

УДК 541.64:547.298.5

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДИНОВ РЕАКЦИЕЙ [2 + 2]–ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

© 2023 г. Д. М. Могнонов<sup>а</sup>, В. В. Хахинов<sup>а,\*</sup>, Н. И. Ткачева<sup>б</sup>, С. В. Морозов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Бурятский государственный университет 670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, Россия

<sup>б</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630093 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 9, Россия

\*e-mail: khakhinov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Синтезированы и изучены ароматические полиамидины на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и *бис*-амидов. Одностадийная реакция *бис*-амидов с диазоцианатом по механизму [2 + 2]–циклоприсоединения включает согласованный процесс образования двух новых  $\sigma$ -связей в переходном состоянии. Образование полиамидина происходит в результате декарбоксилирования, которым завершается данная реакция. Благодаря доступности исходных соединений, простоте проведения синтеза, хорошей растворимости и высоким показателям тепло- и термостойкости образующихся полимеров открываются широкие возможности получения новых материалов традиционными промышленными методами. Полиамидины обладают достаточно большим комплексом важных технологических свойств, что позволяет рассчитывать на их больший потенциал в прикладных задачах. Полученные пленочные материалы и стеклопластики на основе полиамидинов показали высокие физико-механические свойства, не уступающие материалам из промышленных полиамидов и полибензимидазолов.

DOI: 10.31857/S2308113923700559, EDN: UZTSXE

### ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия отмечен возрастающий интерес к амидам – классу азотосодержащих соединений, объединенных в общую группу азотинов по фрагменту молекулы  $CR=N-$ . Амиды как противотуберкулезные и противопрозоидные препараты и вещества, которые снижают активность различных ферментов, связываясь с его активными центрами, и ингибирующие образование ферментно-субстратных комплексов, находят широкое применение в медицине. Кроме того, амиды применяются для получения весьма стабильных к воздействию ультрафиолетового излучения полимерных материалов, в синтезе биологически активных имидазолинов и имидазолов, в качестве носителей для доставки генов, а также в органическом и металл-органическом синтезе для получения различных гетероциклических соединений и ионных комплексов, различных модифицирующих добавок, повышающих удельную электрическую проводимость [1–6].

Большинство методов получения низкомолекулярных амидов основываются на взаимодействии аминов с карбоновыми кислотами, слож-

ными эфирами *орто*-карбоновых кислот, а также амидами, производными имидокислот, нитрилами и имидоил-хлоридами. Синтез проводят, как правило, в присутствии конденсирующих агентов (органических и неорганических оснований) и различных катализаторов [7–11].

Наиболее подробно, еще в середине прошлого столетия, описан способ получения полиамидинов с использованием алифатических аминов [12]. Однако следует отметить, что существующие методы синтеза многостадийные, а выход конечных продуктов невысокий, что мало приемлемо для получения данных полимеров.

Более актуальным, на наш взгляд, является возможность синтеза полиамидинов реакцией поликонденсации диаминов и ароматических *бис*-имидоилхлоридов с общей формулой  $R_1[C(X)=NAr_2]_2$ , где  $X = Hal$  [13, 14].

Необходимо отметить, что получение *бис*-имидоилхлоридов, производных имидовых кислот, – достаточно трудоемкий процесс, кроме того, в реакциях с нуклеофильными реагентами они склонны к гидролизу [15]. На основе синтезированных низкомолекулярных полиамидинов с мо-

лекулярной массой в пределах 1800–3100 не удается получать материалы с высокими деформационно-прочностными показателями [11].

Стремление преодолеть эти недостатки и найти более технологичные и доступные способы синтеза, привели к разработке методов получения ароматических полиамидинов на основе доступных промышленных соединений.

Цель настоящей работы – синтез ароматических полиамидинов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бензоилированных ароматических аминов реакцией [2 + 2]-циклоприсоединения, а также изучение свойств полученных полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали 4,4'-дифенилметандиизоцианат, хлористый бензоил и ароматические диамины фирмы “Aldrich” без предварительной очистки.

*Бис*-бензамиды получали по методике, описанной в работе [11]. В 500-миллилитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и воронкой наливали 0.05 моля диамина растворенного в ДМФА. Раствор в колбе охлаждали до 0°C, а затем при интенсивном перемешивании медленно добавляли 0.05 моля хлористого бензоила, не допуская повышения температуры. Полученную реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали при 50–70°C в течение 2 ч. Синтезированный продукт *бис*-бензамид осаждали в 1–3%-ном растворе карбоната калия или аммония. Отфильтрованный осадок промывали 1–2%-ным раствором карбоната натрия, а затем дистиллированной водой и сушили при температуре 60–65°C в вакуум-шкафу в течение 2 ч.

Элементный состав, выход и температуры плавления полученных *бис*-бензамидов приведены в табл. 1.

