleringsreaksjon mellom tereftalsyreklorid og 4,4'-bifenolmonopropargyleter.

Reaksjonsblandingen ble vasket med vann og vakuumfiltret før det ble ekstrahert i EtOAc med 5% K₂CO₃-løsning (løser salter av 4,4'-bifenolmonopropargyleter), tørket og dampet inn under vakuum. Det ble underveis i reaksjonen observert at syrekloridet løste seg dårligere i DMF en antatt, og vi testet ut dietyler, THF og toluen som alternative løsemidler. THF var den som ble aktuell da den løste syrekloridet mest effektivt, og den ble utprøvd ved neste forsøk der 4,4'-bifenolmonopropargyleter ble forsøkt acylert med adipinsyreklorid.

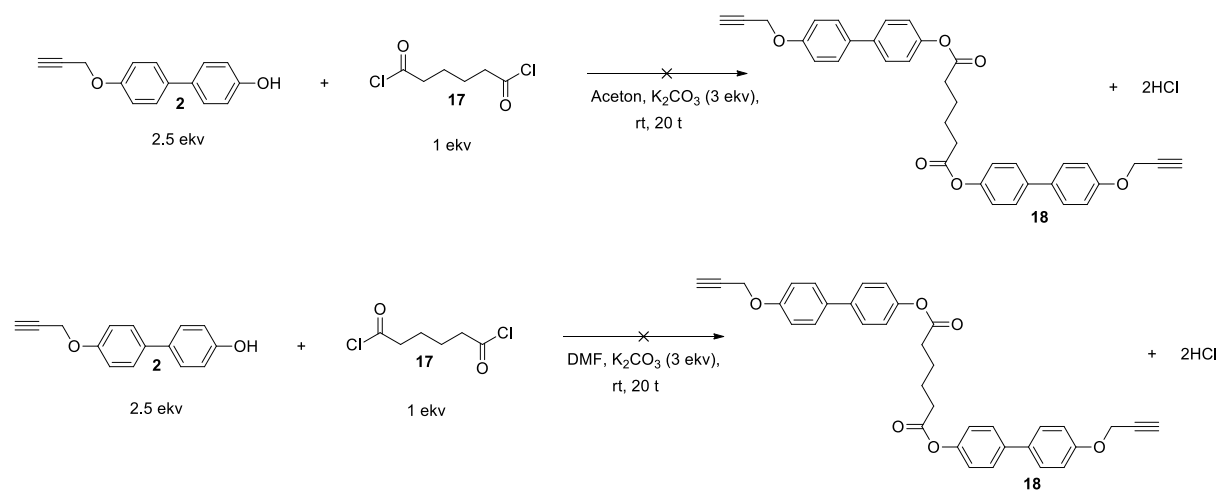


Skjema 13. Acyleringsreaksjon mellom adipinsyreklorid og 4,4'-bifenolmonopropargyleter.

Reaksjonsblandingen ble filtrert og dampet inn under vakuum. Deretter ble den ekstrahert i EtOAc og vasket med 5% K₂CO₃-løsning, tørket og dampet inn under vakuum. Det ble observert at EtOAc hadde vanskeligheter for å løse det krystallinske materialet etter inndampingen og det samme gjaldt for EtOH. En ny vaskeprosedyre ble etablert der inndampingsresten ble vasket i en mettet NH₄Cl-løsning, etterfulgt av en halvmettet K₂CO₃-løsning og til slutt i en mettet NaCl-løsning. Rekkefølgen var ikke tilfeldig da den første saltløsningen hadde sur karakter og løste opp trietylamin. Den andre saltløsningen hadde basisk karakter og løste salter av 4,4'-bifenolmonopropargyleter. Monopropargyleter av 4,4'-bifenol ble på nytt forsøkt acylert med tereftalsyreklorid (skjema 12) og adipinsyreklorid (skjema 13). Dette viste seg imidlertid å være uomsatt 4,4'-bifenolmonopropargyleter ved ¹H NMR analyse. Acyleringene ble også forsøkt ved 65 °C i 20 timer, men dette gav liten effekt på det uomsatte utgangsstoffet (bekreftet ved ¹H NMR analyse).

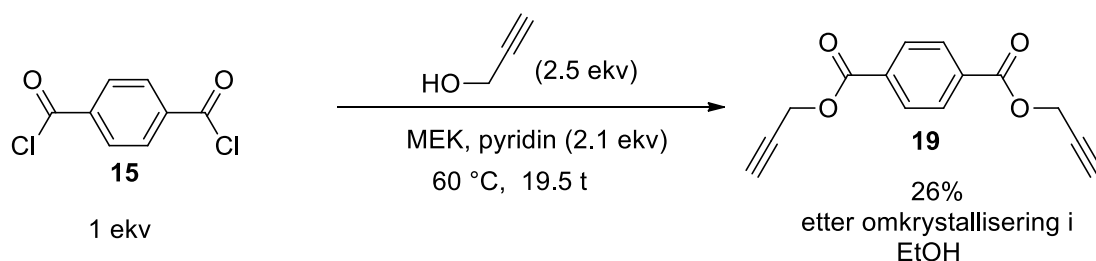
Vi prøvde istedenfor å gjøre acyleringsreaksjonen i aceton med K₂CO₃ (skjema 15), og et helt likt forsøk ble gjort parallelt i DMF (skjema 15). Reaksjonsblandingen ble ekstrahert i EtOAc, tørket, og dampet inn under vakuum. Inndampingsrestene var av krystallinsk materiale, og ¹H NMR analyse indikerte at begge forbindelsene bestod av uomsatt utgangstoff. Produktet fra reaksjonen i aceton var renere en tilsvarende produkt fra DMF. Det ble

forsøkt å øke omsetningen til acetonmetoden ved oppvarming av reaksjonsblandingen til 45 °C i 20 timer. Dette hadde liten effekt.



Skjema 14. Acyleringsreaksjon med adipinsyreklorid og 4,4'-bifenolmonopropargyleter i aceton og DMF.

Det ble mer komplisert å acylere 4,4'-bifenolmonopropargyleter med syreklorider en antatt. Vi valgte derfor å lage den enkle esteren av tereftalsyre og propargylalkohol. Dette ble syntetisert som angitt av Woitz og Henrick. [46, 47]



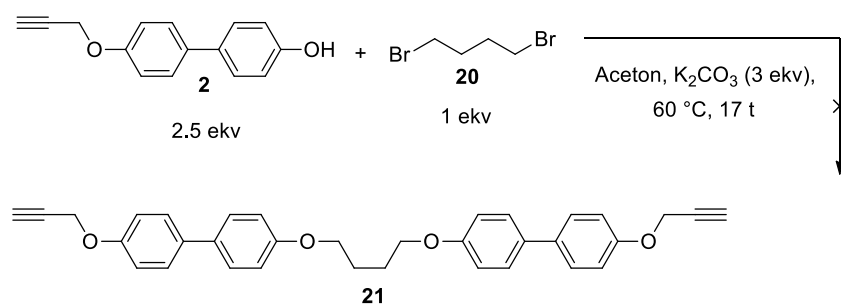
Skjema 15. Acylering av propargylalkohol med tereftalsyreklorid.

Reaksjonsblandingen ble blank etter oppvarming over natten, og etter 30 min avkjøling i romtemperatur ble det observert utfelling. Krystallene ble vakuumfiltrert og vasket en omgang med surgjort vann, og deretter med rent vann. Etter omkrystallisering i etanol gav dette et utbytte på 26% av ønsket bispropargyltereftalat, bekreftet gjennom 1H og ^{13}C NMR analyse.

3.3.3 Alkylering av 4,4'-bifenolmonopropargyleter med xylylbromid, 1,3-dibrompropan, 1,2-dibrometan og 1,4-dibrombutan

Det ble forsøkt å lage propargylterminerte prepolymere ved å alkylere 4,4'-bifenolmonopropargyleter med bromforbindelsene xylylbromid, 1,2-dibrometan, 1,3-dibrompropan og 1,4-dibrombutan. Ingen av disse alkyleringsproduktene var kjent i litteraturen, så ulike løsemidler, baser og ekvivalenter har blitt utprøvd under utvikling av en prosedyre for disse.

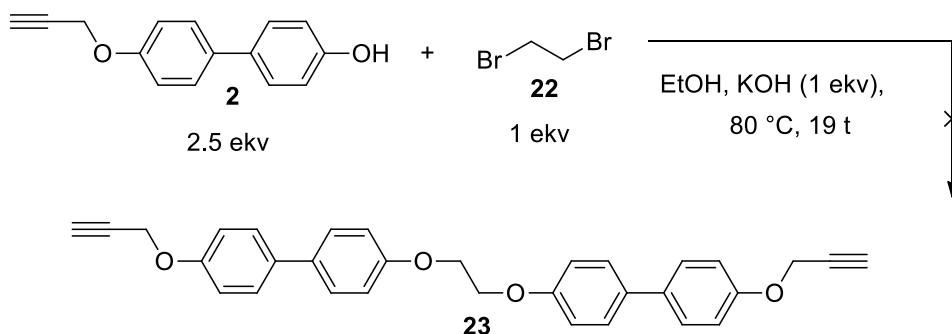
I første forsøk ble det forsøkt å alkylere 4,4'-bifenolmonopropargyleter med 1,4-dibrombutan (skjema 16).



Skjema 16. Alkylering av 4,4'-monopropargyleter med 1,4-dibrombutan.

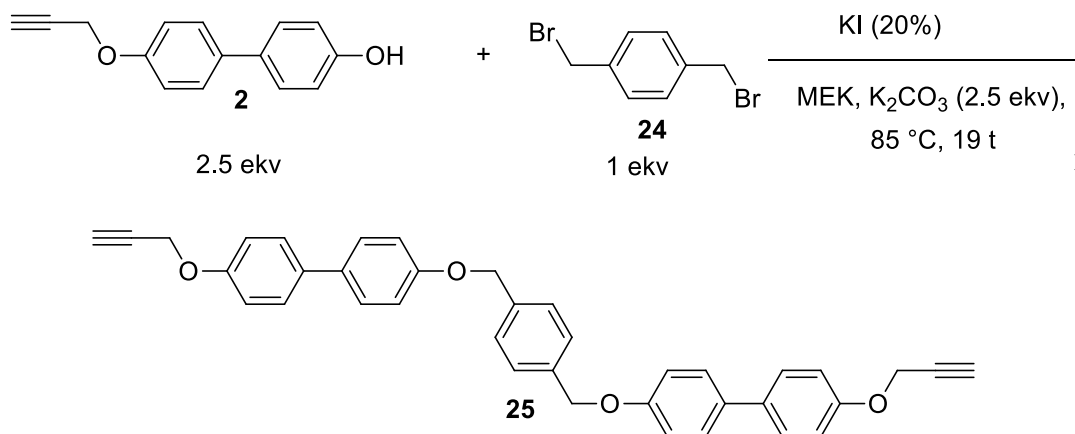
Reaksjonsblandingen ble ekstrahert med EtOAc og vasket med 5% K₂CO₃-løsning, etterfulgt av vann. Videre ble reaksjonsblandingen tørket, og dampet inn under vakuum. Inndampingsresten var et krystallinsk materiale, men ¹H NMR spekteret indikerte at alkyleringsreaksjonen ikke hadde skjedd.

I andre forsøk ble det forsøkt å alkylere 4,4'-bifenolmonopropargyleter med 1,2-dibrometan (skjema 17). Vi forandret løsningsmiddelet til EtOH fordi vi på denne måten kunne øke temperaturen på reaksjonsblandingen til nær reflux og dermed øke reaksjonshastigheten. Reaksjonsblandingen ble ekstrahert med EtOAc og vann, før den ble tørket og dampet inn under vakuum. Forsøk på å omkrystallisere råproduktet i EtOH var ikke vellykket.



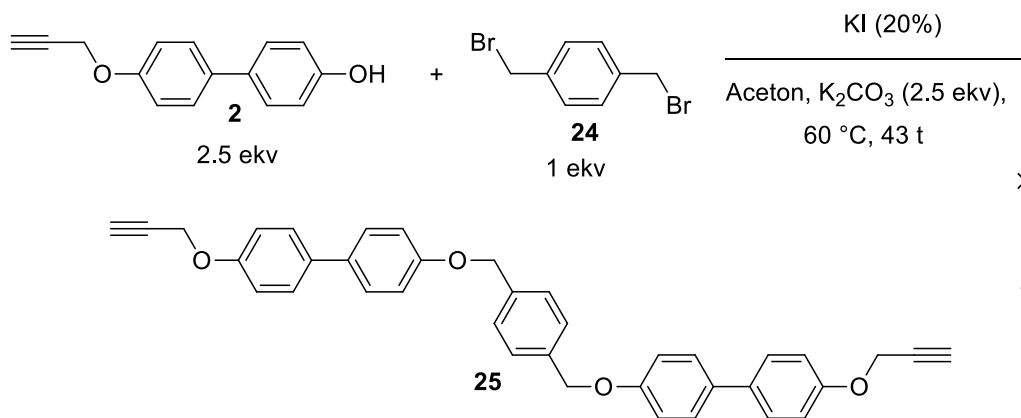
Skjema 17. Alkylering av 4,4'-bifenolmonopropargyleter med 1,2-dibrometan.

I neste alkyleringsforsøk ble det tatt i bruk nukleofil katalyse ved hjelp av kaliumjodid for å fremskynde reaksjonen. Bruk av kaliumjodid vil føre til dannelsen av det reaktive alkyljodidet fra alkylbromidet i reaksjonsblandingen, noe som vil påskynde alkyleringen. I tillegg ble det anvendt xylylbromid, noe som er et meget reaktivt alkylbromid på grunn av de benzylliske posisjonene.



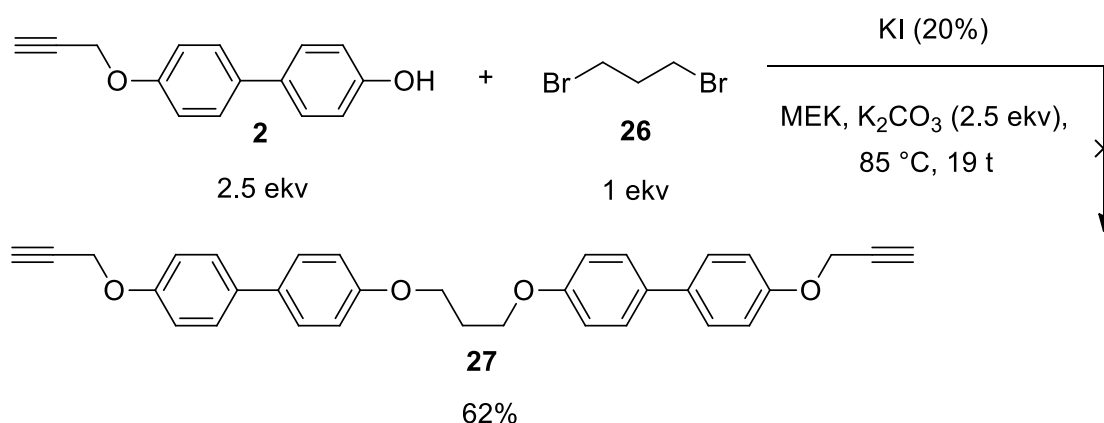
Skjema 18. Alkylering av 4,4'-bifenolmonopropargyleter og xylylbromid.

Etter reflux ble reaksjonsblandingen tømt i et begerglass med en blanding av vann og etanol, med resulterende utfelling av fast stoff. Det utfelte produktet ble vakuumfiltrert og vasket med vann. Produktet ble forsøkt omkrystallisert fra en rekke løsemidler (EtOH, aceton, toluen, THF, MEK og NMP), men ingen vellykket prosedyre kunne etableres. Et analogt forsøk ble gjennomført i aceton (skjema 19).



Skjema 19. Alkylering av 4,4'-bifenolmonopropargyleter og xylylbromid i aceton.

Forsøket med aceton var ikke vellykket og man besluttet derfor å gå tilbake til MEK-metoden. ¹H NMR indikerte at alkyleringsreaksjonen mellom 4,4'-bifenolmonopropargyleter og 1,3-dibromopropan var suksessfull.



Skjema 20. Alkyleringsforsøk mellom 4,4'-bifenolmonopropargyleter og 1,3-dibromopropan.

Grunnet vedvarende vanskeligheter med å bruke 4,4'-bifenolmonopropargyleter ved acylerings- og alkyleringsreaksjoner ble det istedenfor forsøkt å videreutvikle effektive reaksjonsbetingelser for syntese av mer klassiske propargylterminerte monomerer fra bisfenoler.

3.4 Utvikling av skalerbare prosedyrer for fremstilling av dipropargyletere av kommersielle bisfenoler

På grunn av de overnevnte vanskelighetene tilknyttet bruken av 4,4'-bifenolmonopropargyleter i acylerings og alkyleringsreaksjoner, ble det forsøkt å syntetisere dipropargyletere av kommersielle bisfenoler.

Prosedyren som nevnes mest i litteraturen for propargylterminering av bisfenoler er alkylering av bisfenoler med propargylbromid og K_2CO_3 i aceton. Dette refluxeres i 4-72 timer, og produktet kan ofte utvinnes i kvantitativt utbytte. Denne metoden sees spesielt ofte for dialkylering av bisfenol A og er meget gjennomførbar på laboratorieskala. Metoden egner seg dog ikke så godt for stor skala, noe som også Dirlikov har påpekt. ^[20]

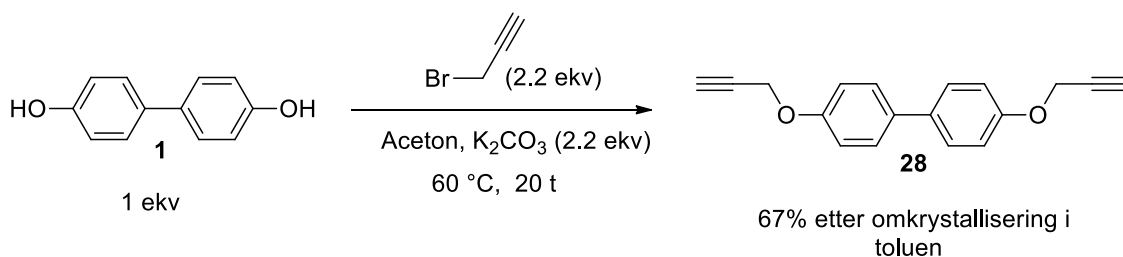
Dipropargyletere av hydrokinon, 4,4'-bifenol, bisfenol S, og bisfenol P er rapportert som krystallinske forbindelser. Dipropargyleter av bisfenol AF er derimot rapportert som olje. ^[30,48-51]

Flertallet av de rapporterte metodene for syntese av 4,4'-bifenoldipropargyleter foregår i DMF med NaOH, ^[52] men vi benyttet oss ikke av denne metoden siden vi ønsket en skalerbar prosedyre, og bruk av DMF var ikke forenlig med dette. Alle forsøk på dialkylering av fenoler som nevnes er basert på klassisk Williamsons etersyntese, slik som ble beskrevet under kapittel 3.2.

I neste avsnitt vil metodene som fungerte best beskrives først, etterfulgt av en oppsummering av forsøkene som ledet opp til denne metoden.

3.4.1 Syntese av dipropargyleter av 4,4'-bifenol

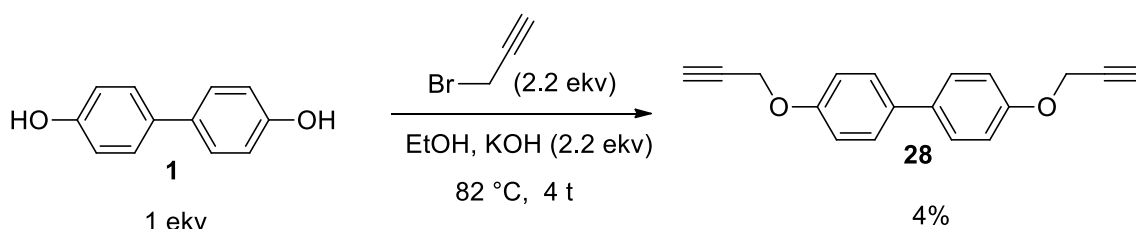
Etter flere ulike forsøk på syntese av dipropargyleter av 4,4'-bifenol var det metoden i skjema 21 som gav best utbytte. Denne metoden er nesten identisk med syntesemetoden rapportert av Sladkov *et. al.* [53]



Skjema 21. Dialkylering av 4,4'-bifenol med propargylbromid i toluen.

