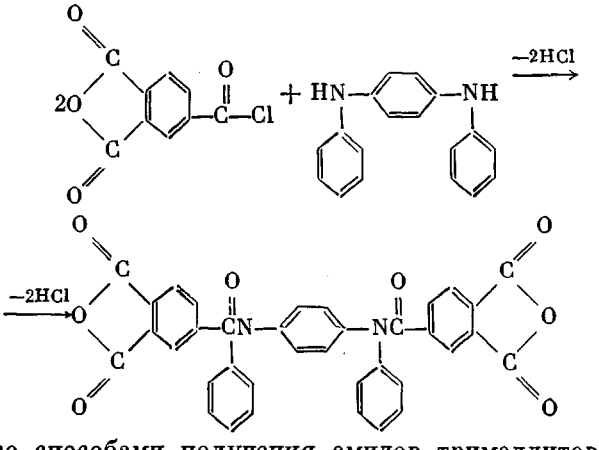
УДК 541.64:542.954:547.585

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА N,N′-*бис*-[3,4-ДИКАРБОКСИБЕНЗОИЛ]-N,N′-ДИФЕНИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

А. В. Трезвов, О. Я. Федотова, В. Л. Пяев

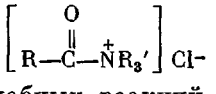
Известно, что термическая устойчивость полиамидов и полиимидов определяется устойчивостью амидных и имидных связей и в первую очередь их гидролитической устойчивостью [1]. В связи с этим следует упомянуть исследования стабилизирующего действия третичного атома азота в амидной и карбамидной группах в процессе окисления полиамидов и поликарбамидов при повышенных температурах [2]. Настоящая работа посвящена исследованию синтеза и свойств полиамидоимидов, подвижный атом водорода амидных связей которых замещен на устойчивый фенильный радикал. Наличие объемистого заместителя при атоме азота, помимо улучшения термических свойств, должно было привести к повышению растворимости образующихся полимеров [3].

С этой целью был синтезирован диангидрид N,N′-*бис*-[3,4-дикарбоксибензоил-]-N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамина и на его основе получены и исследованы некоторые ароматические полиамидоимиды. Диамидодиангидрид был получен взаимодействием 4-хлорформилфталевого ангидрида (4-ХФФА) с N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамином

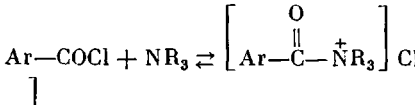


Наряду со способами получения амидов тримеллитового ангидрида, описанными в работах [4—6], реакцию проводили в органических растворителях при более низких температурах с использованием в качестве катализаторов третичных аминов.

Известно, что хлорангидриды кислот образуют с третичными аминами аддукты, обладающие сильным ацилирующим действием [7]. По аналогии с четвертичными аммониевыми солями им приписывают следующее строение:



В настоящее время для подобных реакций ацилирования обычно предлагают схему нуклеофильного катализа [8]



По сравнению с атомом хлора группа $\overset{+}{N}R_3$ обладает более сильными электроноакцепторными свойствами, поэтому при взаимодействии 4-ХФФА с триэтиламином (ТЭА) замена атома хлора ($\sigma_{Тафта} = +0{,}47$) на группу $\overset{+}{N}(C_2H_5)_3$ ($\sigma_{Тафта} = +0{,}92$) способствует увеличению электрофильности углеродного атома карбонильной группы 4-ХФФА и уменьшению энергетического барьера его взаимодействия с нуклеофильным аминным компонентом.

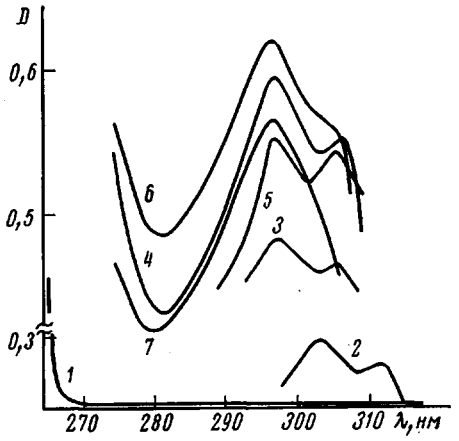


Рис. 1. УФ-спектры ТЭА (*1*), 4-ХФФА (*2*) и комплексов ТЭА — 4-ХФФА при мольном соотношении 0,5 : 1 (*3*); 1 : 1 (*4*); 1,5 : 1 (*5*); 2 : 1 (*6*); 3 : 1 (*7*), $c_{4\text{-ХФФА}} = 2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; $d = 0{,}1$ *см*; растворитель — дихлорэтан

