

Síntesis de catalizadores de combustión derivados del ferroceno y su incorporación al ligante polimérico del propulsante compuesto

Javier Quagliano¹, Álvaro Vazquez¹, Javier Bocchio¹, Pablo Ross*

¹ División Síntesis Química, Departamento de Química Aplicada (DQA), Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), Av. Juan Bautista de La Salle 4397 B1603ALO Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina. jquagliano@citedef.gob.ar. *: Jefe DQA

Abstract. En esta contribución se presentan los resultados de la síntesis de varios catalizadores de combustión derivados del ferroceno para propulsante compuesto. Dado que los catalizadores derivados del ferroceno son líquidos a temperatura ambiente, el mezclado con los otros componentes de la formulación propulsante se ve facilitado. Estos catalizadores confieren mejores propiedades de estabilidad durante el almacenamiento del propulsante en comparación con los óxidos de metales de transición tradicionalmente utilizados. Se sintetizaron cuatro catalizadores de este tipo: n-butil ferroceno (NBF), t-butil ferroceno (TBF), n-octil ferroceno (NOF) y catoceno [(2,2'-dietilferrocenil)-propano]. Uno de los derivados obtenidos se incorporó químicamente al ligante del propulsante, con resultados promisorios. El objetivo final es el de obtener propulsores de alta velocidad para aplicaciones especiales.

Palabras Clave: Catalizadores de combustión, Propulsante Compuesto, Ferroceno y sus derivados, Migración.

1. Introducción

En esta contribución se presentan los resultados de la síntesis de varios catalizadores de combustión derivados del ferroceno para propulsante compuesto. Se ha reportado que estos derivados de ferroceno pueden llegar a conferir un aumento de entre 30 y 70 % en la velocidad de combustión respecto del propulsante no catalizado [1]. Estos catalizadores confieren además mejores propiedades de estabilidad durante el almacenamiento del propulsante en comparación con los óxidos de metales de transición tradicionalmente utilizados (como el óxido férrico y el cromito cúprico). Dado que muchos de los catalizadores derivados del ferroceno son líquidos a temperatura ambiente, el mezclado con los otros componentes de la formulación propulsante (oxidante, polímero ligante y otros aditivos) se ve facilitado. En nuestro laboratorio se sintetizaron entonces cuatro catalizadores de este tipo: n-butil ferroceno (NBF), t-butil ferroceno (TBF), n-octil ferroceno (NOF) y catoceno [(2,2'-dietilferrocenil)-propano]. Estos compuestos se obtienen partiendo del ferroceno formando primeramente acil-ferroceno, para luego reducirse con una amalgama de cinc (reducción de Clemmensen) para dar el correspondiente alquil-ferroceno. En el caso del catoceno, luego de la segunda etapa de reducción se realiza una tercera reacción de condensación de dos núcleos ferrocénicos usando acetona y una mezcla de ácido sulfúrico y metanol. El objetivo final es el de obtener propulsores de alta energía con reducida migración a la masa del propulsante, para aplicaciones especiales como por ejemplo dispositivos pirotécnicos.

En la Fig. 1 puede verse la estructura química de uno de los compuestos sintetizados:

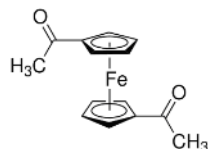


Fig. 1 Derivado de ferroceno utilizado como catalizador de combustión o precursor de catalizador.

El Objetivo del Trabajo es sintetizar los derivados y evaluar si alguno de ellos puede ser incorporado a la cadena de poliuretano del “binder” del propulsante compuesto. Los principales componentes del propulsante compuesto son el oxidante inorgánico, el ligante polimérico (“binder”), el combustible metálico en polvo (aluminio) y el curador. Dentro de los ingredientes secundarios se encuentran los agentes de entrecruzado y/o de union, el catalizador de curado y de combustión y los antioxidantes.

2. Síntesis de catalizadores de combustion derivados del ferroceno

2.1 Derivados mono sustituidos

El n-butil ferroceno, t-butil ferroceno y catoceno son los más comúnmente utilizados como catalizadores de combustión. En la **Tabla 1** se muestran los compuestos sintetizados según técnicas de bibliografía [2, 3, 4] y el rendimiento de cada reacción.

Tabla 1 Derivados de ferroceno obtenidos y el rendimiento de cada reacción.