Etter refluksering ble reaksjonsblandingen nedkjølt, og deretter overført til et stort reagensglass med vann. Utfelling av krystaller ble observert, og disse ble isolert med vakuumsfiltrering og rensset ved omkrystallisering i toluen. Utbytte etter omkrystallisering ble på 67%. Sladkov *et. al.* rapporterte et utbytte på 98% (men ved bruk av giftig benzen til omkrystallisering). [53]

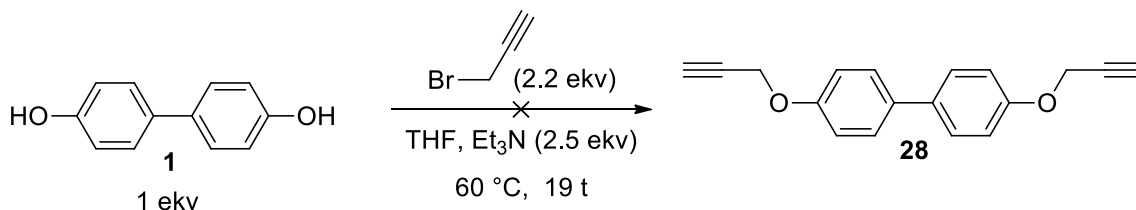
I det første forsøket på syntese av dipropargyleter av 4,4'-bifenol tok vi utgangspunkt i prosedyren for syntese av 4,4'-bifenolmonopropargyleter i EtOH på bakgrunn av det gode utbytte som var rapportert for denne syntesen for bisfenol A.



Skjema 22. Dialkylering av 4,4'-bifenol med propargylbromid i etanol.

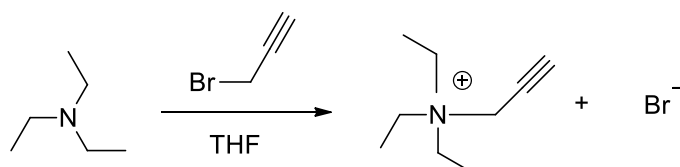
Etter reflux felte krystallene ut av løsningen ved avkjøling til romtemperatur (30 min), etterfulgt av 30 min avkjøling i kjøleskapet for initiering av ytterligere krystallisering. Krystallene ble isolert med vakuumsfiltrering og gav et utbytte av produkt på magre 4%. Det ble imidlertid isolert en betydelig porsjon med 4,4'-bifenolmonopropargyleter fra reaksjonsblandingen. Dette tyder på mangelfull omsetning.

Ettersom den dialkylerte forbindelsen løste seg dårlig i EtOAc ved ekstrahering i forrige forsøk, endret vi metode og forsøkte å syntetisere dipropargyleter av 4,4'-bifenol i THF.



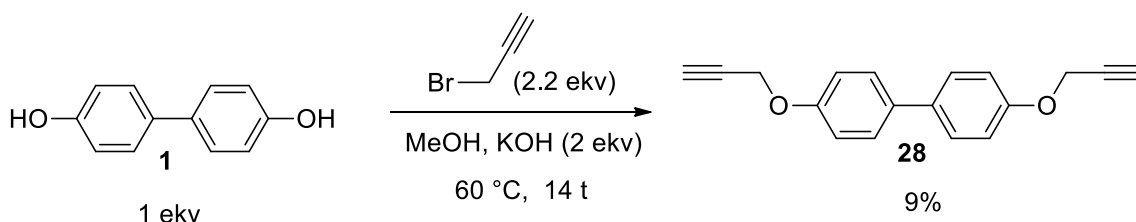
Skjema 23. Dialkylering av 4,4'-bifenol med propargylbromid i THF.

Utfelling av krystaller ble observert, men TLC av reaksjonsblandingen viste at den kun bestod av uomsatt utgangsstoff. Utfellingen bestod av et kvaternært ammoniumsalt som ble dannet ved alkylering av trietylamin (med propargylbromid), og man kan derfor ikke benytte aminbaser ved dialkylering av 4,4'-bifenol.



Skjema 24. Kvaternært ammoniumsalt fra propargylbromid og trietylamin.

Et likt forsøk som beskrevet i skjema 22 ble utført, men opparbeiding etter reflux var noe annerledes. Opparbeiding ved varmfiltrering, tilsetning av vann, avdamping av vannet under vakuum og omkrystallisering av inndampingsresten med EtOH gav 4,4'-bifenoldipropargyleter med utbytte på 49%. I et forsøk på å øke dette utbytte tok vi utgangspunkt i syntesemetoden til 4,4'-bifenolmonopropargyleter utført i MeOH.

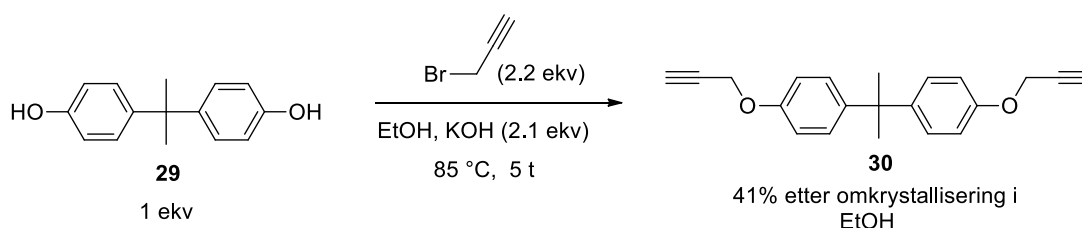


Skjema 25. Dialkylering av 4,4'-bifenol med propargylbromid i metanol.

Etter opparbeiding ble det forsøkt å omkrystallisere forbindelsen i EtOH, men krystallene løste seg ikke ved kokepunkt, så THF ble forsøkt som omkrystalliseringsmiddel. Dette gav 4,4'-bifenoldipropargyleter med et utbytte på 9%, et betraktelig lavere utbytte enn tidligere, så denne metoden ble derfor ikke benyttet videre.

3.4.2 Syntese av dipropargyleter av bisfenol A

For fremstilling av dipropargyleter av bisfenol A ble det benyttet en metode som tidligere har blitt utarbeidet i forskningsgruppen.^[38] Denne metoden kan gi 80% utbytte med god renhet uten omkrystallisering.



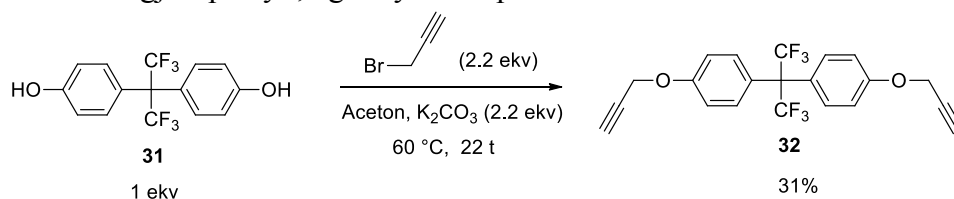
Skjema 26. Dialkylering av bisfenol A med propargylbromid i etanol.

Etter refluksing og begynnende utkrystallisering av produktet ble vann tilsatt dråpevis under røring for å fullføre krystalliseringen. Krystallene ble isolert med vakuumfiltrering, og utbytte ble på 54% (råprodukt). Smeltepunktet viste seg å være noe lavere enn rapportert, og det ble derfor lagt til et omkrystalliseringstrinn for å få et renere produkt (med smeltepunkt nærmere det rapporterte). EtOH, *i*-PrOH, og MeOH ble testet som løsemidler for omkrystallisering, og EtOH ble funnet å være det mest egnede. Etter omkrystallisering i EtOH ble utbytte på 41% og smeltepunktet 76-80 °C, noe som er i god overenstemmelse med rapporterte verdier.^[38]

3.4.3 Syntese av dipropargyleter av bisfenol AF

For syntese av dipropargyleter av bisfenol AF ble det tatt utgangspunkt i syntesemetoden til Hung *et. al.*^[51] Etter refluksing av bisfenol AF med propargylbromid og K_2CO_3 ble reaksjonsblandingen filtrert og dampet inn under vakuum. Inndampingsresten ble ekstrahert med dietyler og vasket med en 5% KOH-løsning. Denne ble deretter tørket og damet inn

under vakuüm. Dette gav dipropargyleter av bisfenol AF som en olje i et utbytte på 31%. Det samme forsøket ble gjort på nytt, og utbytte ble på 30%.



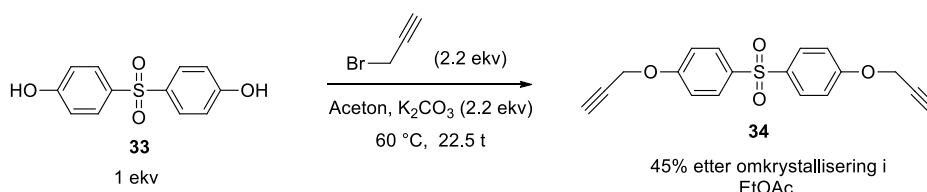
Skjema 27. Dialkylering av bisfenol AF med propargylbromid i acetone.

Hung *et. al.* gjennomførte den samme reaksjonen ved romtemperatur i 12 timer, ekstraherte deretter med dietyler og vasket med saltvannsløsning. Deretter ble den organiske fasen tørket, filtrert og dampet inn under vakuüm. Dette gav dipropargyleter av bisfenol AF i et utbytte på 50%. Dette var noe høyere utbytte en vi fikk, og det er grunn til å tro at bruken av KOH-vask for å fjerne uomsatt utgangsstoff og monoalkylert produkt muligens også fjernet en del av produktet.

3.4.4 Syntese av dipropargyleter av bisfenol S

For syntese av dipropargyleter av bisfenol S tok vi utgangspunkt i metoden til Yao *et. al.* [49] Denne metoden var nokså lik Hung *et. al.* sin metode nevnt over, [51] og det Yao *et. al.* har gjort annerledes er at de har refluksert reaksjonsblandingen ved 60 °C i 20 timer, dampet av løsemiddelet under vakuüm, ekstrahert inndampingsresten med CH₂Cl₂, og rensset produktet med kolonnekromatografi. Yao *et. al.* fikk et utbytte på 75%. Det er dog ikke aktuelt å benytte seg av kolonnekromatografi i dette tilfellet da materialenes bruksområde er innen materialteknologi.

Etter refluksing av bisfenol S, propargylbromid og K₂CO₃ ble krystaller observert, og reaksjonsblandingen ble satt til avkjøling ved romtemperatur. Reaksjonsblandingen ble suspendert i vann (for ytterligere utkrystallisering), vakuümfiltrert og omkrystallisert i EtOAc. Dette gav et utbytte på 45% av dipropargyleter av bisfenol S.



Skjema 28. Dialkylering av bisfenol S med propargylbromid i acetone.

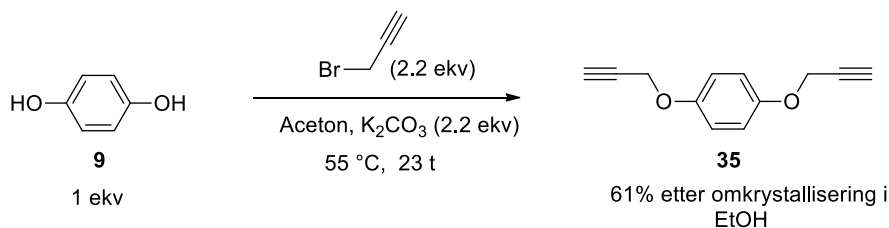
Under etablering av metoden beskrevet i skjema 28 ble ulike opparbeidingsmetoder og omkrystalliseringsmidler testet ut. Ved første forsøk på dialkylering av bisfenol S ble de samme reagensene og løsningsmiddelet som nevnt i skjema 28 benyttet, men opparbeidingen var noe annerledes. Etter reflux ble reaksjonsblandingen filtrert og dampet inn under vakuum og inndampingsresten ble forsøkt omkrystallisert med EtOH. Dette ble vanskelig siden krystallene ikke ville løse seg i EtOH ved kokepunkt. Heller ikke bruk av toluen fungerte tilfredsstillende. Utbytte ble på 19%, med forbehold om at mye av produktet forsvant under utprøvingen av omkrystalliseringsmidler. Krystallene hadde et smeltepunkt på 181-185 °C, noe som er relativt nærme rapporterte verdier. ^[51]

I det andre synteseforsøket ble reaksjonsblandingen suspendert i vann, og de utfelte krystallene ble vakuumfiltrert og forsøkt omkrystallisert i toluen. Bruken av toluen var ikke tilfredsstillende nå heller, og etter filtrering av blandingen fikk man dipropargyleter av bisfenol S i et utbytte på 41%. Krystallene hadde et smeltepunkt på 181-185 °C, noe som er tilnærmet likt rapporterte verdier. ^[51]

Ettersom verken toluen eller EtOH egnet seg særlig godt som omkrystalliseringsmidler ble THF, aceton og EtOAc undersøkt som potensielle kandidater. Det var EtOAc som egnet seg best, og som ble benyttet i den endelige syntesemetoden (skjema 28).

3.4.5 Syntese av dipropargyleter av hydrokinon

For fremstilling av dipropargyleter av hydrokinon ble det benyttet en metode som tidligere har blitt utarbeidet i forskningsgruppen, en metode som er en modifisert utgave av en kjent litteraturprosedyre. ^[54] Denne prosedyren er nesten identisk med Yao *et. al.* sin prosedyre for syntese av dipropargyleter av bisfenol S. I motsetning til Yao *et. al.*, som ekstraherte etter inndampning, har Ates *et. al.* rapportert en litt annerledes opparbeidingsmetode der reaksjonsblandingen ble ekstrahert direkte med CH₂Cl₂ etter reaksjon. ^[54] Ellers var opparbeiding og rensing med kolonnekromatografi likt i de to prosedyrene. Som nevnt over er ikke bruk av kolonnekromatografi aktuelt da materialenes bruksområde er innen missilteknologi. Ates *et. al.* rapporterte et utbytte av dipropargyleter av hydrokinon med på 72%.

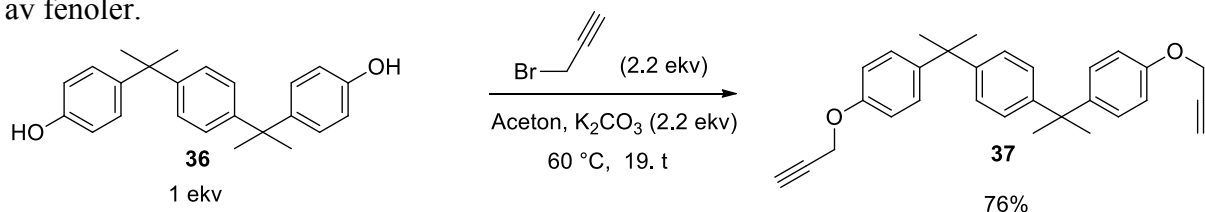


Skjema 29. Dialkylering av dipropargyleter av hydrokinon med propargylbromid i aceton.

Etter refluksering ble reaksjonsblandingen ekstrahert i dietyleter og vasket med vann, 5% K₂CO₃-løsning og mettet NaCl-løsning. Etter tørking og inndamping under vakuum ble inndampingsresten omkrystallisert i EtOH og avkjølt i kjøleskap. Krystalliseringen ble påskyndet ved tilsetning av vann, og krystallene ble isolert ved vakuumfiltrering. Dette gav et utbytte på 61% av dipropargyleter av hydrokinon. Smeltepunkt på forbindelsen ble målt til å være 45-47 °C, noe som er tilsvarende det som er kjent fra litteraturen. ^[59]

3.4.6 Syntese av dipropargyleter av bisfenol P

For utarbeiding av en syntesemetode for dipropargyleter av bisfenol P ble det tatt utgangspunkt i syntesemetoden til Pigneri. ^[50] Pigneri har benyttet propargylklorid istedenfor propargylbromid, slik som har blitt benyttet i de overnevnte syntesemetodene for dialkylering av fenoler.

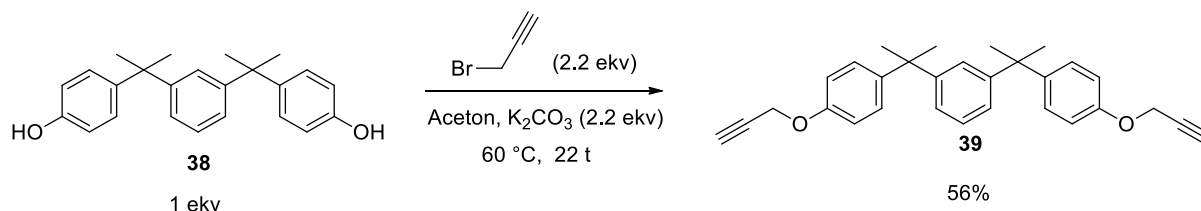


Skjema 30. Dialkylering av bisfenol P med propargylbromid i aceton.

Etter refluksering ble reaksjonsblandingen suspendert i vann, ekstrahert med dietyleter og vasket med 5% KOH-løsning. Den organiske fasen ble dampet inn under vakuum og gav en oljeaktig inndampingsrest. Bisfenol P er rapportert som en krystallinsk forbindelse og hensetting ved romtemperatur gav et dipropargyleter av bisfenol P som et krystallinsk produkt i et utbytte på 76%.

3.4.7 Syntese av dipropargyleter av bisfenol M

Det finnes ingen publiserte syntesemetoder for dialkylering av bisfenol M, så det ble tatt utgangspunkt i syntesemetoden som ble etablert for dialkylering av bisfenol P.^[50]



Skjema 31. Dialkylering av dipropargyleter av bisfenol M med propargylbromid i aceton.

Etter refluksing ble reaksjonsblandingen dampet inn under vakuum og ekstrahert med dietyler. Den organiske fasen ble vasket med 5% KOH-løsning før den på nytt ble dampet inn. Dette resulterte i en gulaktig olje av dipropargyleter av bisfenol M i et utbytte på 56%.

Det første forsøket som ble utført for dialkylering av bisfenol M ble utført på lik linje som nevnt over, og dette gav en olje med utbytte på 54%. Ved andre forsøk ble reaksjonsblandingen suspendert i vann etter refluksing istedenfor å dampe det inn før ekstrahering, og dette gav dipropargyleter av bisfenol M i et utbytte på 52%.

3.5 Termisk analyse av propargylterminerte resiner og deres herdeforløp

Differential scanning calorimetry (DSC) ble brukt til å studere polymeriseringen og herdeforløpet til PTR-monomerene. Det er kjent i litteraturen at polymeriseringen av PTR skjer i to trinn. I første trinn vil oppvarming til 180 °C i 16-25 timer føre til at propargylgruppen omdannes til en chromenring.^[20,22] Denne reaksjon foregår relativt sakte og er det hastighetsbestemmende trinnet i polymeriseringen av PTR.^[5,23-25] Ved videre oppvarming til ca. 180-250 °C over flere timer vil chromenringene polymerisere til et sterkt kryssbundet nettverk gjennom en tydelig eksoterm reaksjon.^[5,23]

Douglas og Overend har tidligere undersøkt herdemekanismen til etynylarylterminerte monomerer ved bruk av DSC-teknikk sammen med termogravimetrisk analyse (TGA) og termomekanisk analyse (TMA).^[22] De tilsatte katalysatorene (η-Cp)-Co(CO)₂, (η-Cp)₂Ni, (PPh₃)₂NiCl₂, (PPh₃)₂PdCl₂, og (PPh₃)₃RhCl for å undersøke om disse ville gi noen innvirkning på herdeforløpet. I dette tilfellet egner de valgte forbindelsene seg godt som katalysatorer fordi de er stabile i luft ved temperaturer som benyttes ved herding av ATR.