Рис. 2. УФ-спектрофотометрическое определение состава комплексов ТЭА — 4-ХФФА. $\lambda = 297$ *нм*, $c = 2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, $d = 0{,}1$ *см*, растворитель — дихлорэтан

Рис. 3. Термомеханические кривые ПАИ на основе 4,4′-диаминодифенилметана (*1*) и 4,4′-диаминодифенилоксида (*2*)

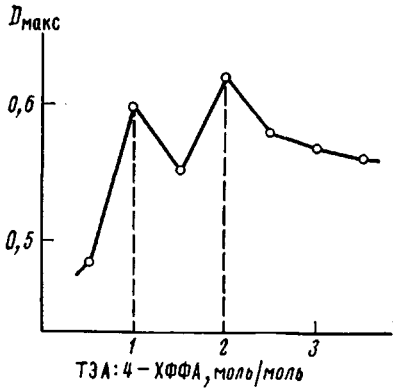


Рис. 2

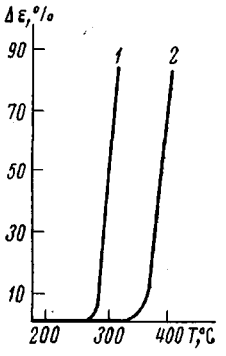
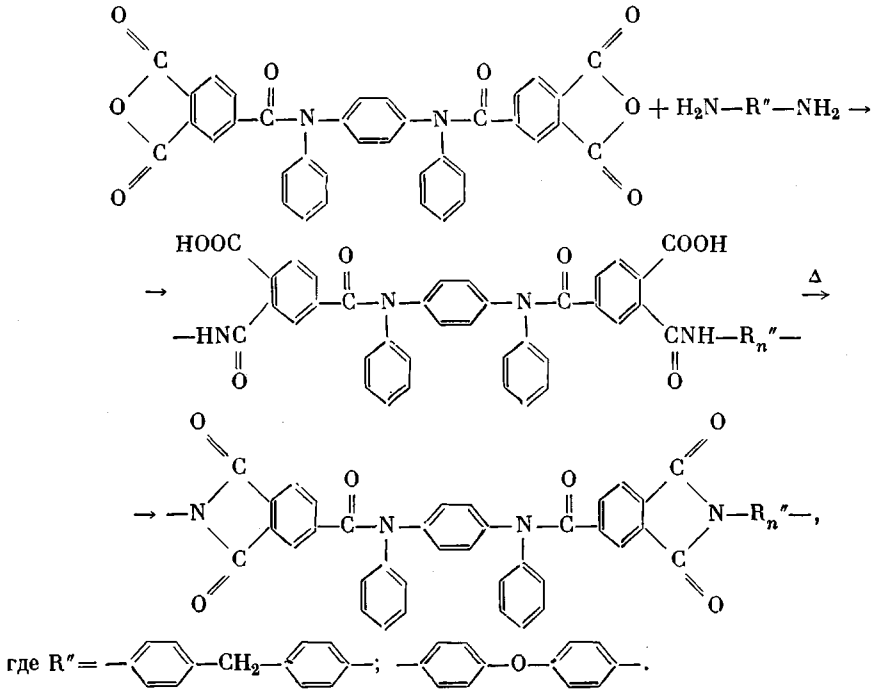


Рис. 3

Исследование условий образования аддуктов 4-ХФФА и ТЭА проводили с помощью УФ-спектрофотометрии. Близкие значения оптических плотностей растворов исходного 4-ХФФА и его продуктов взаимодействия с ТЭА определили необходимость исследования состава образующихся продуктов методом мольных отношений [9]. На основе данных УФ-спектров растворов ТЭА, 4-ХФФА и их смесей в дихлорэтане (рис. 1) были определены длины волн максимального поглощения, характерные для 4-ХФФА (303, 312 *нм*), и длины волн максимального поглощения смесей (297, 306 *нм*). Наблюдаемый гипсохромный сдвиг полос поглощения и изменение его интенсивности являются характерными признаками образования комплекса. Результаты исследования состава образующихся комплексов показали наличие комплексов двух типов: 1) при мольном соотношении ТЭА: 4-ХФФА = 1 : 1; 2) при мольном соотношении ТЭА : 4-ХФФА = 2 : 1. Этим двум составам соответствуют два пика на кривой насыщения (рис. 2). Образование комплексов ТЭА—4-ХФФА позволяет

понизить температуру реакции 4-ХФФА с N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамином до 80°.

Полиамидоимиды (ПАИ) были получены двухстадийной поликонденсацией диамидодиангидрида с различными первичными ароматическими диаминами в апротонных растворителях. Были определены оптимальные условия синтеза образующихся на первой стадии высокомолекулярных полиамидокислот (ПАК) и последующей циклодегидратации с образованием полиамидоимидов (ПАИ) [1, 10]



где R″ = —⟨⟩—CH_2—⟨⟩—; —⟨⟩—O—⟨⟩—.

