

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Шпиченецкая, Н. В. Орлова, Пласт. массы, 1966, № 8, 6.
2. Н. С. Ениколопян, Л. П. Бобкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., 5, 1780, 1963.
3. Пат. ФРГ 1166474, 1166475, 1964; 1174985; 1174586, 1965.
4. Л. М. Романов, Л. Н. Пущаева, А. Г. Грузнов, Высокомолек. соед., А10, 2495, 1968.
5. I. D. Donaldson, W. Moser, W. B. Simpson, J. Chem. Soc., 1964, 5942.
6. Пат. США 3336351, 1967.
7. I. D. Donaldson, Progr. Inorgan. Chem., 8, 287, 1970.
8. I. D. Donaldson, R. I. Senior, J. Chem. Soc., A, 1966, 1798.
9. В. И. Гольданский, В. В. Храпов, В. Я. Рочев, Т. Н. Сумарокова, Д. Э. Сурпина, Докл. АН СССР, 183, 364, 1968.
10. I. D. Donaldson, I. D. Micholson, B. I. Senior, J. Chem. Soc., A, 1968, 2928.

УДК 541.64:547.(422+541.722)

## ЭПОКСИПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

*М. Д. Галкина, С. Л. Сосин, В. В. Коршак*

Цель данной работы — получение производных ферроцена, содержащих эпоксидные группы с дальнейшим превращением их в полимерные продукты с повышенными адгезионными свойствами.

Литературные данные свидетельствуют о трудности синтеза эпокси-производных ферроцена [1—5]. Нами была предпринята попытка получить эпокси-производные ферроцена, исходя из 1,1'-*α*-(оксиэтил)ферроцена (ДФК). С этой целью 1-*α*-оксиэтилферроцен и 1,1'-*α*-(оксиэтил)ферроцен превращали в соответствующие алкоголяты натрия, которые затем подвергали взаимодействию с эпихлоргидрином (ЭХГ) с образованием ферроценилглицидилового эфира.

Алкоголяты получали на первой стадии синтеза при обработке ферроценилкарбинолов в растворе абсолютного бензола или эфира при прибавлении рассчитанного количества порошка металлического натрия. Реакцию проводили 1—1,5 часа без нагревания и 4 часа при температуре кипения растворителя в атмосфере аргона.

На второй стадии в раствор алкоголята прибавляли по каплям эквимольное количество ЭХГ при комнатной температуре, а затем после 1 часа прогревания добавляли еще половину взятого в реакцию ЭХГ. Раствор выдерживали при температуре кипения растворителя в течение 1,5 час. и отфильтровывали выпавший NaCl. После отгонки растворителя на роторном испарителе эпоксисоединение (вязкая оранжевая масса) прогревали на масляной бане при 100° / 1—2 мм для полного удаления растворителя и не вошедшего в реакцию ЭХГ. Перегнать полученное эпоксисоединение при 150° / 10<sup>-3</sup> мм не удалось. Условия синтеза эпокси-производного, получаемого в этих условиях, приведены в табл. 1.

Для эпокси-производного, полученного из ДФК, найдено, %: С 61,40; Н 6,69; Fe 17,09. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Fe. Вычислено, %: С 62,00; Н 6,69; Fe 16,09.

Из 1-*α*-оксиэтилферроцена в тех же условиях был получен ферроценил-*α*-метилметиленглицидиловый эфир, в ИК-спектре которого исчезает широкая полоса в области 3400 см<sup>-1</sup> (ОН-группа) и появляются полосы поглощения в областях 840 и 1245 см<sup>-1</sup>, отвечающие эпоксигруппе, и интенсивная широкая полоса 1110 см<sup>-1</sup>, соответствующая группе —CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>— [6]. В ИК-спектре эпокси-производного, полученного из ДФК, сохраняется широкая полоса в области 3400 см<sup>-1</sup> (ОН-группа при второй *α*-оксиэтильной группе), появляются полосы поглощения 840 и

1245  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие эпоксигруппе, и интенсивная широкая полоса в области 1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ ).