Resultatene fra Douglas og Overends DSC-analyse viste at alle de fem katalysatorene senket polymeriseringstemperaturen. Det ble også observert to separate eksoterme absorpsjoner for noen av tilfellene. Absorpsjonstopp nummer to viste seg å være nokså lik den eksoterme absorpsjonstoppen til den ukatalyserte etynylarylterminerte monomeren, så det ble konkludert med at det sannsynlig foregikk både en katalysert og en ukatalysert reaksjon. Før Douglas og Overend var det gjort få studier på dette området, men tidligere har det blitt rapportert at tilsetning av $(PPh_3)_2NiCl_2$ til etynylarylterminerte monomerer senker polymeriserings-temperaturen. [22]

3.5.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC er en termisk analyseteknikk som måler hvordan varmemestrømning til et materiale endres med temperaturen. En prøve med kjent masse varmes opp sammen med en tom referanseprøve under jevn temperaturøkning. Underveis i oppvarmingen vil det kunne forekomme endoterme eller eksoterme prosesser som fører til at mer eller mindre varme vil strømme til/fra denne sammenlignet med referansen. Når en prøve f. eks. smelter vil den kreve mer varmemestrømning for å opprettholde samme temperatur som referansen da dette er en endoterm prosess som absorberer varme. På samme måte vil en eksoterm prosess, f. eks. herding/polymerisering, kreve mindre varmemestrømning siden prøven avgir varme. DSC-analyse benyttes for å se på materialeegenskaper som glasstransisjonstemperatur (T_g), faseforandringer, smeltepunkt, krystallisering, produktstabilisering, herding/herdingskinetikk og oksidativ stabilitet. [55,56] I oppgaven ble DSC brukt til å se på de ulike dipropargyleterenes herdeforløp, både sammenlignet med hverandre og sammenlignet med prøver tilsatt metallsalter.

3.5.2 Eksperimentell gjennomførelse av DSC-analyse

Herdingsforløpet til alle dipropargyleterene som ble fremstilt i oppgaven ble undersøkt, og herdingsegenskapene til disse ble sammenlignet med hverandre. PTR-monomerene trengte ingen forberedelse for DSC-kjøring, og ble tilsatt direkte i maskinens prøvekupe. Disse ble varmet med 10 °C/min opp til 500 °C. Videre ble det undersøkt om herdingstemperaturen forandret seg for 4,4'-bifenoldipropargyleter ved tilsetning av metallsalter. Dipropargyleter av 4,4'-bifenol (1 g) ble veid ut, og knust i en morter. Deretter ble metallsalt (1 mol%) tilsatt og blandet inn sammen med dipropargyleteren. Metallsaltene som ble testet var finfordelt metallisk platina (nanoplatina), tetrakis(trifenylfosfin)palladium(0), kaliumgull(III)klorid, gull(III)kloridhydrat og trifenylfosfingull(I)klorid.

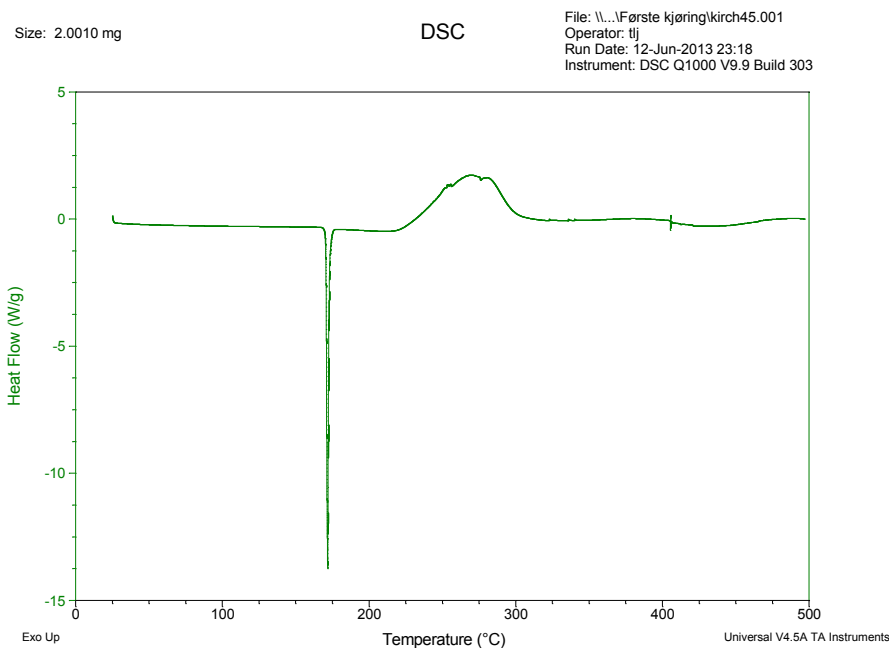
Det er kjent i litteraturen at gullsalter vanligvis er svært reaktive ovenfor alkynefunksjonaliteter, ^[57,58] og vi var derfor interessert i å sjekke om ulike typer gullsalter ville ha innvirkning på polymeriseringen av 4,4'-bifenoldipropargyleter. DSC-analyse av gullkatalyserte herdingsreaksjoner av propargyletere er ikke rapportert i litteraturen. Det samme gjelder for platinakatalysert herding av propargyletere. Vi ønsket også å undersøke om 4,4'-bifenoldipropargyleter får senket polymeriseringstemperaturen på lik linje som de palladiumkatalyserte propargyleterene i arbeidet som Douglas og Overend har rapportert. ^[22]

3.6 DSC-Analyse av rene propargylterminerte monomerer

Dipropargyleter av 4,4'-bifenol, hydrokinon, bisfenol A, bisfenol M, bisfenol AF, bisfenol S, bisfenol P og bispropargyltereftalat ble analysert og sammenlignet ved DSC-analyse.

3.6.1 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter

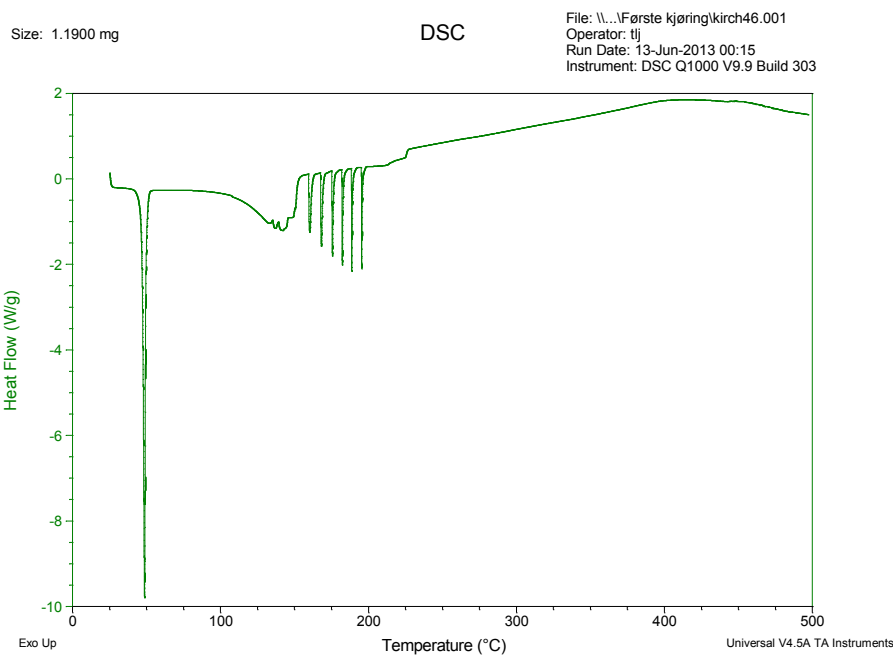
DSC-Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 175 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt, som også samsvarer med målingen gjort med smeltepunktapparat. Videre kan man lese av analyseresultatene at det starter en eksoterm reaksjon (T_i) ved ca. 225 °C. Dette er sannsynligvis den forventede herdingsreaksjonen. ^[20,22] Prøvens maksimale varmeutvikling finner sted ved ca. 275 °C (T_{max}).



Figur 5. DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter.

3.6.2 DSC-Analyse av hydrokinondipropargyleter

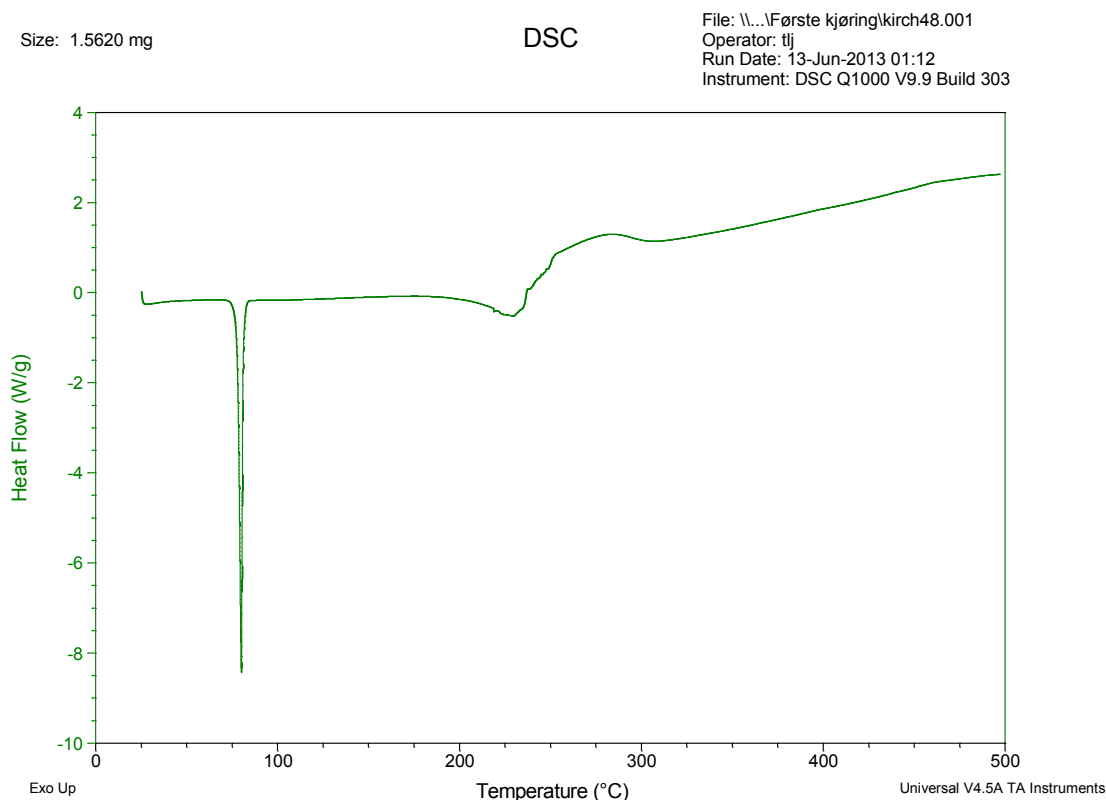
DSC-analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 50 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt, som også samsvarer med målingen gjort med smeltepunktapparat. Videre kan man se at prøven dekomponerer til flyktige produkter istedenfor å herde på samme måte som de andre PTR-monomerene. Denne monomeren er derfor ikke anvendelig som PTR-monomer.



Figur 6. DSC-Analyse av hydrokinondipropargyleter.

3.6.3 DSC-Analyse av bisfenol A dipropargyleter

DSC-analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 75 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt. Smeltepunktet stemmer overens med det som er rapportert tidligere og det som ble målt med smeltepunktapparat. [38] På samme måte som for 4,4'-bifenoldipropargyleter viser DSC-analysen at T_i er ca. 225 °C, og at det foregår herding i dette temperaturområdet. [20, 22]



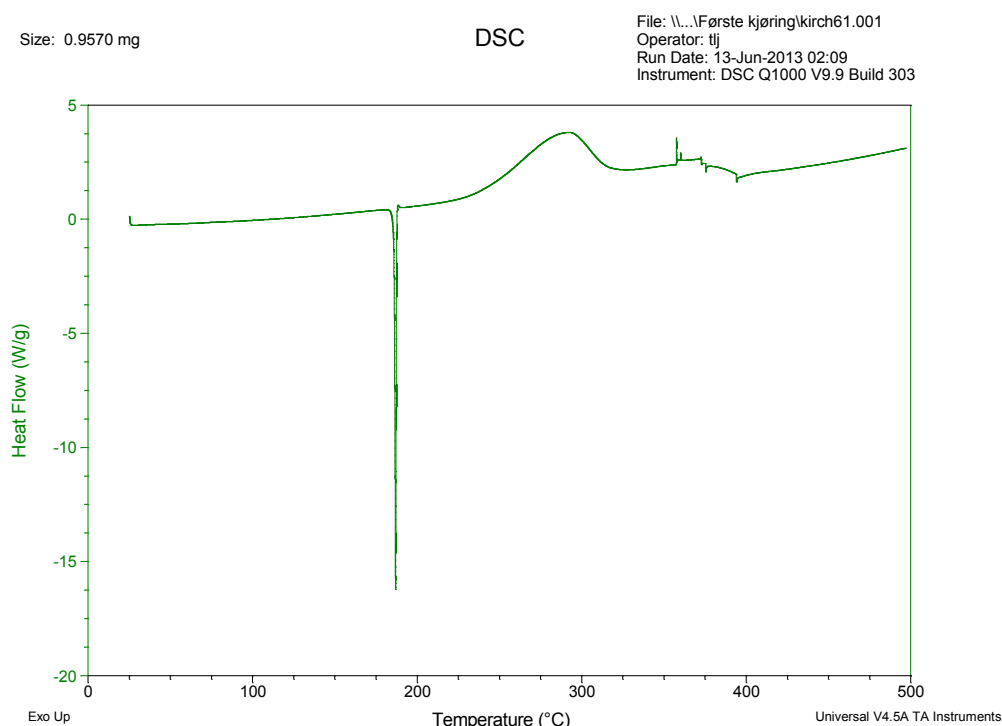
Figur 7. DSC-Analyse av bisfenol A dipropargyleter.

3.6.4 DSC-Analyse av bisfenol M dipropargyleter og bisfenol AF dipropargyleter

DSC-Analyse av disse forbindelene fungerte dårlig siden forbindelsene var flytende oljer, noe som gav kontinuerlig avdampning av løsningsmiddelresten og drift under kjøringen.

3.6.5 DSC-Analyse av bisfenol S dipropargyleter

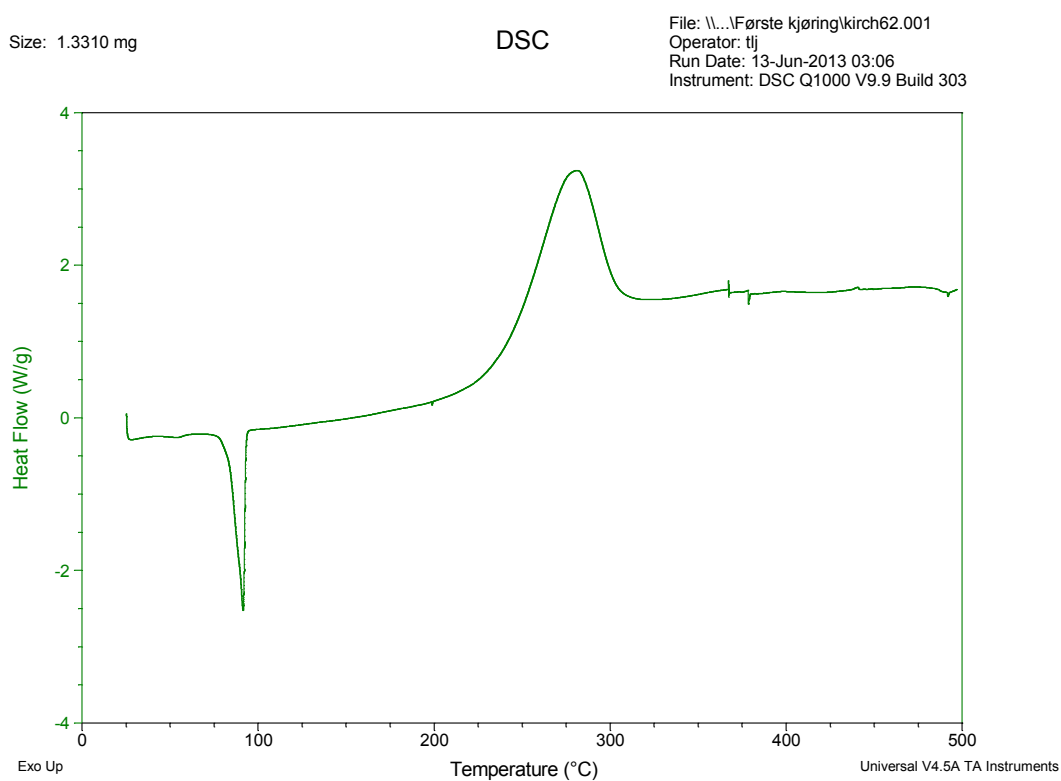
DSC-Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 185 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt, som også samsvarer med målingen gjort med smeltepunktapparat og det som er rapportert tidligere. ^[54] Videre kan man lese av analyseresultatene at det begynner en eksoterm reaksjon ved ca. 225 °C (T_i), og dette representerer det samme herdingsforløpet som for de andre PTR-monomerene (T_{max} sees ved ca. 280 °C). ^[20,22]



Figur 8. DSC-Analyse av bisfenol S dipropargyleter.

3.6.6 DSC-Analyse av dipropargyleter av bisfenol P

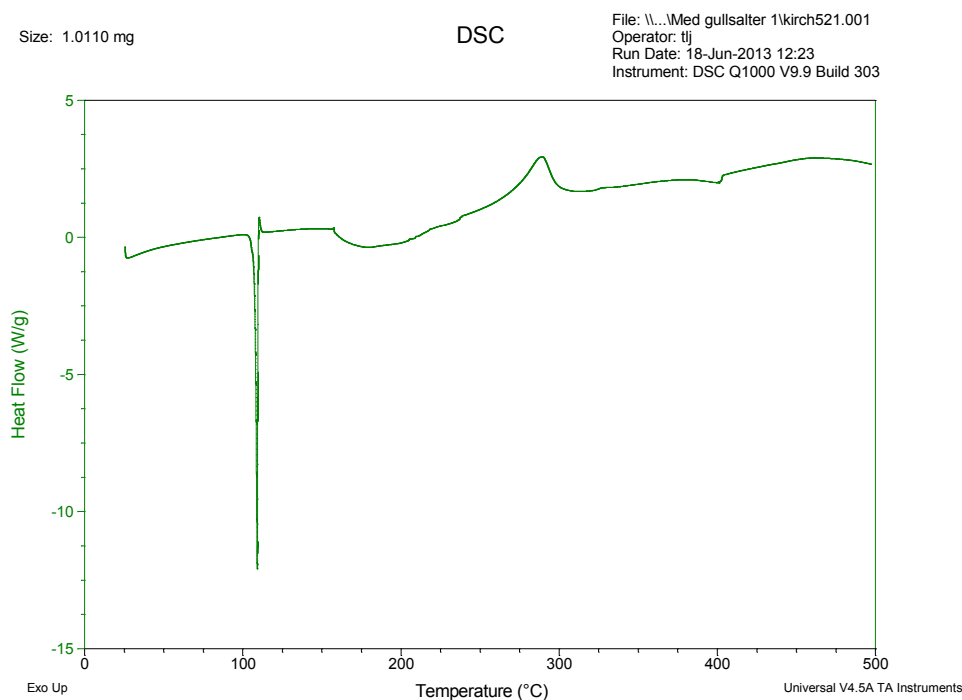
DSC-Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 100 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt, som er noe høyere enn det som har ble målt med smeltepunktapparatet. Videre kan man lese av analyseresultatene at det starter en eksoterm reaksjon ved ca. 225 °C (T_i), troligvis det samme herdingsforløpet som skjer ved lik temperatur som for dipropargyleterene av bisfenol A, 4,4'-bifenol og bisfenol S. ^[20,22]



Figur 9. DSC-Analyse av bisfenol P dipropargyleter.