Полученные ПАИ представляют собой порошки желто-коричневого цвета, растворимые в крезоле. Из данных динамического ТГА на воздухе ПАК на основе 4,4′-диаминодифенилметана и 4,4′-диаминодифенилоксида видно, что процесс циклодегидратации заканчивается в основном к 200°. Из рассмотрения зависимости деформации ПАИ от температуры определены температуры перехода ПАИ в область вязкотекучего состояния (рис. 3). Наличие растворимости и четко выраженных интервалов вязкого течения, лежащих значительно ниже температур разложения, определяет возможность переработки данных ПАИ методами, обычными для термопластов.

УФ-спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А в дихлорэтане в герметически закрытой кювете с толщиной слоя 0,1 *см*. Степень очистки и осушки применяемых органических растворителей определяли хроматографически. Исходный 4-ХФФА получали по методике [11]. N,N′-Дифенил-*n*-фенилендиамин перекристаллизовывали из гептана с прокаленной Al_2O_3, т. пл. 145—146°.

Получение диангидрида N,N′-*бис*-[3,4-Дикарбоксибензоил]-N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамина. 4-ХФФА растворяли в тетрахлорэтане, к раствору добавляли ТЭА, а затем N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамин (мольное соотношение реагентов 2 : 1). Реакционную смесь нагревали до 80° в токе аргона и выдерживали в течение 1 часа. Продукт отфильтровывали, промывали абсолютированным спиртом, высушивали и перекристаллизовывали из смеси уксусного ангидрида с хлористым ацетилом; т. пл. 299—300°. Найдено, %: C 69,85; H 3,46; N 4,31. $C_{36}H_{20}O_8N_2$. Вычислено, %: C 71,00; H 3,30; N 4,60.

ПАИ синтезировали по методикам, аналогичным [5]. ПАК циклизовали термическим способом по ступенчатому режиму. Полимеры перед исследованием подвергали длительной экстракции ацетоном в аппарате Сокслета. Потери в весе на воздухе определяли на дериватографе; скорость подъема температуры 6 *град/мин*, размер частиц полимера не более 200 *меш*, навеска 100 *мг*. Термомеханические исследования проводили на приборе с постоянно приложенной нагрузкой 2,5 *кГ/см²*.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл*, Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.
2. *В. И. Горохов, О. Я. Федотова, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., *А16*, 359, 1974.
3. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова*, Высокомолек. соед., *А10*, 2058, 1968.
4. *F. F. Holub*, Пат. США 3410875, 1968.
5. *F. F. Holub*, Пат. США 3440215, 1969.
6. *F. F. Holub*, Пат. США 3749722, 1973.
7. *И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев*, Докл. АН СССР, *169*, 876, 1966.
8. *М. Бендер*, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», 1964.
9. *В. Б. Колычев, В. И. Парамонова*, Сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964.
10. *Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков*, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
11. *R. G. Barker, K. Ward, J. W. Green*, J. Chem. Soc., 1964, 3475.

УДК 541.64:547.439

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЭПОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

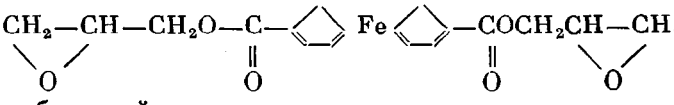
С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, М. Д. Литвинова, В. В. Коршак, А. Ф. Жигач

Ряд авторов отмечает затруднения, связанные с синтезом эпоксипроизводных ферроцена с высоким выходом, в частности на стадии их выделения и очистки [1—3].

Ранее нами [4] было получено моноэпоксипроизводное ферроцена глицидилэфирного типа из 1,1′-(α-оксиэтил)ферроцена через стадию моноалкоголята и обработку последнего эпихлоргидрином (ЭХГ). Вторую гидроксильную группу в тех же и более жестких условиях не удалось ввести в реакцию с ЭХГ, возможно, вследствие пространственных затруднений.

Цель настоящей работы — синтез диэпоксидных производных ферроцена другого строения с глицидильными группами как удаленными от ферроценового ядра, так и непосредственно с ним связанными, и получение полимеров на основе этих производных.

Производное первого типа — диглицидиловый эфир ферроцендикарбоновой кислоты (ДЭФК)



— получали по разработанной нами методике, исходя из дихлорангидрида 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты и глицидола. Смесь обоих компонентов обрабатывали металлическим натрием в условиях, исключающих полимеризацию глицидола под влиянием промежуточно образующегося алкоголята.