Как следует из ИК-спектров, элементного анализа и молекулярного веса, эпоксиизоцианоферроцен, полученное при мольном соотношении ДФК : : Na = 1 : 1 и 1 : 2, представляет собойmonoэпоксиизоцианоферроцен (МЭП), что

Таблица 1

Условия синтеза, выход и молекулярный вес эпоксисоединений

Мольное соотношение		Растворитель	Температура второй стадии синтеза, °C	Выход, %	Мол. вес *
ДФК : Na	ДФК : ЭХГ				
1 : 2	1 : 3	Бензол	80	87,3	340
1 : 2	1 : 3	Серный эфир	120	89,2	340
1 : 1	1 : 1,5	То же	120	89,0	350
1 : 1 **	1 : 1,5	»	120	58,7	290

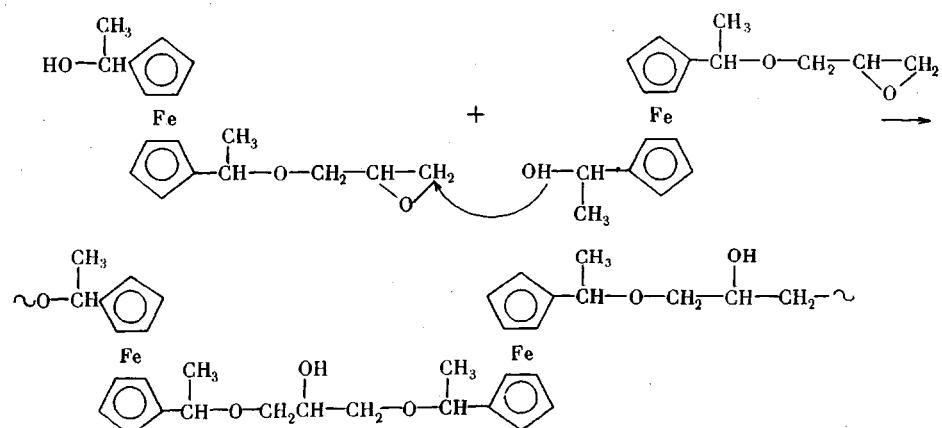
\* Определен криоскопией в бензole. \*\* 1- $\alpha$ -оксиэтилферроцен.

Таблица 2

Условия отверждения новолачной смолы с помощью МЭП

Весовое соотношение новолачная смола : МЭП	T, °C	Время отверждения, часы	Выход отверженного полимера, %
3 : 7	120	45	98,1
	150	6	
5 : 5	120	36	100
	150	6	

подтверждает также определенное методом потенциометрического титрования [7] содержание эпоксигрупп — 10–12% (вычислено для monoэпоксиизоцианоферроцена 13%). Следовательно, полученное МЭП является ферроцен-1- $\alpha$ -оксиэтил-1'- $\alpha$ -метилметиленглицидиловым эфиром. Присутствие в молекулах МЭП как эпоксигрупп, так и свободных гидроксильных групп, обеспечивает возможность их взаимодействия друг с другом по схеме



При дальнейшем взаимодействии гидроксильных групп в линейных цепях с эпоксигруппами исходного мономера, можно ожидать образования сильно разветвленных и спищих структур. Однако такая реакция не проходит при нагревании до  $150^\circ$ , поэтому полимеризацию проводили в присутствии 1—1,5% эфирата трехфтористого бора в растворе в бензоле. В указанных условиях с выходом до 20% образуются нерастворимые полимеры, по-видимому, вследствие упомянутых процессов спшивки.

Для нерастворимого гомополимера

найдено, %: C 61,35, H 6,51; Fe 14,2%.

В ИК-спектрах полимера имеются полосы в области  $1100\text{ cm}^{-1}$  (группы  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) и  $3400\text{ cm}^{-1}$  (группы OH), но исчезает поглощение в областях  $840$  и  $1245\text{ cm}^{-1}$ , характерное для эпоксигрупп.

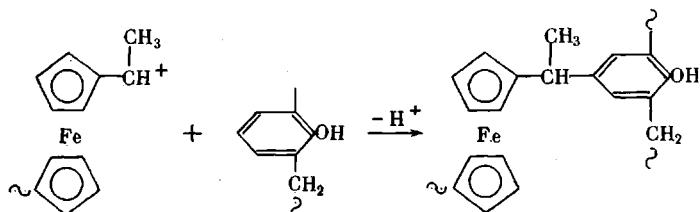
Были проведены опыты по отверждению МЭП фталевым ангидридом и *n*-фенилдиамином в соотношении 1:1, 1:0,5 и 0,5:1 при температурах  $120$  и  $150^\circ$ . Продукты отверждения, как и гомополимер МЭП, обладали, по данным ТГА, сравнительно невысокой термостойкостью: потери в весе при  $300^\circ$  составляли для гомополимера ~40%, для отверженных продуктов — 10—15% (на воздухе).