3.6.7 DSC-Analyse av bispropargyltereftalat

Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 110 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt, som også samsvarer med målingen gjort med smeltepunktapparat og det som har blitt rapportert tidligere.^[47] Det ser også ut som det forekommer en endoterm reaksjon rett før den eksoterme reaksjonen som starter ved ca. 225 °C (T_i). Dette er muligens det antatte herdingsforløpet og skjer ved lik temperatur som for dipropargyleter av bisfenol A, bisfenol P, 4,4'-bifenol og bisfenol S.^[20, 22] T_{\max} til denne PTR-monomeren sees ved ca. 280 °C.



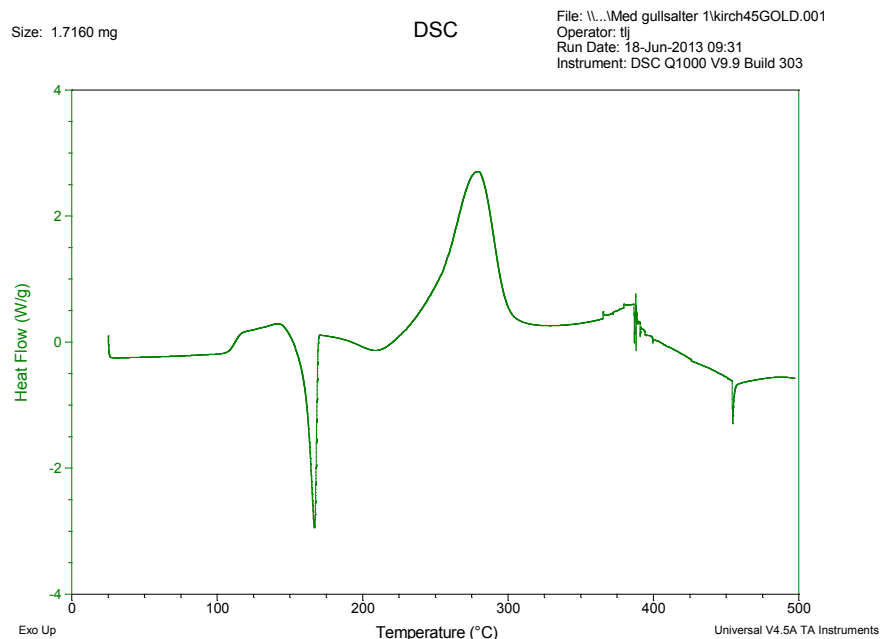
Figur 10. DSC-Analyse av bispropargylterefal.

3.7 DSC-Analyse av propargylterminerte resiner med tilsats av edelmetallforbindelser

4,4'-Bifenoldipropargyleter ble tilsatt små mengder av de katalytisk aktive forbindelsene finfordelt metallisk platina (nanoplatina), tetrakis(trifenylfosfin)palladium(0), kaliumgull(III)klorid, gull(III)kloridhydrat og trifenylfosfingull(I)klorid for å undersøke virkningen på herdingsforløpet.

3.7.1 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt gull(III)kloridhydrat

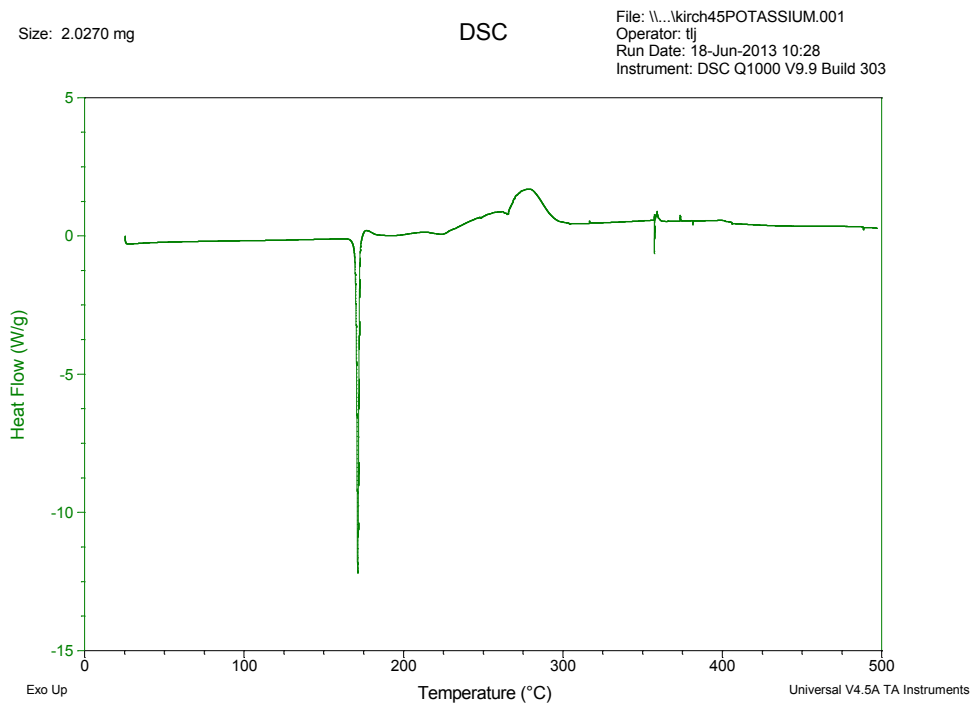
Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 175 °C, og er det samme som vises på grafen der 4,4'-bifenoldipropargyleter kjøres uten tilsetning av gullsalter. Videre kan man lese av grafen at det starter en eksoterm reaksjon ved ca. 225 °C (T_i). Her foregår det et herdingsforløp og dette er likt som for dipropargyleter av 4,4'-bifenol uten tilsetning av gull(III)kloridhydrat. Det er altså ingen forandring i DSC-resultatet ved tilsetning av dette gullsaltet noe som var uventet da det er et kjent fenomen at alkyner er reaktive ovenfor gullsalter. ^[58,59]



Figur 11. DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt gull(III)kloridhydrat.

3.7.2 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt kaliumgull(III)klorid

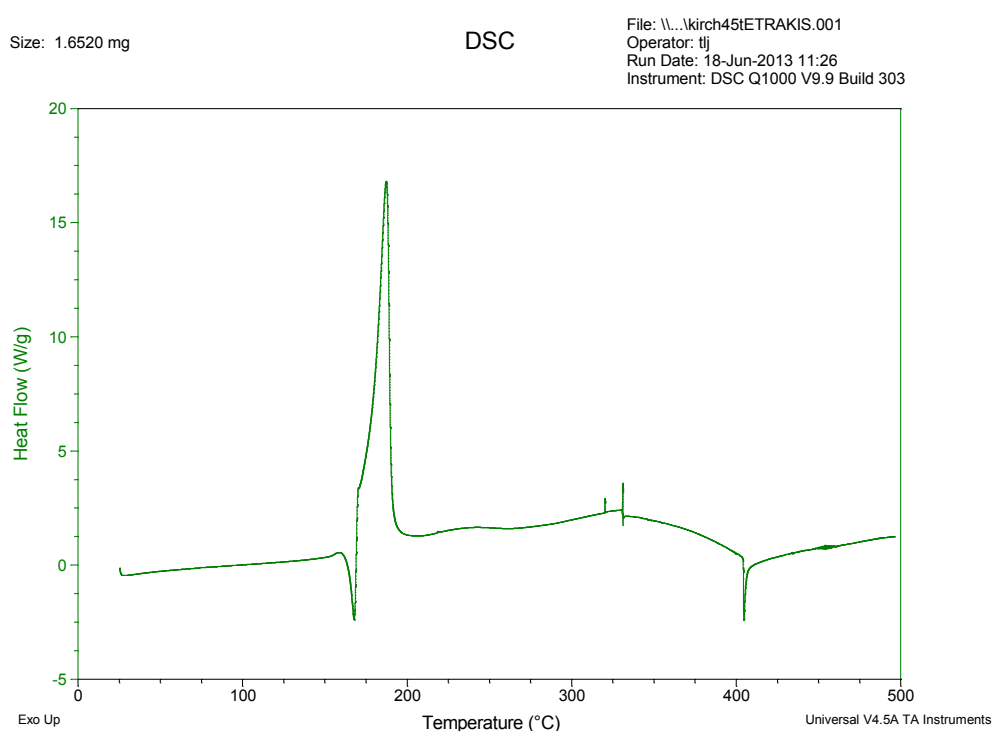
DSC-Analysen viser at denne prøven har de samme absorpsjonene som for 4,4'-bifenoldipropargyleter og 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt gull(III)kloridhydrat. Det er altså liten forandring i DSC-resultatet ved tilsetning av kaliumgull(III)klorid.



Figur 12. DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt kaliumgull(III)klorid.

3.7.3 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt tetrakis(trifenylfosfin)-palladium(0).

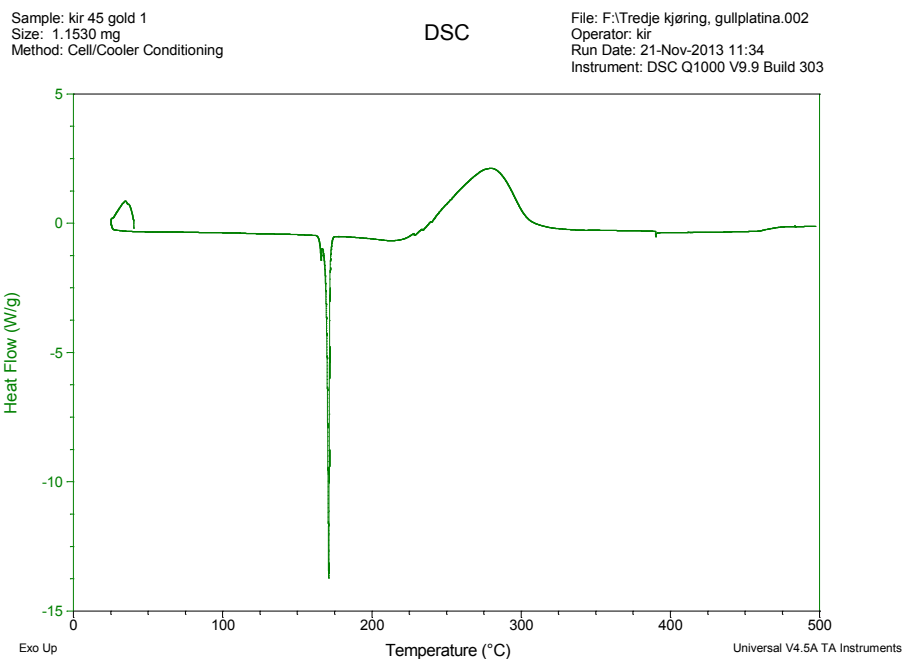
Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 175 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt. Videre kan man lese av analyseresultatene at det rett over 175 °C starter en eksoterm reaksjon, og her herdes muligens prøven. Herdingsforløpet skjer ved en lavere temperatur sammenlignet med 4,4'-bifenoldipropargyleter, og 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt kaliumgull(III)klorid og gull(III)kloridhydrat. Av DSC-analysen kan man se at tilsetningen av dette metallsaltet senker polymeriseringstemperaturen. Dette resultatet er tilsvarende det som Douglas og Overend har rapportert tidligere. [22]



Figur 13. DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt tetrakis(trifenylfosfin)-palladium(0).

3.7.4 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt trifenylfosfingull(I)klorid.

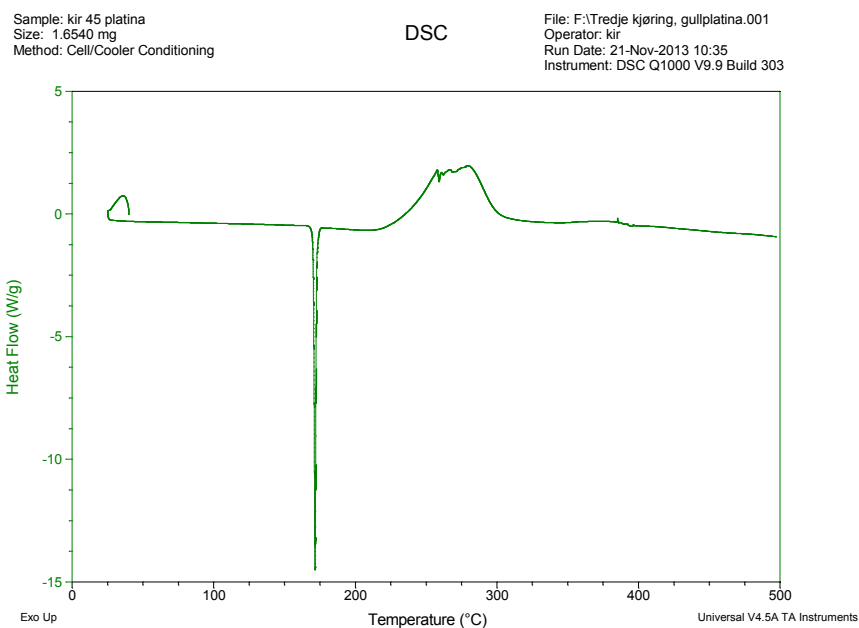
DSC-Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 175 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt, som er det samme som vises på grafen der 4,4'-bifenoldipropargyleter kjøres uten tilsetning av gullsalter. Videre kan man se at det starter en eksoterm reaksjon ved ca. 225 °C (T_i). Det er altså liten forandring i herdetemperaturen ved tilsetning av dette gullsaltet.



Figur 14. DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt trifenyfosfingull(I)klorid.

3.7.5 DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt metallisk platina (nanoplatina)

DSC-Analysen viser en endoterm reaksjon ved ca. 175 °C, og dette representerer prøvens smeltepunkt som er det samme som vises på grafen der 4,4'-bifenoldipropargyleter kjøres uten tilsetning av gullsalter. Videre kan man lese av grafen at det skjer en eksoterm reaksjon ved ca. 225 °C, og det er altså ingen forandring i herdetemperaturen ved tilsetning av nanoplatina.



Figur 15. DSC-Analyse av 4,4'-bifenoldipropargyleter tilsatt metallisk platina (nanoplatina).

4. Videre arbeid

For videre arbeid med dette forskningsprosjektet hadde det vært av interesse å lage PTR-monomerer i større mengder, herdet disse, for deretter å studere de mekaniske og kjemiske egenskapene til de herdede materialene ved termogravimetrisk analyse (TGA) og mekaniske testmetoder. TGA er en metode som måler vekttapet av prøver ved oppvarming, noe som kan gi innsikt i materialers temperaturbestandighet og nedbrytningsmekanismer. Større prøver av herdet materiale kunne også testes gjennom dynamisk mekanisk analyse (DMA) for å få innsikt i de mekaniske egenskapene til de herdede materialene. For å teste ut de ablativ egenskapene til PTR-materialer må dette gjøres ved rakettmotorfyringer der f.eks. dyseinnløp kan isoleres med PTR-materialer forsterket med fibere av aramid, karbon eller kvarts på samme måte som for fenolkompositter. Dette krever imidlertid større mengder med materialer, noe som sannsynligvis vil kreve ytterligere forbedring av fremstillingsprosedyrene for PTR-monomerer.

5. Konklusjon

Det kan konkluderes med at 4,4'-bifenolmonopropargyleter ble syntetisert med utgangspunkt i 4,4'-bifenol og propargylbromid ved to forskjellige metoder på multigramskala i litt over 30% utbytte (etter omkrystallisering). Den første metoden benyttet seg av alkylering av monofenolatet i etanol, mens den andre metoden var basert på alkylering av difenolatet i metanol. Begge de to metodene gav tilnærmet identisk utbytte, noe som antagelig underbygger Jonssons teori om at det ikke er noen målbar differanse mellom pK_{a1} og pK_{a2} ($pK_{a1} = pK_{a2} = 9,7$) for 4,4'-bifenol. ^[27]

Videre ble det forsøkt å benytte 4,4'-bifenolmonopropargyleter som byggekloss i syntesen av silisiumholdige PTR-monomerer ved dehydrogenativ kobling katalysert av tris(pentafluorfenyl)boran, noe som desverre ikke førte frem. Man kan tentativt anta at tilstedeværelsen av acetylenfunksjonen i propargyletere var inkompatibel med bruk av tris(pentafluorfenyl)boran fordi den elektrofile boranen ble deaktivert ved koordinering, noe som forhindret påviselig omsetning i reaksjonen.

4,4'-Bifenolmonopropargyleter ble også forsøkt anvendt som byggekloss i alkyleringsforsøk med ulike bromforbindelser, og i acyleringsforsøk med tereftalsyreklorid og adipinsyreklorid.

Her kunne man dessverre heller ikke påvise ønskede produkter, og forsøksstrategien ble lagt om. Det ble isteden videreutviklet effektive reaksjonsbetingelser for mer klassiske PTR-monomerer fra bisfenoler, og alle disse PTR-monomerene ble syntetisert med tilfredsstillende resultater. Herdeforløpet til PTR-monomerene ble studert og sammenlignet ved DSC-analyse, og smeltepunktabsorpsjonen i DSC-spekteret ble relativt likt det som var rapportert i litteraturen. Ellers hadde et flertall av forbindelsene en T_i på ca. 225 °C og T_{max} på 275-280 °C. Herdeforløpet til 4,4'-bifenoldipropargyleter ble også studert med tilsats av metallisk platina, samt palladium- og forskjellige gullforbindelser. Kun palladiumforbindelsen reduserte polymeriseringstemperaturen ($T_i = 175$) i nevneverdig grad.

6. Eksperimentelt

6.1 Materialer og metoder

6.1.1 Laboratoriestyr

Kun standard glassutstyr ble anvendt i alle forsøk. Til oppvarming ble det benyttet varmemantler av helaluminium belagt med fluorpolymer (Heat-On[®] fra Radleys). Angitte temperaturer i den eksperimentelle delen er derfor manteltemperaturer.

6.1.2 Reagenser og løsemidler

Alle kjemikalier ble kjøpt fra *Sigma-Aldrich* og ble benyttet slik de ble mottatt, med mindre noe annet er angitt. Dette gjelder også for løsemidlene.

6.1.3 TLC

TLC-Analyse ble utført på aluminiumsplater belagt med silica gel 60F₂₅₄ (6 x 2,5 cm plater kuttet fra 20 x 20 cm). TLC ble også utført på Silica Gel 60F₂₅₄ glassplater (2,5 x 7,5 cm). Begge disse platene var fra *Merck* og var belagt med fluoriserende belegg. Platene ble analysert etter eluering ved hjelp av UV lampe fra *Spectroline* (254 nm).

6.1.4 Smeltepunkt

Smeltepunktmåling ble utført på FFI med et apparat fra *Griffin*. Smeltepunkttrør fra *Stuart* (lukket på den ene siden) ble benyttet.

6.1.5 Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC-Analyse ble utført på FFI med DSC Q1000 TA instrument med temperaturøkning på 10 °C/min opp til 500 °C.

6.1.6 IR

IR analyser ble utført på Universitetet for miljø og biovitenskap (UMB) med et apparat fra *PerkinElmer* (FT-IR system spectrum BX). Opptaket gjøres som reflektans på ZnSe-plate (Horizontal Attenuated Total Reflectance - HATR).

6.1.7 NMR

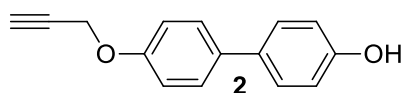
^1H NMR og ^{13}C NMR ble tatt opp i CDCl_3 på en *Bruker AscendTM 400* spektrometer ved 400 MHz for ^1H NMR og 100 MHz for ^{13}C NMR på UMB. Deuterert løsningsmiddel for opptak er angitt i den enkelte prosedyre.