Producto	Rendimiento (%)	Producto	Rendimiento (%)
Acetil Ferroceno	74	Iso-Butil ferroceno	50
n-Butiril Ferroceno	89	Octil ferroceno	98
Iso-Butiril Ferroceno	96	Catoceno	87
Octoil ferroceno	46	1-hidroxietyl ferroceno	86
Etil Ferroceno	81	1,1'-diacetil Fc	50
n-Butil ferroceno	60	Reducción 1,1'-diacetil Fc a 1,1'-dihidroxiacetil Fc	35

2.2. Síntesis e incorporación del 1,1'-dihidroxietyl ferroceno (DHEF) en el ligante del propulsante compuesto

Una vez obtenido el DHEF se realizaron los ensayos preliminares de incorporación del compuesto al sistema ligante IPDI/PBHT (isoforona diisocianato-polibutadieno hidroxiterminal), con buenos resultados. La incorporación se realizó a una concentración de 1%. Esto tiene la ventaja de que el catalizador está incorporado químicamente a la estructura del ligante, por lo tanto se reduce significativamente la migración del catalizador durante el envejecimiento del propulsante. En la **Fig. 2** puede verse la reacción química de incorporación:

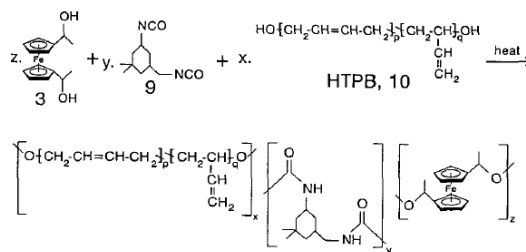


Fig. 2 Reacción de incorporación química del catalizador de combustión al ligante del propulsante compuesto. Tomado de Swarts y colaboradores (1997).

En la **Fig. 3** se muestra un espectro de infrarrojo (FTIR), donde se observan las diferencias entre el ligante solo y el que tiene el derivado hidroxilado incorporado.

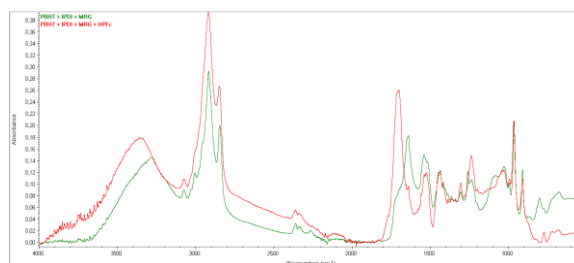


Fig. 3: FTIR de derivado di-hidroxilado de ferroceno unido al polímero ligante PBHT

2.4 Derivado di-hidroxilado líquido a temperatura ambiente

Se probó sintetizar el 1,1'-bishidroxipropil ferroceno, ya que este es un derivado líquido a temperatura ambiente y eso facilita el mezclado en la mezcla de glicoles que se utiliza en la formulación del propulsante. Para ello se partió de ferroceno, cloruro de propionilo y AlCl_3 para obtener el 1,1'-bis-propionil ferroceno en una reacción sencilla, haciéndolo reaccionar por 2 horas, agregando el cloruro de ácido gota a gota. Este derivado también puede hacerse a partir del ácido propiónico, ferroceno, AlCl_3 y PCl_3 [5]. Luego se procedió a la reacción de reducción de este compuesto, para llegar al 1,1'-bishidroxipropil ferroceno.

3. Conclusiones.

Se pudo incorporar químicamente un derivado hidroxilado de ferroceno al ligante PBHT del propulsante, de modo de controlar la migración del catalizador durante el envejecimiento del propulsante. En adelante se seguirá investigando en este tema, dado que es muy importante a los efectos de extender la vida útil de los propulsores en los distintos dispositivos o vectores en los que se desee utilizarlos.

4. Agradecimientos.

Se agradece a la Gerencia de Tecnología del Instituto del Ing. J. Garibaldi, por la predisposición y apoyo para la presentación de esta contribución, así como al Presidente del CITEDEF Cnel. Ing. F. Lloveras.

5. Referencias

- ¹ Manship T., Heister S., O'Neil P. Experimental Investigation of High-Burning-Rate Composite Solid Propellant. *J. Propulsion and Power*, 28,6, 1389-1397 (2012).
- ² Swartz P., Immelman M., Lamprecht G., Greyling S., Swarts J. Ferrocene derivatives as high burning rate catalysts in composite propellants. *S. Afr. Tydskr. Chem.* 50, 4, 208-216 (1997).
- ³ Rosenblum M., Woodward R. The Structure and Chemistry of Ferrocene. III. Evidence Pertaining to the Ring Rotational Barrier, *JACS*, 5443-5449 (1958).
- ⁴ Wang, R., Hong, X., & Shan, Z. A novel, convenient access to acylferrocenes: acylation of ferrocene with acyl chlorides in the presence of zinc oxide. *Tetrahedron letters*, 49(4), 636-639 (2008).
- ⁵ Vukićević, M. D., Ratković, Z. R., Teodorović, A. V., Stojanović, G. S., & Vukićević, R. D. Acylation of ferrocene: a new approach. *Tetrahedron*, 58(44), 9001-9006. (2002).