Лучшие результаты были получены при использовании МЭП для отверждения фенолформальдегидной новолачной смолы. Каждый из компонентов растворяли в ацетоне (15 мл) и растворы смешивали. После отгонки ацетона на роторном испарителе полученную вязкую массу прогревали при  $120^\circ$  в токе аргона (табл. 2).

В ИК-спектре отверженной нерастворимой смолы сохраняется широкая полоса в области  $3400\text{ cm}^{-1}$  (OH-группы фенола) и присутствует поглощение в области  $3095\text{ cm}^{-1}$  (связь C—H в кольце ферроцена). Полосы поглощения  $840$  и  $1245\text{ cm}^{-1}$  эпоксигруппы полностью не исчезают.

Из данных ТГА отверженных новолачных смол (нагревание на воздухе) следует, что эти полимеры более термостойки; потеря в весе при  $300^\circ$  не превышает 7—8%.

Процесс отверждения протекает, по-видимому, с промежуточным образованием ионов  $\alpha$ -ферроцилкарбония из свободной оксиалкильной группы, которые легко образуются из  $\alpha$ -ферроцилкарбинолов [2—4]



Образование ионов  $\alpha$ -ферроцилкарбония, по-видимому, катализируется протонами гидроксильных групп фенолов. Электрофильная атака иона  $\alpha$ -ферроцилкарбония на бензольное кольцо новолачной смолы приводит к образованию спищих структур, а вытесняемый протон вызывает раскрытие эпоксидных циклов.

## Выводы

1. Исходя из алкоголята  $1,1'-\alpha$ -оксиэтилферроцена, получено не описанное ранее ферроценодержащееmonoэпоксипроизводное — ферроцен-(1- $\alpha$ -оксиэтил-1'- $\alpha$ -метилметиленглицидиловый эфир).

2. Показано, что это производное обладает способностью к гомополимеризации, и может быть использовано в качестве отвердителя для новолачных смол, а также отверждается фталевым ангидридом и *n*-фенилендиамином.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VI 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Lorkowski, J. prakt. Chem., 27, 6, 1965.
2. А. И. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дроzd, Докл. АН СССР, 154, 1398, 1964; 160, 355, 1965.
3. A. Wende, L. Lorkowski, Plaste und Kautschuk, 10, 32, 1963.
4. С. Л. Сосин, Л. В. Джаши, Б. А. Антикова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Бт2, 699, 1970.
5. K. Schlogl, O. Egger, Monatsh. Chem., 94, 376, 1963.
6. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1959; Ch. Pittman, J. Polymer Sci., B6, 19, 1968.
7. А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий, Лаковые эпоксидные смолы, изд-во «Химия», 1970.

УДК 541.64:542.954

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОАМИДОВ

Д. Ф. Соколова, Л. Н. Фоменко, Л. Б. Соколов

Исследование низкомолекулярных аналогов полимеров представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, изучая физико-химические характеристики гомологического ряда олигомеров и сравнивая их со свойствами полимера, можно проследить возникновение полимерных свойств в данном ряду соединений и наиболее обоснованно выбрать соединения для моделирования полимера. Во-вторых, на низкомолекулярных моделях полимера удобнее проводить оценку некоторых свойств в рядах полимеров, исследование которых вызывает затруднения.

В данной работе описан синтез и определены некоторые физико-химические характеристики индивидуальных олигоамидов на основе *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты — аналогов поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА) одного из представителей жесткоцепных термостойких ароматических полиамидов [1], обладающих определенной спецификой свойств (низкой растворимостью, высокими температурами переходов) и имеющими большое практическое значение.

### Результаты и их обсуждение

ПФИА состоит из бензольных колец, соединенных в *мета*-положении амидными группировками, которые повернуты так, что каждое бензольное кольцо расположено между одинаковыми группами



Для моделирования ПФИА были синтезированы его гомологи — индивидуальные ароматические олигоамиды, содержащие 3, 5 и 9 бензольных