#### *Синтез модельного соединения*

N,N'-дифенилбензамидин получали ступенчатым нагреванием 1.19 г (0.01 моля) фенилизоцианата, 1.97 г (0.01 моля) бензанилида и 0.95 г *n*-толуолсульфокислоты в течение 6 ч при повышении температуры до 180°C. Полученную вспененную массу измельчали и очищали перекристаллизацией из водного раствора ДФМА. Выход продукта 96% от теоретического,  $T_{пл} = 162–163^\circ\text{C}$ .

#### *Синтез полиамидинов*

Исходные компоненты (4,4'-дифенилметандиизоцианат и *бис*-бензамид) брали в эквивалентных количествах и нагревали в присутствии

катализатора *n*-толуолсульфокислоты в реакторе автоклавного типа в расплаве и в атмосфере инертного газа до температуры 250°C в течение 6–10 ч. Вспененную в результате декарбоксилирования массу измельчали в планетарной шаровой мельнице РМ-100 (Ritsch) и сушили в вакуум-шкафу при 250°C в течение 2 ч.

#### *Методы исследования*

Образцы для ИК-спектроскопии приготовлены прессованием с KBr, спектры записывали на приборе “Alpha” (“Bruker”) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Элементный состав определяли на CHNS-анализаторе марки EA-3628 (“Eurovector”).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре “Varian VXR-500S” при 126.7 и 500 МГц соответственно в CDCl<sub>3</sub> и ДМСO-d<sub>6</sub>, сигналы остаточных протонов для CDCl<sub>3</sub>  $\delta = 7.24$  м.д., ДМСO-d<sub>6</sub>  $\delta = 2.5$  м.д.

Среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  полиамидинов оценивали методом абляции при действии субмиллиметрового излучения лазера на свободных электронах, характеризующегося малой энергией (~0.01 эВ 90.3 ккал/м), сравнимой с энергией дисперсионного взаимодействия, что меньше энергии ковалентных связей [21]. Данное излучение не способно разрушить макромолекулу, но, тем не менее, позволяет переносить их в аэрозольную фазу. При подобном подходе определение молекулярной массы полимера непосредственно их в реальном состоянии (без растворения) очень важно, поскольку такой тип полимеров в большинстве своем мало растворим в органических растворителях.

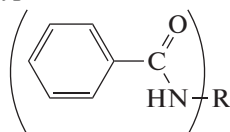
Исследования методом ГПХ выполняли на хроматографе фирмы “Waters”, колонка – U-Styragel Linear, рефрактометрический детектор, растворитель ТГФ.

Термомеханический анализ проводили на модифицированном приборе Цейтлина при нагрузке 0.33 МПа, скорость нагревания 100 град/мин.

Термографические исследования осуществляли на синхронном термическом анализаторе STA 449 (“NEZCH”). Скорость нагревания образцов составляла 5–10 град/мин, исследования проводили в атмосфере аргона и на воздухе.

Неориентированные пленочные материалы pripravивали из 5–25%-ных растворов полиамидинов в ДМАА, выливая растворы на стеклянную подложку, которые затем высушивали при температуре 70–80°C в течение 24 ч. Таким образом, получали прозрачные и эластичные пленки.

Компрессионные пресс-материалы готовили прямым прессованием порошкообразного поли-

**Таблица 1.** Элементарный состав, выход и температуры плавления бис-бензамидов

Образец	Бис-бензамиды	Выход, %	Элементарный состав найденно/вычислено			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Лите- ратура*
			С	Н	Н		
1	 $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	86	80.62/79.70	5.05/5.01	6.06/6.22	244– 245 >250	[14]
2	 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	81	76.44/75.81	4.94/4.21	6.85/6.32	250– 252 >265	[16]
3	 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	68	79.56/78.43	5.14/4.76	7.13/6.66	>335	[17]
4	 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	79	75.92/75.45	5.10/4.87	8.85/8.49	>325	[18]– [20]

\*Приведены ссылки на синтез данных соединений различными методами

амидина (без наполнителя). Температура прессования равна 250–350°C при удельном давлении 75–90 МПа.

Пропиткой стеклоткани марки ТС-8/3-250 раствором 20–30%-ного полиамидина в ДМАА и N-метилпирролидоне получали конструкционные стеклопластики. Образцы сушили при температуре 100°C. Содержание полиамидина в композитах составляло 25–30%. Полученные препреги прессовали при температуре 250–350°C и давлении 5 МПа.

Прочность при разрыве пленочных материалов определяли по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) при скорости движения захватов 10 мм/мин, прочность при разрыве пресс-материалов – по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2: 2012), где образец представляет стандартную лопатку размером 5А, при

скорости движения захватов 100 мм/мин. Прочность при статистическом и трехточечном изгибе находили по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178: 2010) на универсальной разрывной машине “Instron 3367” (США).

Ударную вязкость определяли на маятниковом копре ПСВ-0.4 (образец размерами 50 × 6 × 4 мм).

Твердость оценивали по ГОСТ 4670-2015 (ISO 2019-1: 2001) на прессе Бринелля, индентер 5 мм.