6.2 Eksperimentelle prosedyrer

6.2.1 Syntese av monopropargyleter av 4,4'-bifenol ved monofenolat

4,4'-Bifenol (10.184 g, 54.7 mmol, 1 ekv) ble løst i MeOH (70 ml) i en 100 ml rundkolbe under røring. Kaliumhydroksid (86%, 7.12 g, 127.0 mmol, 2.0 ekv) ble tilsatt og reaksjonsblandingen ble rørt ved romtemperatur til all kaliumhydroksid hadde løst seg opp (ca. 15 min). Propargylbromidløsning (75.6% i PhMe, 9.55 g, 80.3 mmol, 1.1 ekv) løst i MeOH (10 mL) ble tilsatt i fire porsjoner over en periode på 1 time. Reaksjonsblandingen ble rørt ved romtemperatur over natten (19 t), og dannet en svakt gul suspensjon.

Reaksjonsblandingen ble så filtrert over i en 500 mL Erlenmeyerkolbe, og filterkaken ble vasket med MeOH (10 mL). Vandig HCl (25%, 15 mL) ble tilsatt dråpevis til filtratet under røring, og dannet en tykk fargeløs suspensjon. EtOAc (150 mL), vann (200 mL), og NaCl (20 g) ble tilsatt under kraftig røring. Den organiske fasen ble separert i skilletrakt, tørket (MgSO₄) og dampet inn under vakuum. Den faste inndampingsresten ble løst i isopropanol (50 mL) under oppvarming, og den varme løsningen ble så overført til et begerglass. Under



røring ved en temperatur nær løsningens kokepunkt ble vann (ca. 21 mL) tilsatt dråpevis inntil begynnende utkrystallisering kunne observeres. Røringen ble da stanset og løsningen hensatt til krystallisering ved romtemperatur i 2 timer. Krystallene ble deretter isolert med vakuumsfiltrering og tørket ved romtemperatur. Dette gav monopropargyleter av 4,4'-bifenol som fargeløse krystaller. Dette er en kjent forbindelse.^[29]

Produkt: Små hvite krystaller

Utbytte: 4.01 g, 17.9 mmol, 33% utbytte

R_f: 0.36 (CH₂Cl₂)

Smp: 130-133 °C

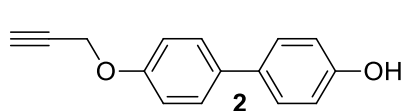
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.56 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.83 (s, OH), 6.91 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.6, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 55.91, 75.58, 78.60, 115.18, 115.62, 127.75, 128.04, 133.55, 134.35, 154.71, 156.66

IR (reflektans) 3602 (O-H), 3290 (Alkyn, $\equiv\text{C-H}$), 2126 (Alkyn, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1606, 1500 (benzen, $\text{C}=\text{C}$) cm^{-1}

6.2.2 Syntese av monopropargyleter av 4,4'-bifenol ved difenolat

Kaliumhydroksid (86%, 1.91 g, 34.0 mmol, 1.1 ekv) ble løst i absolutt etanol (40 mL) under røring ved romtemperatur i en 100 mL rundkolbe. 4,4'-Bifenol (5.02 g, 27.0 mmol, 1 ekv) ble tilsatt, og reaksjonsblandingen ble deretter varmet til 50 °C og rørt ved denne temperaturen i 20 min. Propargylbromidløsning (80% i PhMe, 4.80 g, 40.4 mmol, 1.2 ekv) ble tilsatt porsjonsvis i to omganger med 30 min mellomrom. Reaksjonsblandingen ble varmet opp til reflux (81 °C manteltemperatur), og rørt ved denne temperaturen i 4 timer, under dannelse av en tykk suspensjon. Reaksjonsblandingen ble varmfiltret, og filterkaken ble vasket med varm absolutt etanol (10 mL). Filtratet ble avkjølt til romtemperatur og dipropargyleter av 4,4'-bifenol krystalliserte ut av løsningen. Identiteten til den utkrystalliserte forbindelsen ble verifisert gjennom TLC og NMR-analyse. Løsningen ble filtrert, dampet inn under vakuum, og den faste inndampingsresten ble løst i EtOAc (100 mL). Den organiske fasen ble vasket med surgjort vann (200 mL, tilsatt noen få dråper kons. HCl) og vann (200 mL), tørket (MgSO_4) og dampet inn under vakuum. Den faste inndampingsresten ble løst i isopropanol



(25 mL) under oppvarming, og løsningen ble overført til et lite begerglass. Under røring ved en temperatur nær løsningens kokepunkt ble vann (ca. 25 mL) tilsatt forsiktig inntil begynnende utkrystallisering kunne observeres. Røringen ble avsluttet og hensatt ved romtemperatur til krystallisering over natten (17 t). Krystallene ble deretter isolert gjennom vakuumfiltrering og tørket i romtemperatur. Dette gav monopropargyleter av 4,4'-bifenol. Dette er en kjent forbindelse.^[29]

Produkt: Små hvite krystaller

Utbytte: 1.88 g, 8.38 mmol, 31% utbytte

R_f: 0.36 (CH_2Cl_2)

Smp: 130-133 °C

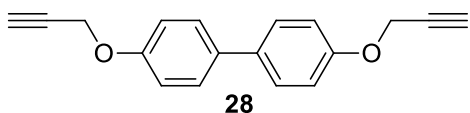
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.56 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.83 (s, OH), 6.91 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 55.91, 75.57, 78.60, 115.18, 115.62, 127.75, 128.04, 133.55, 134.35, 154.71, 156.66

IR (reflektans) 3602 (O-H), 3290 (alkyn, ≡C-H), 2126 (alkyn, C≡C), 1606, 1500 (benzen, C=C) cm⁻¹

6.2.3 Syntese av dipropargyleter av 4,4'-bifenol

Vannfri K₂CO₃ (4.852 g, 35 mmol, 2.2 ekv) ble suspendert i aceton (80 mL) i en 100 mL rundkolbe under røring ved romtemperatur (15 min). 4,4'-Bifenol (25 g, 134.2 mmol, 1.0 ekv) ble tilsatt og røringen fortsetter videre ved romtemperatur i 15 min. Propargylbromidløsning (75.6% i PhMe, 46.489 g, 390.8 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt porsjonsvis over en periode på 20 min, før reaksjonsblandingen ble varmet opp til reflux (60 °C manteltemperatur) og rørt ved denne temperaturen i 20 t. Reaksjonsblandingen ble så avkjølt til romtemperatur før den ble overført til et begerglass med vann under kraftig røring (300 mL). Utkrystallisering ble observert. Krystallene ble så isolert med vakuumfiltrering før det ble løst i toluen (450 mL) og rørt ved en temperatur nær løsnings kokepunkt. Løsningen ble varmfiltrert og den klare løsningen ble hensatt ved romtemperatur til krystallisering i 1,5 t.



Krystallene ble deretter isolert gjennom vakuumfiltrering og tørket ved romtemperatur. Dette gav dipropargyleter av 4,4'-bifenol. Dette er en kjent forbindelse. ^[52]

Produkt: Små fargeløse krystaller

Utbytte: 23.72 g, 90.4 mmol, 67% utbytte

R_f: 0.58 (toluen)

Smp: 170-173 °C

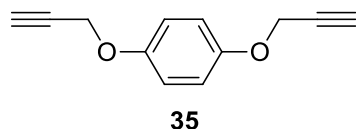
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.56 (t, *J* = 2.4, 2H), 4.76 (d, *J* = 2.4, 4H), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.51 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 55.90, 75.58, 78.59, 115.18, 127.83, 134.23, 156.75

IR (reflektans) 3274 (alkyn, ≡C-H), 2919 (alkan, C-H₂), 2131 (alkyn, C≡C), 1603, 1569, 1498, 1453 (benzen, C=C) cm⁻¹

6.2.4 Syntese av dipropargyleter av hydrokinon

Hydrokinon (4.959 g, 45.0 mmol, 1.0 ekv) ble løst i aceton (50 mL) under røring ved romtemperatur (10 min) i en 100 mL rundkolbe. Reaksjonsblandingen ble rørt i 15 min til en klar fargeløs løsning. Propargylbromidløsning (75.6 % i PhMe, 11.758 g, 99.0 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt porsjonsvis under røring over en periode på 15 min, etterfulgt av vannfri K₂CO₃ (13.647 g, 99 mmol, 2.2 ekv). Reaksjonsblandingen ble varmet til reflux (55 °C manteltemperatur) og rørt ved denne temperaturen i 23 t før den ble avkjølt til romtemperatur. Den ble så overført til en skilletrakt og løst i dietyleter (75 mL). Den organiske fasen ble vasket med vann (50 mL), vannfri K₂CO₃ løsning (5%, 3×100 mL) og saltvann (20 mL) før den ble tørket (MgSO₄) og dampet inn under vakuum. Den faste lysebrune inndampingsresten



ble løst i EtOH (50 mL) under oppvarming, overført til et lite begerglass, og satt i kjøleskapet i 30 min ved ~5 °C for å fremskynde utkrystalliseringen. Vann (20 mL) ble så tilsatt dråpevis under forsiktig røring (ved romtemperatur) for å fullføre utkrystalliseringsprosessen. Løsningen ble hensatt ved romtemperatur til krystallisering ved romtemperatur i 30 min. Krystallene ble deretter isolert gjennom vakuumfiltrering og tørket ved romtemperatur for å gi dipropargyleter av hydrokinon. Dette er en kjent forbindelse. ^[48]

Produkt: Lysebrune krystaller

Utbytte: 5.07 g, 27.2 mmol, 61% utbytte

R_f: 0.60 (toluen)

Smp: 45-47 °C

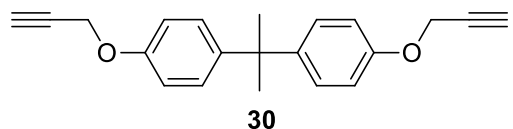
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.49 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.62 (d, *J* = 2.4 Hz, 4H), 6.91 (s, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 56.69, 75.57, 78.96, 116.21, 152.58

IR (reflektans) 3272 (alkyn, ≡C-H), 3016 (benzen, C-H), 2915, 2864 (alkan, C-H₂), 2130 (alkyn, C≡C), 1505, 1449 (benzen, C=C) cm⁻¹

6.2.5 Syntese av dipropargyleter av bisfenol A

Kaliumhydroksid (86%, 2.565 g, 45.7 mmol, 2.1 ekv) ble løst i EtOH (96 vol-%, 10 mL) under røring ved romtemperatur (ca. 10 min) i en 100 ml rundkolbe. Bisfenol A (4.956 g, 21.7 mmol) ble tilsatt dråpevis under røring, før resterende EtOH (5 mL) ble tilsatt. Propargylbromid-løsning (75.6% i PhMe, 5.646 g, 47.5 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt i små porsjoner over en periode på 30 min før reaksjonsblandingen ble satt på refluks ved 85 °C i 5 t. Så ble reaksjonsblandingen varmfiltret, og det faste stoffet ble vasket to ganger med varm EtOH (96 vol-%, 2×10 mL). Filtratet ble avkjølt til romtemperatur og utfelling av krystaller



ble observert. For å indusere mer krystaller, ble vann (20 mL) tilsatt dråpevis under røring. Krystallene ble så isolert med vakuumfiltrering og tørket i romtemperatur før de ble løst i EtOH (96 vol-%, 35 mL) ved oppvarming mot kokepunkt. Røringen ble avsluttet når løsningen ble blank, og denne ble satt i avtrekket for krystallisering i romtemperatur i 2 t. Krystallene ble isolert med vakuumfiltrering og tørket ved romtemperatur for å gi dipropargyleter av bisfenol A. Dette er en kjent forbindelse. ^[38]

Produkt: Små fargeløse krystaller

Utbytte: 2.725 g, 8.9 mmol, 41% utbytte

R_f: 0.84 (CH₂Cl₂)

Smp : 75-80 °C

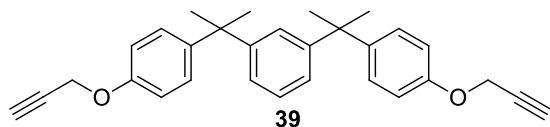
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.63 (s, 6H), 2.50 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.65 (d, *J* = 2.4 Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H) 7.15 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 31.01, 41.48, 55.82, 75.36, 78.81, 114.21, 127.78, 143.93, 155.47

IR (reflektans) 3286 (alkyn, $\equiv\text{C-H}$), 3037 (benzen, C-H), 2967 (alkan, C-H₂), 2121 (alkyn, C \equiv C), 1606, 1582 (benzen, C=C) cm^{-1}

6.2.6 Syntese av dipropargyleter av bisfenol M

Bisfenol M (4.985 g, 14.4 mmol, 1 ekv) ble løst i aceton (100 mL) i en 100 ml rundkolbe under røring. Vannfritt K_2CO_3 (4.381 g, 31.7 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt, og en lys hvit suspensjon ble dannet. Propargylbromidløsning (75.6% i PhMe, 4.6 g, 41.6 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt dråpevis over en periode på 20 min. Reaksjonsblandingen ble så varmet opp til reflux (60 °C manteltemperatur) og rørt ved denne temperaturen i 22 timer. Reaksjonsblandingen ble filtrert og dampet inn under vakuüm. Inndampingsresten ble løst i dietyler (100 mL) og overført til en skilletrakt hvor den ble vasket med KOH-løsning (5% , 2 x 100 mL). Den organiske fasen ble tørket (MgSO_4) og dampet inn under vakuüm. Dette gav dipropargyleter av bisfenol M som en gulaktig olje.



refluks (60 °C manteltemperatur) og rørt ved denne temperaturen i 22 timer. Reaksjonsblandingen ble filtrert og dampet inn under vakuüm. Inndampingsresten ble løst i dietyler

Produkt: Mørkegul olje

Utbytte: 3.427 g, 8.1 mmol, 56% utbytte

R_f: 0.68 (CH_2Cl_2)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.59 (s, 12H), 2.50 (t, $J = 2.40$, 2H), 4.65 (d, $J = 2.40$, 4H), 6.84 (d, $J = 8.8$, 4H), 7.09 (d, $J = 9.9$, 2H), 7.11 (d, $J = 8.8$, 4H), 7.14 (s, 1H), 7.19 (t, $J = 9.9$, 1H)

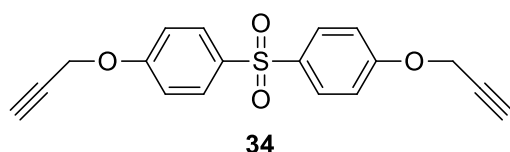
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 30.89, 42.46, 55.84, 75.36, 78.84, 114.15, 124.03, 125.44, 127.45, 127.78, 143.94, 150.22, 155.38

IR (reflektans) 3288 (alkyn, $\equiv\text{C-H}$), 2967 (alkan, C-H₂), 2121 (alkyn, C \equiv C), 1607, 1582, 1507 (benzen C=C) cm^{-1}

MS: Grunnet tekniske problemer, rakk vi ikke å få et MS av denne forbindelsen.

6.2.7 Syntese av dipropargyleter av bisfenol S

Bisfenol S (5.028 g, 20.1 mmol, 1 ekv) ble løst i aceton (100 mL) i en 100 mL rundkolbe under røring. Vannfri K_2CO_3 (6.104 g, 44.2 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt, og en hvit suspensjon ble dannet. Propargylbromidløsning (75.6% i PhMe, 6.980 g, 58.7 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt dråpevis over en periode på 20 min før reaksjonsblandingen ble varmet til reflux (60 °C mantemperatur) og rørt ved denne temperaturen i 22.5 timer. Reaksjonsblandingen ble så avkjølt til romtemperatur før den forsiktig ble tømt over i et begerglass med vann (300 mL)



under røring. En hvit suspensjon ble observert. Det faste stoffet (10.991 g) ble isolert med vakuumfiltrering og vasket med vann (500 mL). Krystallene ble deretter løst i EtOAc (110 mL) under røring ved en temperatur nær løsnings kokepunkt, før den ble varmfiltrert. Den klare løsningen ble hensatt til krystallisering i romtemperatur i 1.5 timer. Krystallene ble isolert ved vakuumfiltrering og tørket ved romtemperatur. Dette gav dipropargyleter av bisfenol S. Dette er en kjent forbindelse. ^[54]

Produkt: Små hvite krystaller

Utbytte: 2.949 g, 9.0 mmol, 45% utbytte

R_f: 0.71 (CH₂Cl₂)

Smp: 182-185 °C

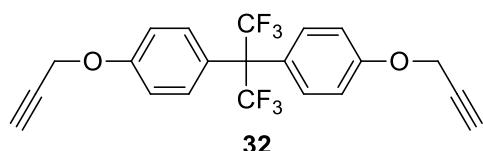
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.52 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.71 (d, *J* = 2.4 Hz, 4H), 7.02 (d, *J* = 8.9, 4H), 7.85 (d, *J* = 8.9, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 55.99, 76.49, 77.4, 115.32, 129.58, 134.72, 160.98

IR (reflektans) 3271 (alkyn, ≡C-H), 2197 (alkyn, C≡C), 1592, 1492 (benzen C=C) cm⁻¹

6.2.8 Syntese av dipropargyleter av bisfenol AF

Bisfenol AF (4.958 g, 14.7 mmol, 1 ekv) ble løst i aceton (100 mL) i en 100 mL rundkolbe under røring. Vannfritt K_2CO_3 (4.485 g, 32.5 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt, og en rosa suspensjon ble dannet. Propargylbromidløsning (75.6% i PhMe, 5.119 g, 43.0 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt dråpevis over en periode på 20 min før reaksjonsblandingen ble varmet opp til reflux (manteltemperatur på 60 °C) og rørt ved denne temperaturen i 22 timer. Løsningen ble filtrert,



og dampet inn under vakuüm. Inndampingsresten ble løst i dietyleter (100 mL) og overført til en skilletrakt hvor den ble vasket med en KOH- løsnning (5%, 2×100 mL). Deretter ble den tørket ($MgSO_4$) og dampet inn under vakuüm. Dette gav dipropargyleter av bisfenol AF som en gulaktig olje. Dette er en kjent forbindelse. ^[51]

Produkt: Mørk gul olje

Utbytte: 1.85 g, 4.5 mmol, 31% utbytte

R_f: 0.78 (CH_2Cl_2)

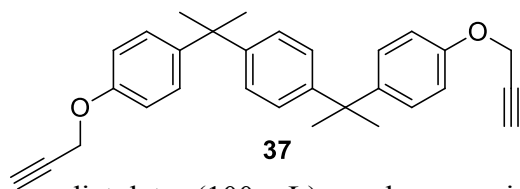
¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 2.53 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 4.74 (d, $J = 2.4$, 4H), 6.94 (d, $J = 8.8$, 4H), 7.30 (d, $J = 8.8$, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 55.80, 75.92, 78.12, 114.36, 126.30, 131.50, 157.74. I dette spekteret mangler det to absorpsjoner (det kvaternære karbonet, og de fluoriserte karbonene).

IR (reflektans) 3298 (alkyn, $\equiv C-H$), 2870 (alkan, $C-H_2$), 2124 (alkyn, $C\equiv C$), 1610, 1586 (benzen $C=C$) cm^{-1}

6.2.9 Syntese av dipropargyleter av bisfenol P

Bisfenol P (5.021 g, 14.5 mmol, 1 ekv) ble løst opp i aceton (100 mL) i en 100 mL rundkolbe under røring. Vannfri K_2CO_3 (4.400 g, 31.8 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt, og en hvit suspensjon ble dannet. Propargylbromidløsning (75.6% i PhMe, 5.038 g, 42.4 mmol, 2.2 ekv) ble tilsatt dråpevis over en periode på 20 min før reaksjonsblandingen ble varmet opp til reflux (60 °C manteltemperatur) og rørt ved denne temperaturen i 19 timer. Reaksjonsblandingen ble



forsiktig overført til et begerglass med vann (300 mL) under røring, og en gul olje ble observert. Løsningen ble videre overført til en skilletrakt med dietyleter (100 mL), og den organiske fasen ble vasket med KOH- løsning (5%, 2 × 100 mL), tørket ($MgSO_4$) og dampet inn under vakuum. Dette gav dipropargyleter av bisfenol P som en olje. Etter to dager på tørk i romtemperatur ble oljen til et krystallinsk materiale. Dette er en kjent forbindelse. ^[59]

Produkt: Svakt gule kompakte krystaller

Utbytte: 4.629 g, 11.0 mmol, 76% utbytte

R_f: 0.75 (CH_2Cl_2)

Smp: 83-85 °C

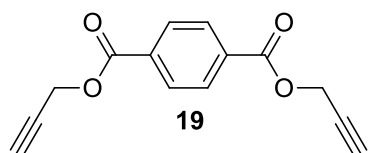
¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 1.61 (s, 12H), 2.49 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 4.64 (d, $J = 2.4$, 4H), 6.87 (d, $J = 8.8$, 4H), 7.12 (s, 4H), 7.14 (d, $J = 8.8$, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 30.88, 41.92, 55.81, 75.34, 78.84, 114.17, 126.24, 127.83, 143.90, 147.76, 155.44

IR (reflektans) 3284 (alkyn, $\equiv C-H$), 2966 (alkan $C-H_2$), 2121 (alkyn, $C\equiv C$), 1607, 1582 (benzen, $C=C$) cm^{-1}

6.2.10 Syntese av bispropargyltereftalat

Propargylalkohol (3.496 g, 62.3 mmol, 2.5 ekv) ble løst opp i pyridin (4.112 g, 51.98 mmol, 2.1 ekv) i en 50 ml rundkolbe under røring. Tereftalsyreklorid (5.012 g, 24.68 mmol, 1 ekv) løst i kloroform (20 ml), ble tilsatt i 6 porsjoner over en periode på 20 min. Reaksjonsblandingen ble så varmet opp til reflux (60 °C på varmemantelen) og rørt ved denne temperaturen i 19.5 timer til en hvit suspensjon ble dannet. Suspensjonen ble avkjølt til



romtemperatur og MeOH (3 porsjoner) ble tilsatt. Det faste materialet ble isolert med vakuumfiltrering og rensset med surgjort vann (500 mL, med noen få dråper kons. HCl) og vann (200 mL). Deretter ble det faste material omkrystallisert i

EtOH (40 ml), og krystallene ble isolert med vakuumfiltrering og tørket ved romtemperatur. Dette gav bispropargyltereftalat som hvitt pulver. Dette er en kjent forbindelse. ^[47]

Produkt: Hvitt pulver

Utbytte: 1.57 g, 6.5 mmol, 26% utbytte

R_f: 0.68 (CH₂Cl₂)

Smp: 106-110 °C

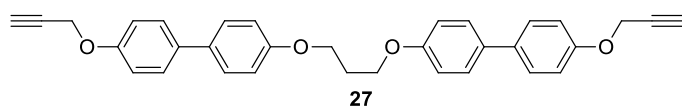
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.52 (t, *J* = 2.46 Hz, 2H), 4.94 (d, *J* = 2.46 Hz, 4H), 8.13 (s, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 52.9, 76.4, 77.3, 129.9, 133.5, 164.9

IR (reflektans) 3246 (alkyn, ≡C-H), 2927 (alkan, C-H₂), 2131 (alkyn, C≡C), 1714 (karbonyl, C=O), 1444, 1408 (benzen, C=C) cm⁻¹

6.2.11 Syntese av PTR- monomer nr. 27.

Monopropargyleter av 4,4'-bifenol (0.503 g, 2.3 mmol, 2.5 ekv) ble løst opp i metyletylketon (MEK) (10 mL) i en 50 mL rundkolbe under røring. Vannfritt K_2CO_3 (0.306 g, 2.3 mmol, 2.5 ekv) ble tilsatt under røring og en hvit suspensjon ble dannet. 1,3- Dibrompropan (0.190 g, 0.9 mmol, 1.0 ekv) ble løst i resterende MEK (10 mL), og denne løsningen ble overført til rundkolben etterfulgt av en katalytisk mengde KI (0.07 g, 0.5 mmol, 20 mol%). Reaksjonsblandingen ble varmet opp til reflux (85 °C på varmemantelen) og rørt ved denne temperaturen i 20 timer før den ble avkjølt til romtemperatur. Suspensjonen ble deretter



forsiktig overført til et begerglass med vann (200 mL) på røring og en hvit suspensjon ble observert. Det faste

materialet ble isolert ved hjelp av vakuumfiltrering og vasket med vann (100 mL) og EtOH (100 mL). Tilslutt ble den tørket i romtemperatur for å gi PTR- monomer nr. 27.

Produkt: Hvitt pulver

Utbytte: 0.28 g, 0.57 mmol, 62% utbytte

Smp: 161-165 °C

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 1.56 (quint, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.56 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 4.20 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 4.71 (d, $J = 2.4$ Hz, 4H), 7.02 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H), 7.48 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 29.38, 55.90, 64.53, 76.4, 78.7, 114.8, 127.75, 127.81, 133.37, 134.41, 156.64, 158.10

IR (reflektans) 3289 (alkyn, $\equiv C-H$), 2950 (alkan, $C-H_2$), 1605, 1499 (benzen, $C=C$) cm^{-1}

MS: Grunnet tekniske problemer, rakk vi ikke å få et MS av denne forbindelsen.

Bibliografi

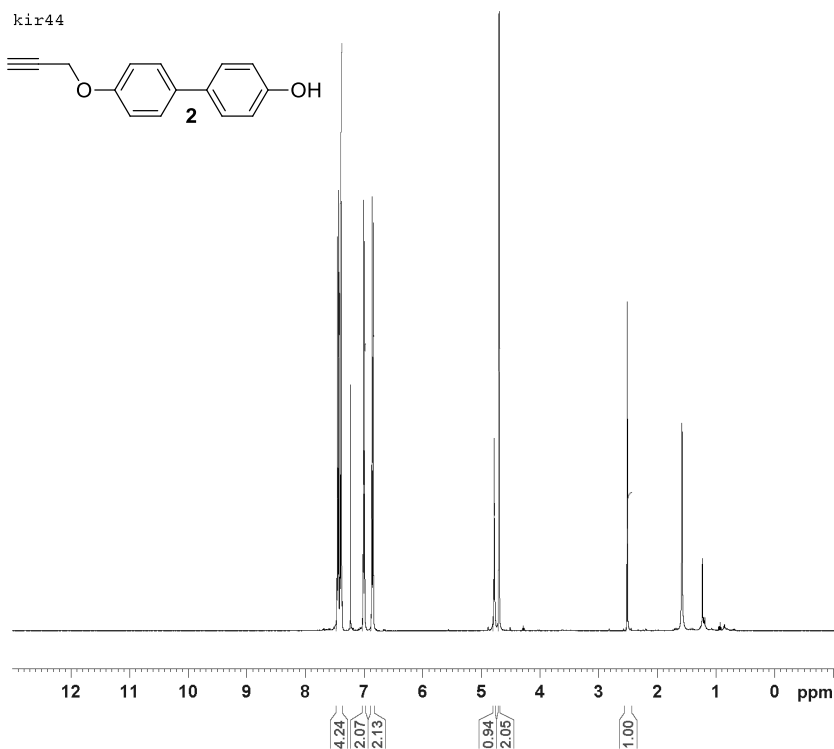
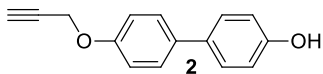
1. I. Kokcharov, A. Burov, *Structural Integrity Analysis*, **2013**, kap. 9.
2. F. C. Campbel, *Structural Composite Materials*, The Material Information Society, **2010**.
3. J. P. Jose, T. Sabu, J. Kuruvilla, M. K. Sant, G. Koichi, S. S. Meyyarappallil, *Introduction to Polymer Composites* (Eds.: T. Sabu , J. Kuruvilla , M. K. Sant, G. Koichi, and S. S. Meyyarappallil), Wiley, **2012**, Vol. 1.
4. M. Favaloro, Ablative Materials, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, **2000**.
5. V. Shanmugam, V. T. Chinnaswamy, A. Sarfaraz, N. Sankaran, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 1217-1231.
6. G. F. D' Alelio, J. A. Parker, *Ablative Plastics*, Marcel Dekker, **1971**.
7. S. H. Goodman, *Handbook of Thermoset Plastics*, Noyes publications, **1998**, 302-451.
8. F. P. Greenspan, R. F. Conyne, N. L. Perry, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, 50, 861-862.
9. Dow Liquid Epoxy Resins, sist oppdatert 01.1999 [Besøkt 2013 01.12], tilgjengelig fra: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0030/0901b8038003041c.pdf?filepath=/296-00224.pdf&fromPage=GetDoc
10. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, **2004**, 118-120 og 531-532.
11. E. N. Doyle, *The development and use of polyester products*, McGraw Hill, **1969**.
12. J. K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications - A Concise Guide to Industrial Polymers*, William Andrew, **2005**.
13. D. Crespy, M. Bozonnet, M. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3322-3328.
14. A. Y. Ardashnikov, I. Y. Kardash, A. N. Pravednikov, *Polymer Science U.S.S.R.* **1971**, 2092-2100.
15. G. J. Andrew, K. R. Lamison, V. Vij, J. T. Reams, G. R. Yandek, J. M. Mabry, *Macromolecules* **2012**, 45, 211-220.
16. L. G. Picklesimer (Secretary of the Air Force), US 4226800, **1980**.
17. W. E. Douglas, A. S. Overend, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 1019-1024.
18. W. E. Douglas, A. S. Overend, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 27-31.
19. W. E. Douglas, A. S. Overend, *J. Mater. Chem.* **1994**, 3, 1167-1172.
20. S. K. Dirlikov, *High Performance Polymers* **1990**, 2, 67-77.

21. G. C. Kolb, D. M. Scheck, S. Dirlikov, M. Inbasekaran, J. P. Godschalx (The Dow Chemical Company), US 5155196, **1992**.
22. W. E. Douglas, A. S. Overend, *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 1513-1519.
23. J. Zhang, J. Huang, X. Yu, C. Wang, F. Huang, L. Du, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 3706-3710.
24. M. F. Grenier-Loustalot, C. Sanglar, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1125-1134.
25. G. Yang, Z. Yuan, Z. Yang, M. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 3178-3185.
26. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRS Press Taylor & Francis Group, **2006-2007**, kap. 3, 476.
27. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRS Press Taylor & Francis Group, **2006-2007**, kap. 3, 150.
28. L. Kurti, B. Czakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier, **2005**.
29. J. C. Loren, P. Gantzel, A. Linden, J. Siegel, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3105-3116.
30. P. Stagnaro, L. Conzatti, G. Costa, B. Gallot, C. Tavani, B. Valenti, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 714-724.
31. F. P. V. Paoloni, S. Kelling, J. Huang, S. R. Elliott, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 372-379.
32. T. Sato, K. Morita, H. Muro, K. Maeda (Nippon Soda Co LTD), JP 04187683, **1992**.
33. M. Jonsson, J. Lind, G. Merényi, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 4758-4762.
34. T. N. Das, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 5954-5959.
35. M. Jonsson, J. Lind, G. Merényi, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 5878-5879.
36. T. N. Das, H. Pal, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 5876-5877.
37. Y. M. Huang, B. G. Zhai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *511*, 272-282 [1742-1752].
38. E. Landsem, T. L. Jensen, T. E. Kristensen, F. K. Hansen, T. Benneche, E. Unneberg, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2013**, *38*, 75-86.
39. J. A. Cella, S. Rubinsztajn, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6965-6971.
40. S. Rubinsztajn, J. A. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata (General Electric Company), US 7148370, **2006**.
41. J. A. Cella, S. Rubinsztajn (Momentive Performance Materials), US 7241851, **2007**.
42. W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345-354.

43. G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883-1890.
44. V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J. X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179-6186.
45. J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887-4892.
46. J. H. Woitz (Diamond Alkali Company), US 2979538, **1961**.
47. C. A. Henrick (Zeecon Corporation), US 4024278, **1977**.
48. B. Li, S. Q. Zang, R. Liang, Y. J. Wu, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2011**, *30*, 1710-1718.
49. R. X. Yao, L. Kong, Z. S. Yin, D. L. Qing, *J. Fluor. Chem.* **2008**, *129*, 1003-1010.
50. A. M. Pigneri (Shell International Research), EP 0 410547, **1991**.
51. M. H. Hung, B. Ameduri, B. Boutevin, A. Soules (Du Pont De Nemours and Company), US 8247614, **2012**.
52. I. Kurniasih, H. Liag, V. D. Möschwitzer, M. A. Quadir, M. Radowski, J. Rabe, R. Haag, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 371-379.
53. A. M. Sladkov, V. V. Korshak, A. G. Makhsumo, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* **1964**, *10*, 1905-1907.
54. S. Ates, Y. Y. Durmaz, L. Torun, Y. Tagci, Y. Yagci, *J. Macromol. Sci.* **2012**, *47*, 809-815.
55. G. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, Springer, **2003**, 1-6.
56. V. A. Bershtein, V. M. Egorov, T. J. Kemp, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology*, Ellis Horwood, **2004**, 1-16.
57. S. K. A. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936.
58. S. K. A. Hashmi, D. F. Toste, *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, Wiley-VCH, **2012**.
59. A. R. Katritzky, N. K. Meher, S. Hanci, R. Gyanda, S. R. Tala, S. Mathai, R. S. Duran, S. Bernard, F. Sabri, S. K. Singh, J. Doskocz, D. A. Ciarantaro, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 238-256.

Vedlegg A: ¹H-NMR og ¹³C-NMR

kir44



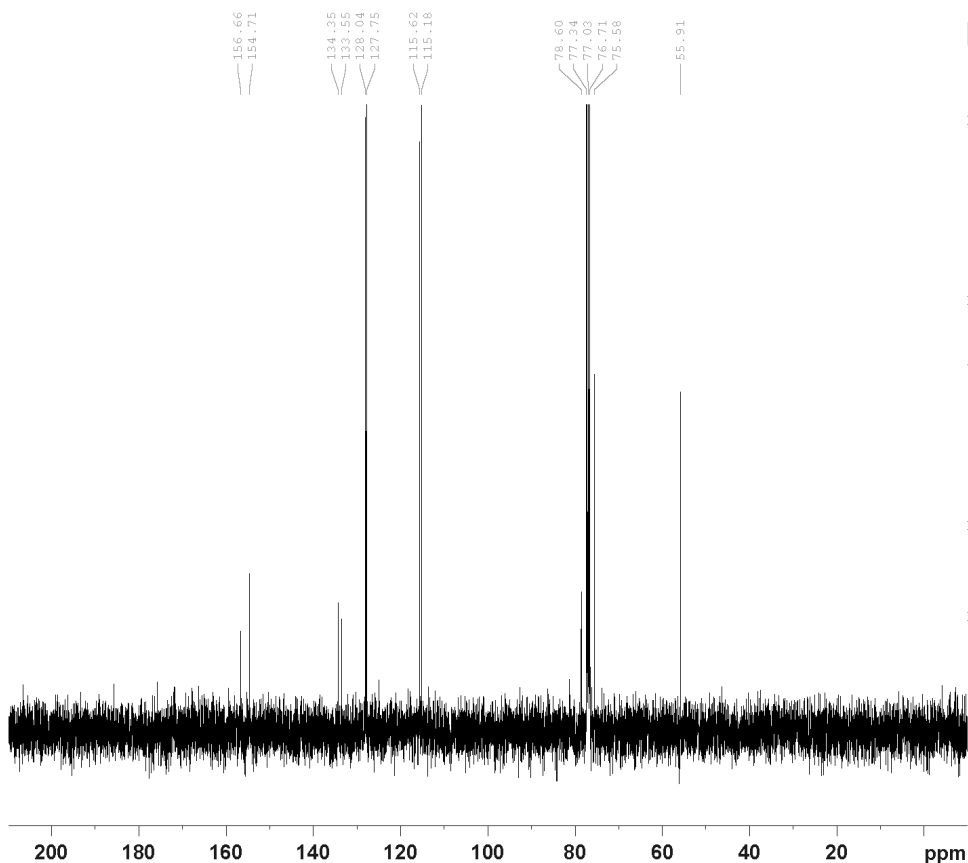
```
Current Data Parameters
NAME      Bra
EXPNO    30
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130510
Time     10.18
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      8012.820 Hz
FIDRES   0.122266 Hz
AQ       4.0894465 sec
RG       125.4
DW       62.400 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       1.00000000 sec
TD0      1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1    400.1324710 MHz
NUC1     1H
P1       9.50 usec
PLW1    16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       400.1300200 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0 0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
```

kir44



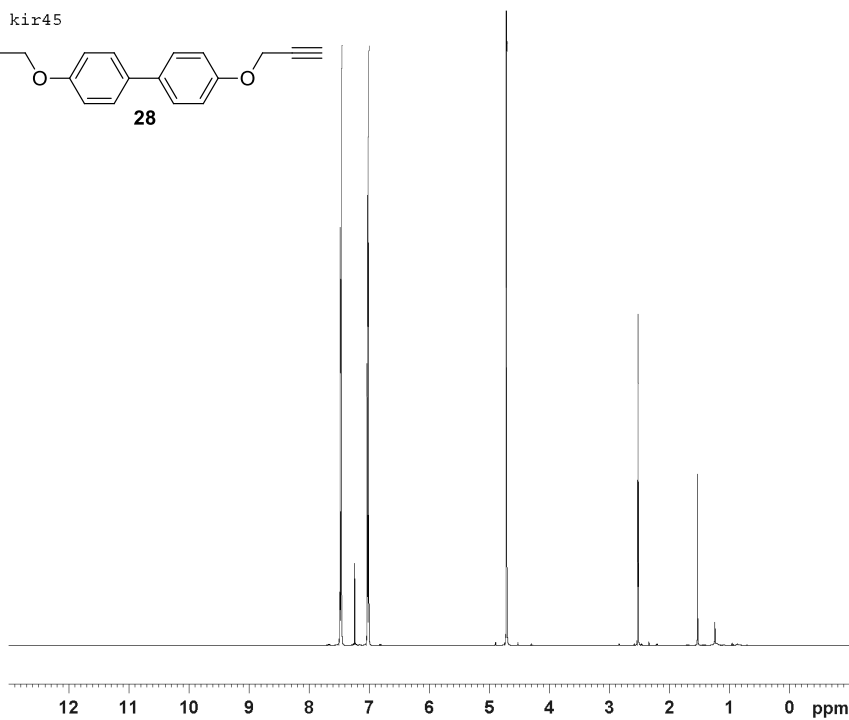
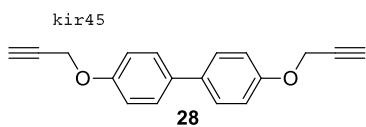
```
Current Data Parameters
NAME      Bra
EXPNO    31
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130510
Time     10.26
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       128
DS       4
SWH      24038.461 Hz
FIDRES   0.366798 Hz
AQ       1.3631488 sec
RG       200.28
DW       20.800 usec
DE       6.50 usec
TE       298.0 K
D1       2.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1    100.6228293 MHz
NUC1     13C
P1       7.50 usec
PLW1    107.00000000 W

----- CHANNEL f2 -----
SFO2    400.1316005 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    80.00 usec
PLW2    16.00000000 W
PLW12   0.24300000 W
PLW13   0.14440000 W

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       100.6127690 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0 1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
```

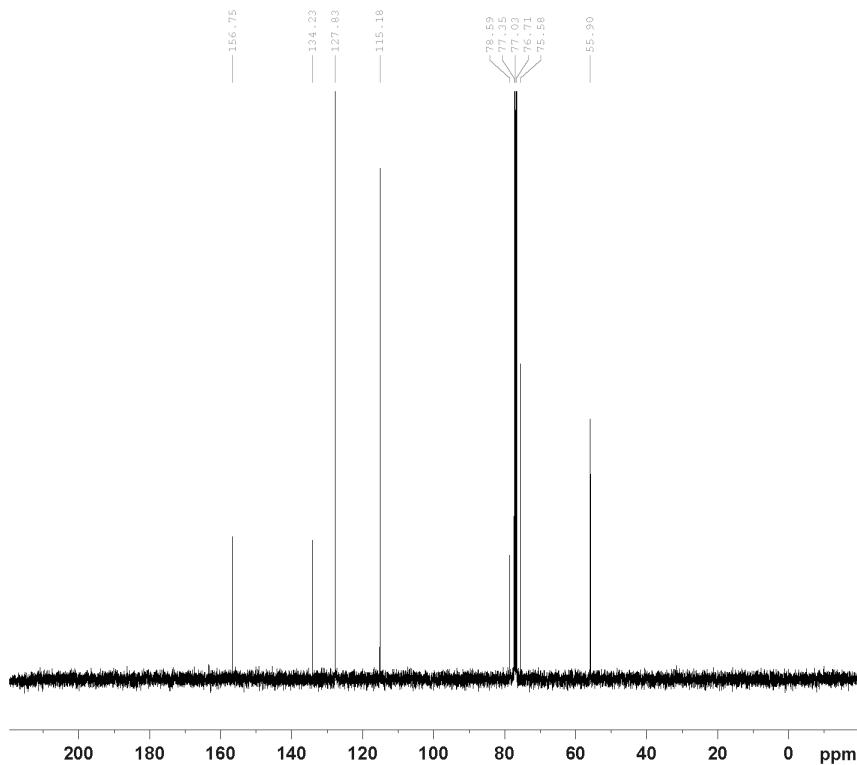
Current Data Parameters
 NAME Bra
 EXPNO 20
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130510
 Time_ 10.33
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 8013.820 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AQ 4.0894465 sec
 RG 98.1
 DW 62.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
 SF01 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 P1 9.50 usec
 PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300154 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

kir45



Current Data Parameters
 NAME Bra
 EXPNO 21
 PROCNO 1

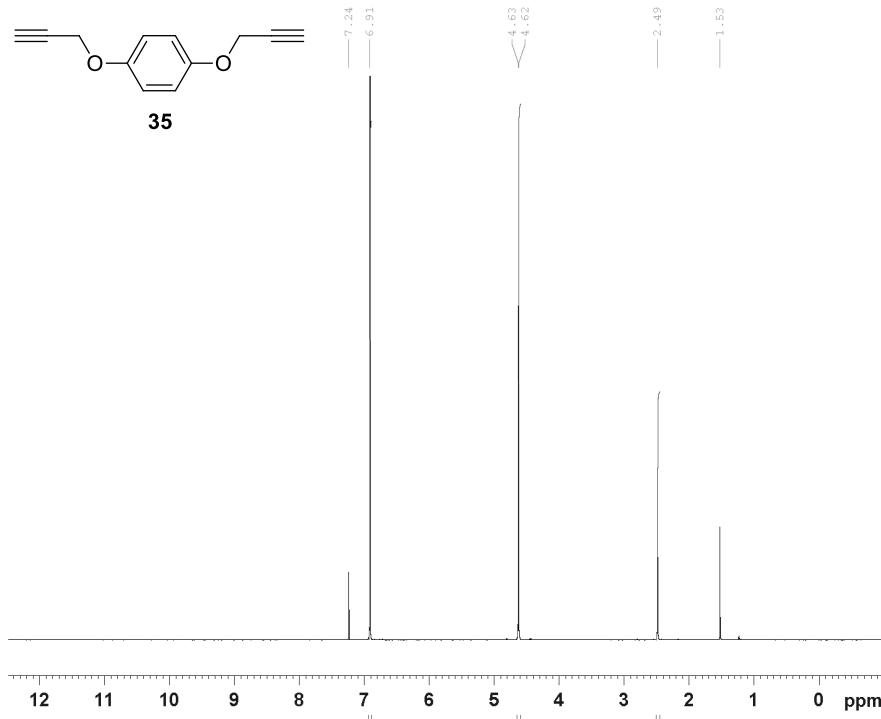
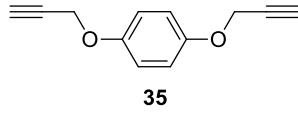
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130510
 Time_ 10.42
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 128
 DS 4
 SWH 24038.461 Hz
 FIDRES 0.366798 Hz
 AQ 1.3631488 sec
 RG 200.28
 DW 20.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
 SF01 100.6228293 MHz
 NUC1 13C
 P1 7.50 usec
 PLW1 107.00000000 W

==== CHANNEL f2 =====
 SF02 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG[2] waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 PLW2 16.00000000 W
 PLW12 0.24300000 W
 PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127690 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

kir46



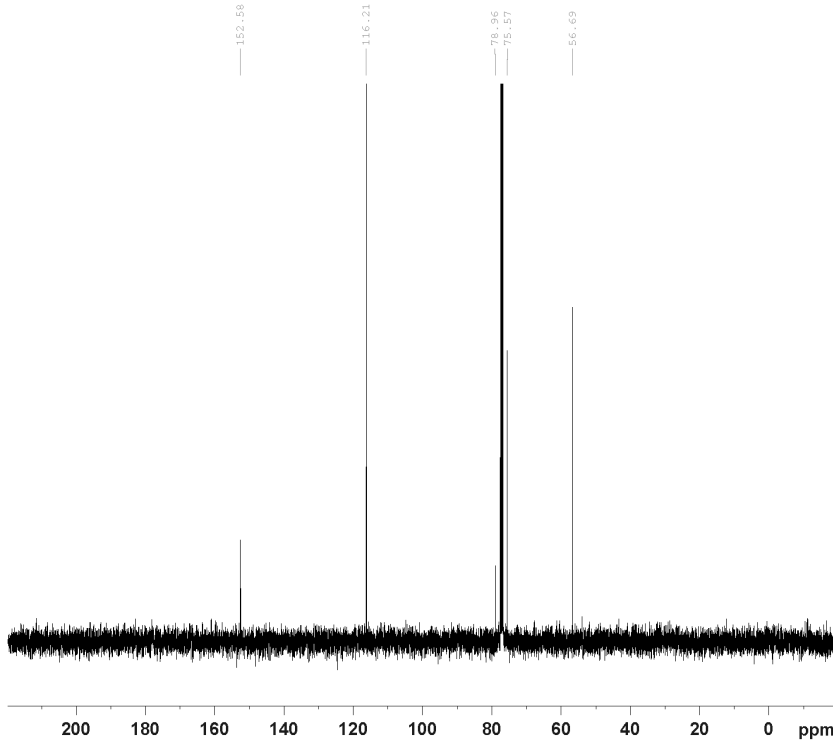
Current Data Parameters
 NAME Bra
 EXPNO 10
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130613
 Time 10.15
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 8012.820 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AQ 4.0894465 sec
 RG 142.02
 DW 62.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 PL 9.50 usec
 PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.130178 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

kir46



Current Data Parameters
 NAME Bra
 EXPNO 11
 PROCNO 1

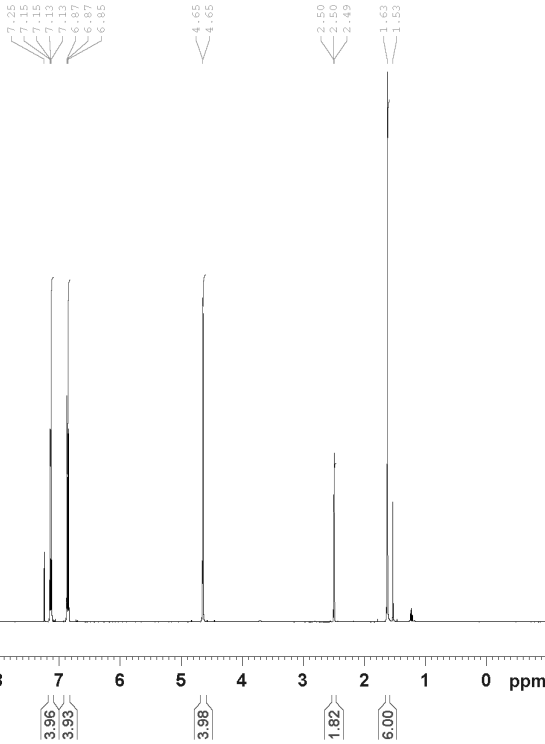
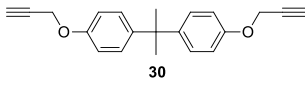
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130613
 Time 10.24
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 128
 DS 4
 SWH 24038.461 Hz
 FIDRES 0.366798 Hz
 AQ 1.3631488 sec
 RG 200.28
 DW 20.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.1 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 100.6228293 MHz
 NUC1 13C
 PL 7.50 usec
 PLW1 107.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG[2] waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 PLW2 16.00000000 W
 PLW12 0.24300000 W
 PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127509 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

kir48



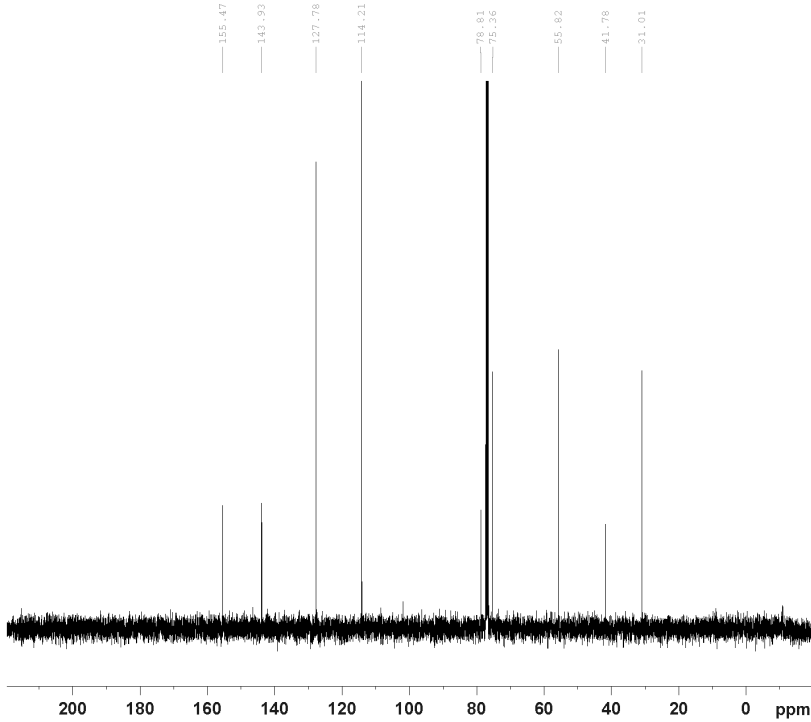
Current Data Parameters
 NAME Bra
 EXPNO 40
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130613
 Time 10.38
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 8012.820 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AQ 4.0894465 sec
 RG 125.4
 DW 62.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 P1 9.50 usec
 PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300154 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

kir48



Current Data Parameters
 NAME Bra
 EXPNO 41
 PROCNO 1

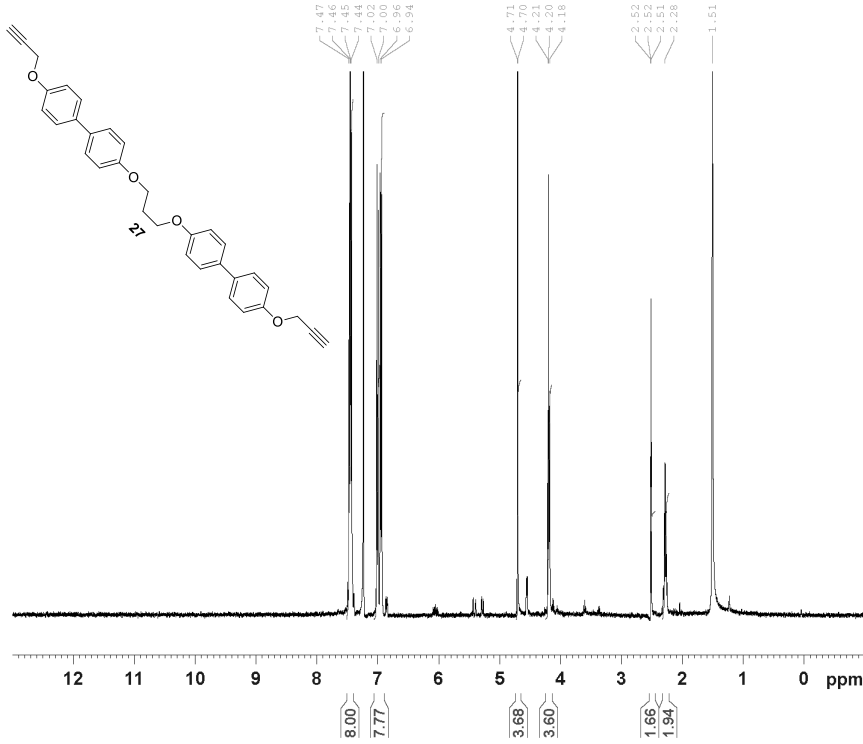
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130613
 Time 10.46
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 128
 DS 4
 SWH 24038.461 Hz
 FIDRES 0.366798 Hz
 AQ 1.3631488 sec
 RG 200.28
 DW 20.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.1 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 100.6228293 MHz
 NUC1 13C
 P1 7.50 usec
 PLW1 107.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 PLW2 16.00000000 W
 PLW12 0.24300000 W
 PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127690 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

kir 49 finpuss



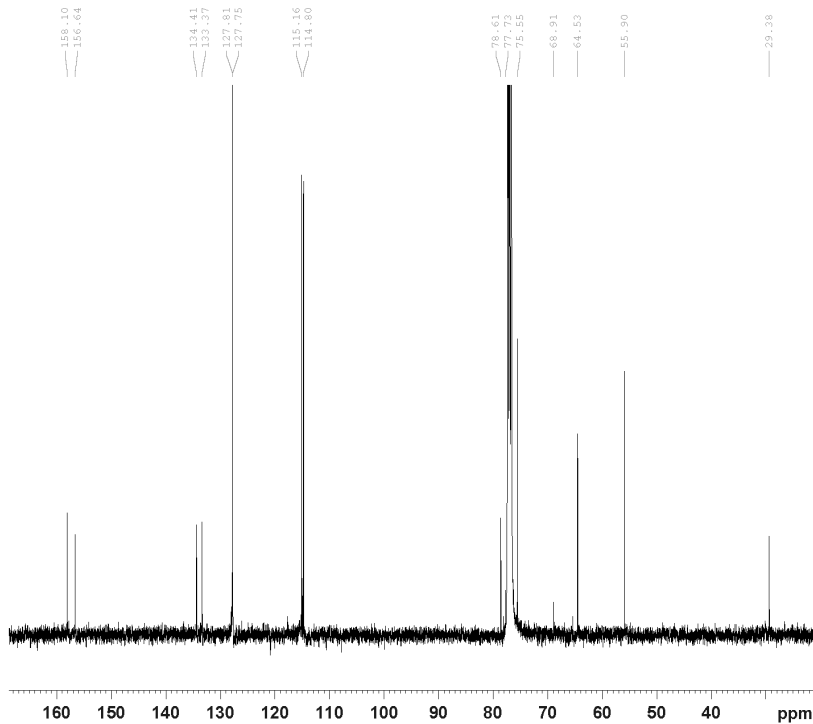
Current Data Parameters
 NAME Nov15-2013
 EXPNO 50
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20131115
 Time 16.14
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 8012.820 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AQ 4.0894465 sec
 RG 178.11
 DW 62.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 P1 9.50 usec
 PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300179 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

kir 49 finpuss



Current Data Parameters
 NAME Nov15-2013
 EXPNO 61
 PROCNO 1

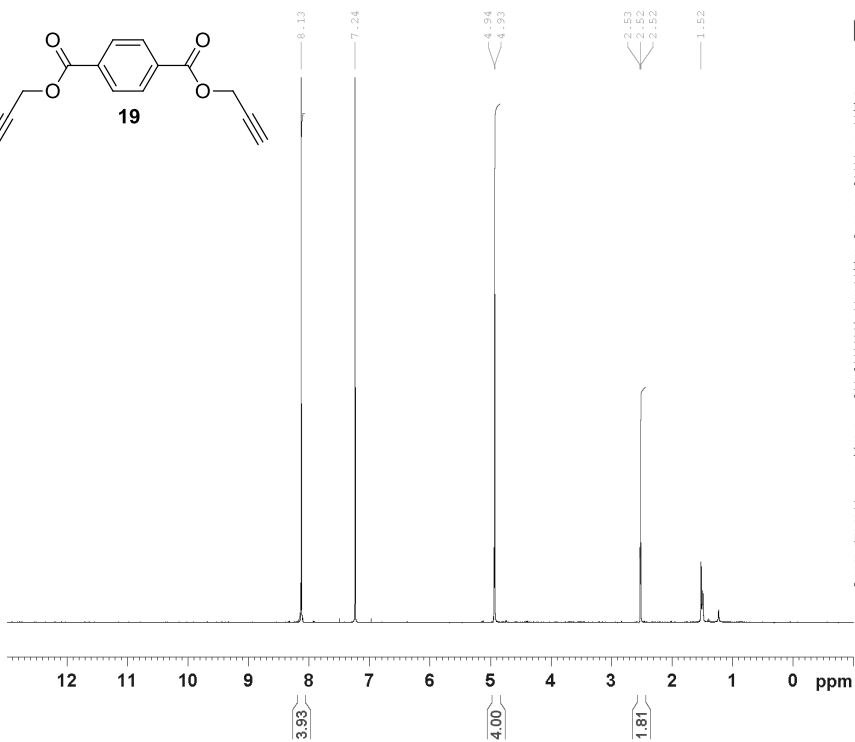
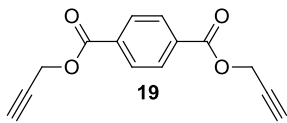
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20131118
 Time 6.01
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 64000
 DS 4
 SWH 24038.461 Hz
 FIDRES 0.366798 Hz
 AQ 1.3631488 sec
 RG 200.28
 DW 20.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 100.6228293 MHz
 NUC1 13C
 P1 7.50 usec
 PLW1 107.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG2 waltz16
 FCF2 80.00 usec
 PLW2 16.00000000 W
 PLW12 0.24300000 W
 PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127690 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

kir 52 finpuss



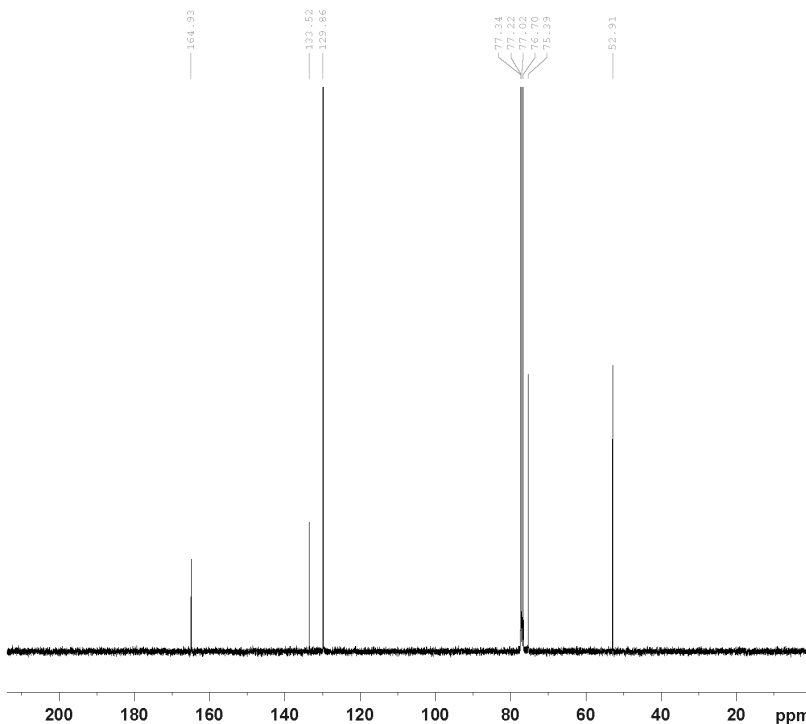
Current Data Parameters
 NAME Nov15-2013
 EXPNO 40
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20131115
 Time 15.58
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 8012.820 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AQ 4.0394465 sec
 RG 178.11
 DW 62.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 P1 9.50 usec
 PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300180 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

KIR52



Current Data Parameters
 NAME 20131119-kr
 EXPNO 11
 PROCNO 1

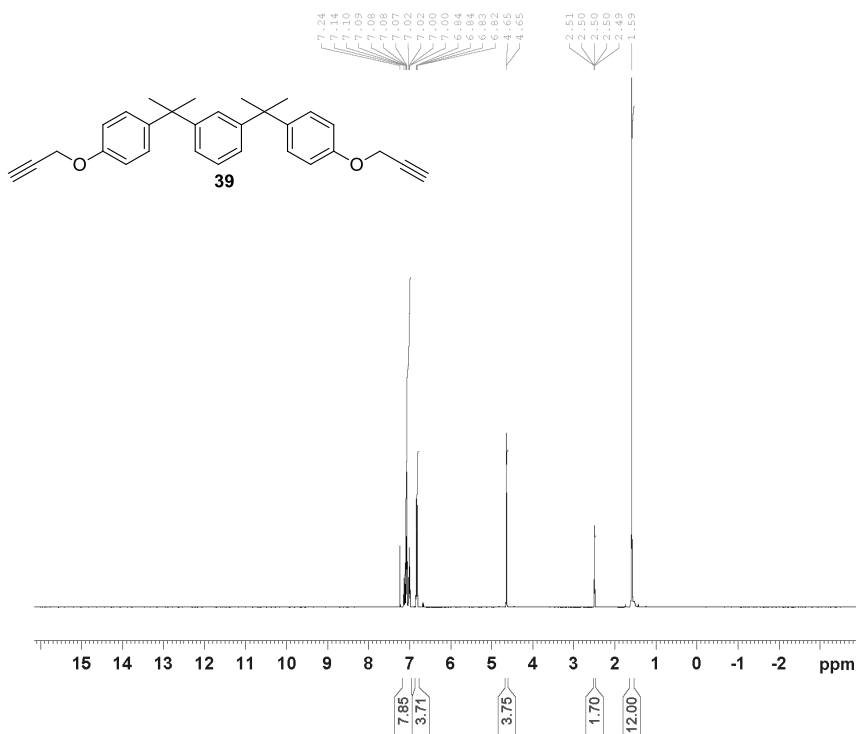
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20131119
 Time 17.52
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 1098
 DS 4
 SWH 24038.461 Hz
 FIDRES 0.366798 Hz
 AQ 1.3631488 sec
 RG 200.28
 DW 20.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 100.6228293 MHz
 NUC1 13C
 P1 7.50 usec
 PLW1 107.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 PLW2 16.00000000 W
 PLW12 0.24300000 W
 PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127690 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

kir 58 finpuss



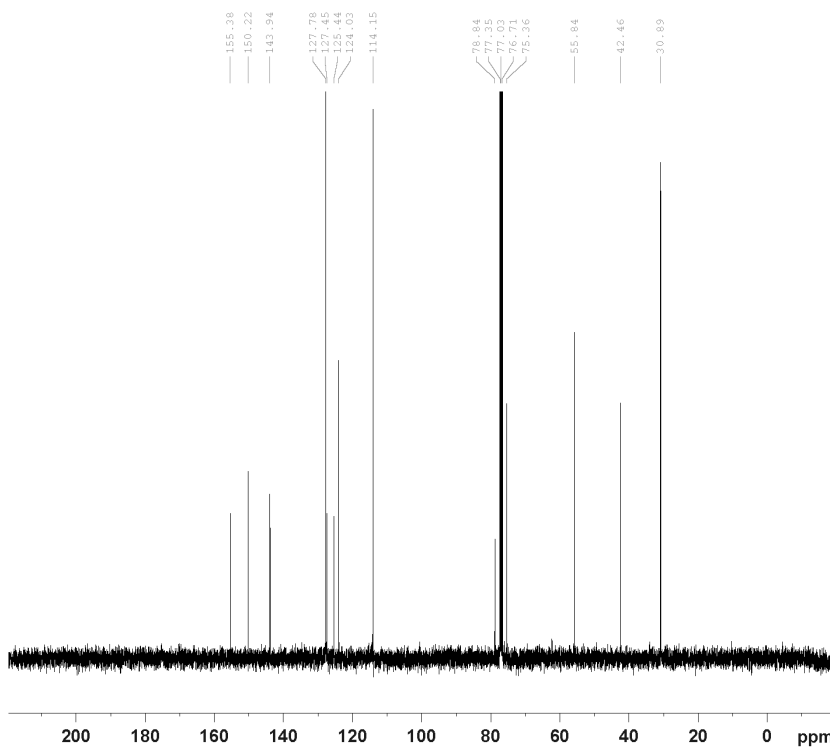
Current Data Parameters
NAME Nov15-2013
EXPNO 10
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20131115
Time 15.07
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894465 sec
RG 87.83
DW 62.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
P1 9.50 usec
PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300182 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
FC 1.00

kir 58 finpuss



Current Data Parameters
NAME Nov15-2013
EXPNO 11
PROCNO 1

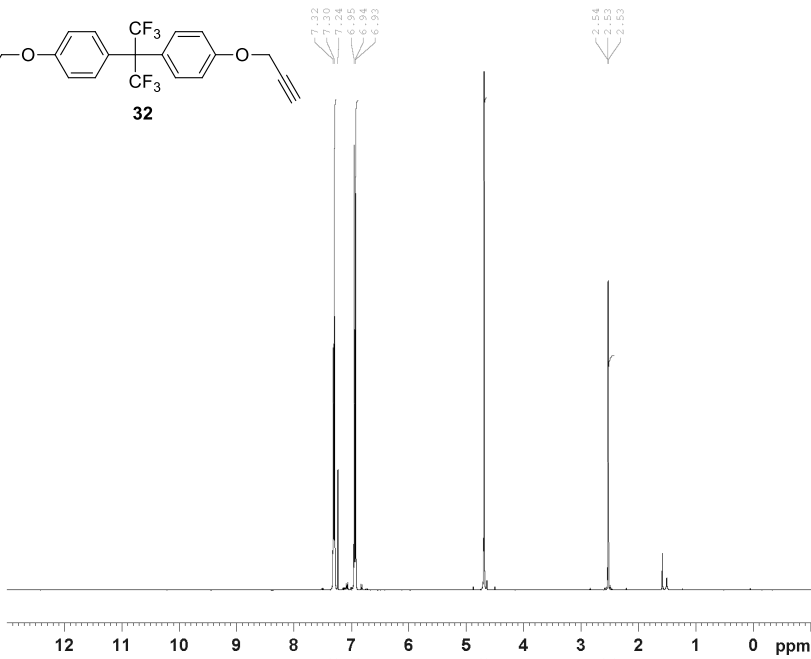
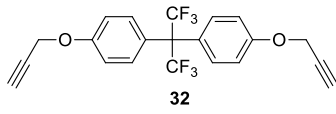
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20131115
Time 15.16
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 128
DS 4
SWH 24038.461 Hz
FIDRES 0.366798 Hz
AQ 1.3631488 sec
RG 200.28
DW 20.800 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
SFO1 100.6228293 MHz
NUC1 13C
P1 7.50 usec
PLW1 107.00000000 W

==== CHANNEL f2 =====
SFO2 400.1316005 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 80.00 usec
PLW2 16.00000000 W
PLW12 0.24300000 W
PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
SI 22768
SF 100.6127690 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

kir 59 finpuss



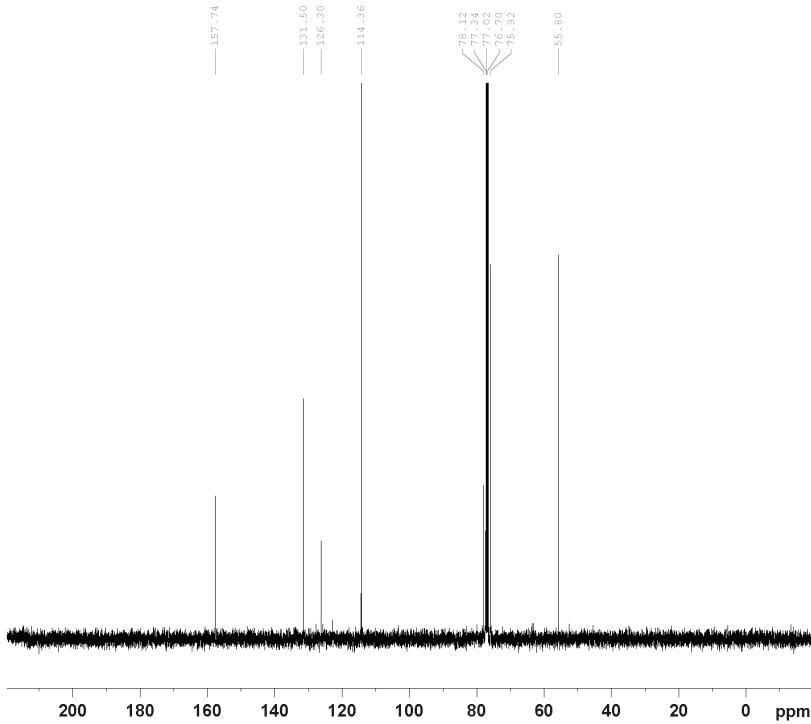
Current Data Parameters
 NAME Nov15-2013
 EXPNO 30
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20131115
 Time 15.40
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 8012.820 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AQ 4.0894465 sec
 RG 112.35
 DW 62.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
 SFO1 400.1324710 MHz
 NUC1 1H
 P1 9.50 usec
 PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1300181 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

kir 59 finpuss



Current Data Parameters
 NAME Nov15-2013
 EXPNO 31
 PROCNO 1

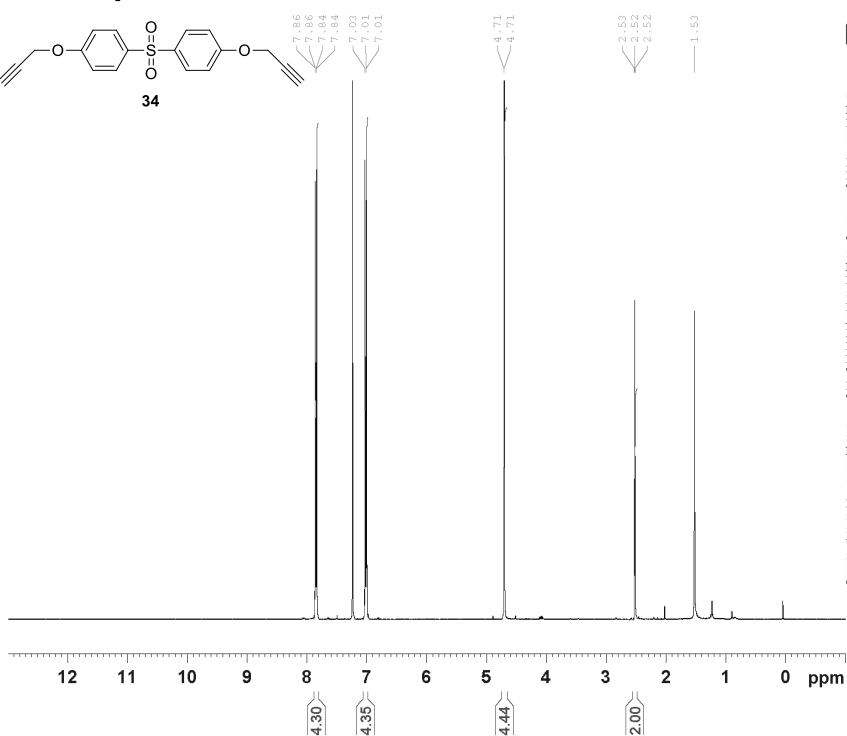
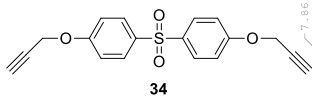
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20131115
 Time 15.49
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 128
 DS 4
 SWH 24038.461 Hz
 FIDRES 0.366798 Hz
 AQ 1.3631488 sec
 RG 200.28
 DW 20.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
 SFO1 100.6228293 MHz
 NUC1 13C
 P1 7.50 usec
 PLW1 107.00000000 W

----- CHANNEL f2 -----
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 80.00 usec
 PLW2 16.00000000 W
 PLW12 0.24300000 W
 PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127690 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

kir 61 finpuss



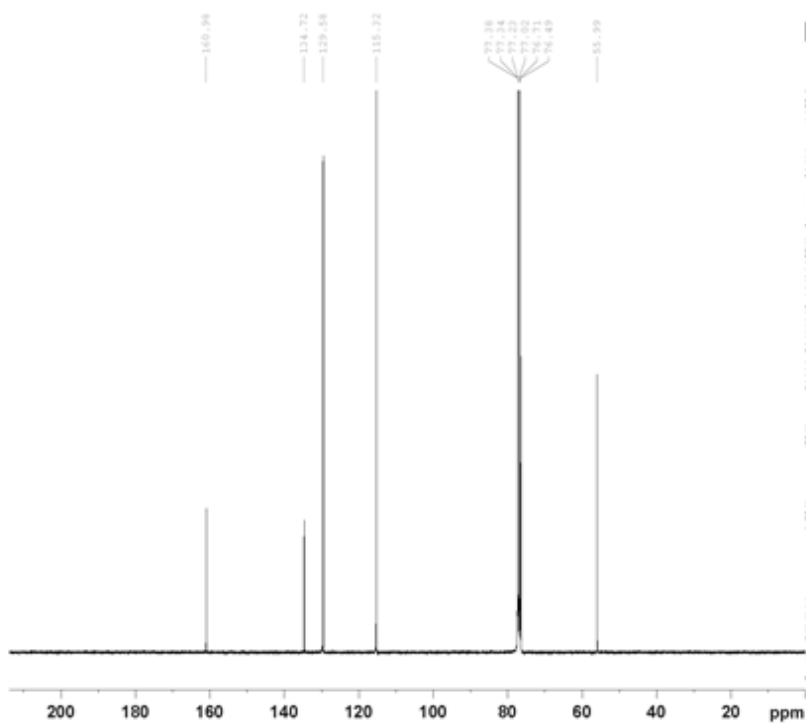
```

Current Data Parameters
NAME      Nov15-2013
EXPNO    20
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20131115
Time     15.24
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS        2
SWH       8012.820 Hz
FIDRES    0.122266 Hz
AQ         4.0894465 sec
RG         155.41
DW         62.400 usec
DE         6.50 usec
TE         298.0 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      400.1324710 MHz
NUC1      1H
P1         9.50 usec
PLW1      16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         400.1300177 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```



```

Current Data Parameters
NAME      20131119-kr
EXPNO    22
PROCNO   1

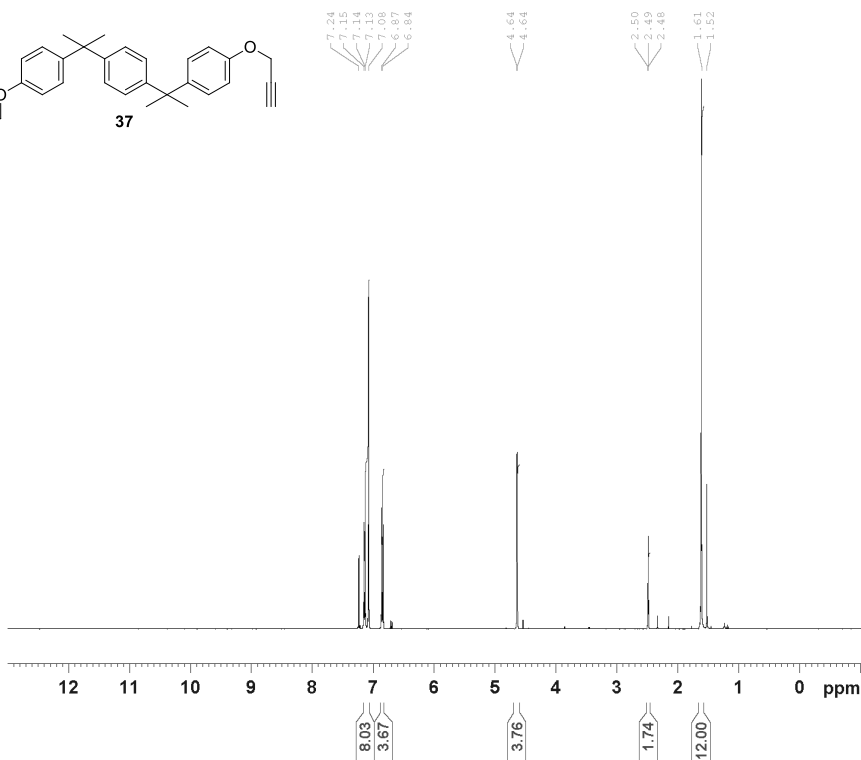
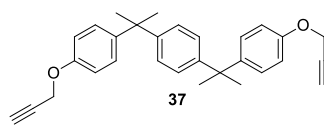
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20131120
Time     9.27
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB/
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        14800
DS        4
SWH       24038.461 Hz
FIDRES    0.366798 Hz
AQ         1.3631488 sec
RG         200.28
DW         20.800 usec
DE         6.50 usec
TE         298.0 K
D1         2.00000000 sec
D11       0.03000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      100.6228293 MHz
NUC1      13C
P1         7.50 usec
PLW1      107.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2      400.1316005 MHz
NUC2      1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2     80.00 usec
PLW2      16.00000000 W
PLW12     0.24300000 W
PLW13     0.14440000 W

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         100.6127690 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```


kir62



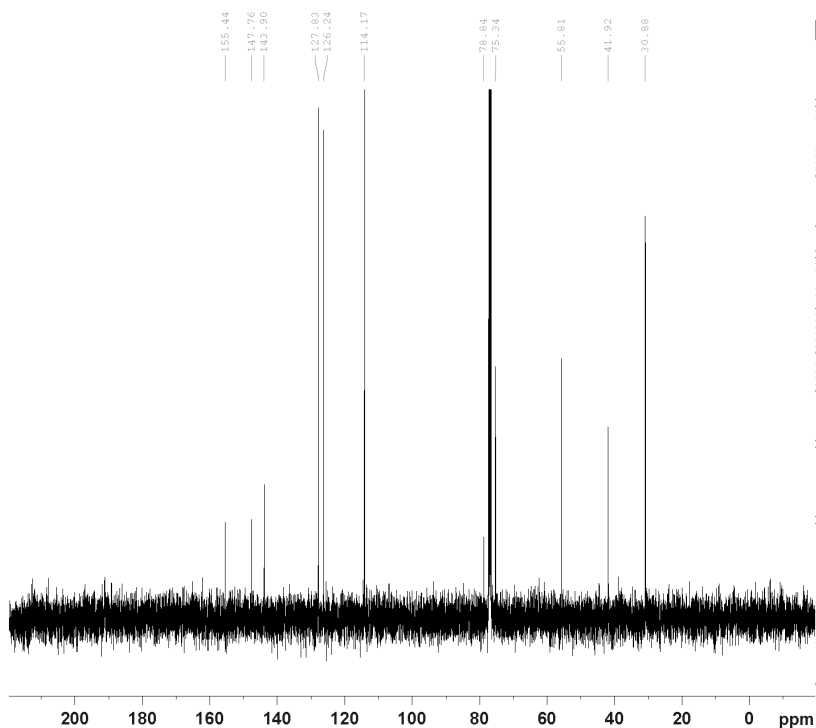
Current Data Parameters
NAME Bra
EXPNO 50
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130613
Time 11.41
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894465 sec
RG 125.4
DW 62.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 400.1324710 MHz
NUC1 1H
P1 9.50 usec
PLW1 16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 400.1300179 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

kir62



Current Data Parameters
NAME Bra
EXPNO 51
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130613
Time 11.49
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 128
DS 4
SWH 24038.461 Hz
FIDRES 0.366798 Hz
AQ 1.3631488 sec
RG 200.28
DW 20.800 usec
DE 6.50 usec
TE 298.1 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 100.6228293 MHz
NUC1 13C
P1 7.50 usec
PLW1 107.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 400.1316005 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 80.00 usec
PLW2 16.00000000 W
PLW12 0.24300000 W
PLW13 0.14440000 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127690 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

Vedlegg B: IR spekter