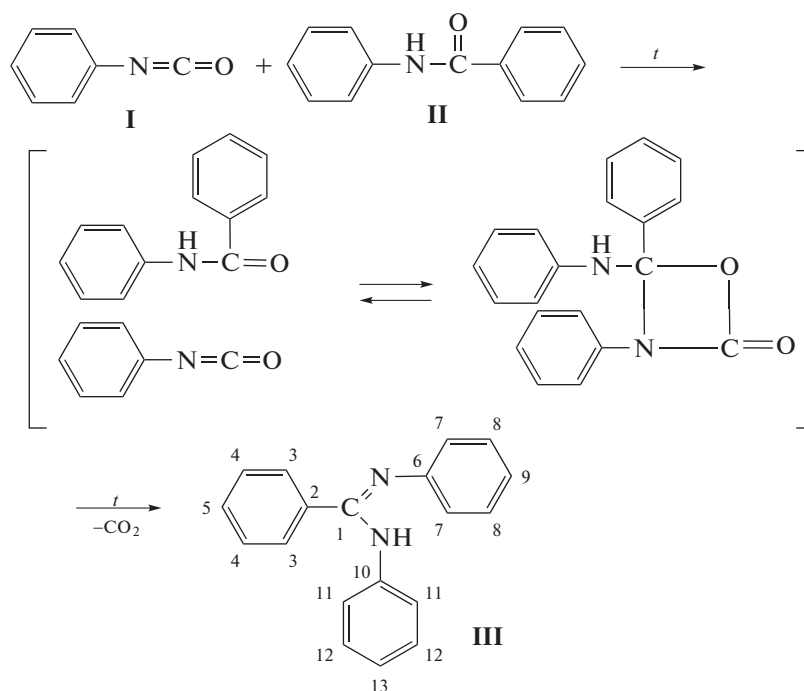
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами [22] была показана возможность синтеза ароматических полиамидинов конденсацией бензойной кислоты и 4,4'-дифенилме-

тандиизоцианата. Амид, который образуется в результате реакции, взаимодействует со второй изоцианатной группой по механизму [2+2]-циклоприсоединения.

Для подтверждения возможного механизма синтеза полиамидинов на основе диизоцианатов и *бис*-бензамидов была изучена реакция термической конденсации стехиометрических количеств фенилизоцианата (I) с бензанилидом (II) при последовательном повышении температуры синтеза до 180°C в течение 4–6 ч.

Модельную реакцию можно рассматривать как [2+2]-циклоприсоединение, которая характерна для органических соединений имеющих последовательные двойные связи. Данная реакция является одностадийной, и процесс связан с одновременным образованием двух новых  $\sigma$ -связей в высокоупорядоченном переходном состоянии. Далее, в результате декарбоксилирования завершается процесс образования N,N'-дифенилбензамидина (III), который моделирует элементарное звено ароматического полиамидина:



Строение синтезированного модельного соединения III подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Найдено, %: С 83.31; Н 5.54; N 10.18.

Для C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

вычислено, %: С 83.79; Н 5.92; N 10.28.

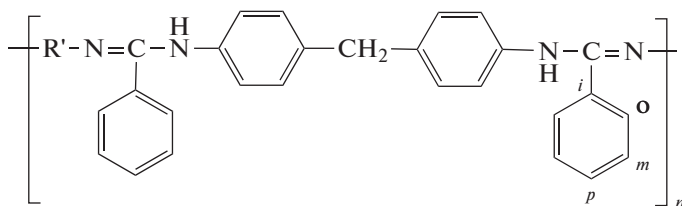
В полученных ИК-спектрах соединения III имеются колебания группы NH при 3400–3200 см<sup>-1</sup>, где максимум поглощения проявляется при 3350–3300 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям данной группы. Поглощение 1570–1560 см<sup>-1</sup> можно отнести к деформационным колебаниям групп NH, а неплоскостные деформационные колебания СН ароматических ядер проявляются в области поглощения при 760 и 710 см<sup>-1</sup>, которые являются характерными для монозамещенных бензольных колец. Интенсивный пик

поглощения в диапазоне 1650–1635 см<sup>-1</sup> относится к двойной связи групп C=N амидина.

Модельное соединение III в спектре ЯМР <sup>1</sup>H обнаруживает мультиплет протонов ароматических ядер в области слабого поля  $\delta = 7.35$ –7.38 м.д. Протоны группы NH дают сигнал в области 9.0–9.4 м.д., проявляясь в виде широкого сигнала.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения III резонансные сигналы расположены при  $\delta = 154.5$  м.д. (C<sub>1</sub>); углеродные атомы, характерные для ароматических ядер, наблюдаются при 135.5, 135.9 м.д. (C<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>); 129.4 м.д. (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>13</sub>); 144.1 м.д. (C<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>); 120.37, 121.2 м.д. (C<sub>7</sub>, C<sub>11</sub>).

Строение и свойства соединения III идентичны показателям N,N'-дифенилбензамидина, полученного конденсацией N-фенилбензимидаилхлорида с анилином [9, 13]. При определении температуры плавления их смеси депрессии нет.

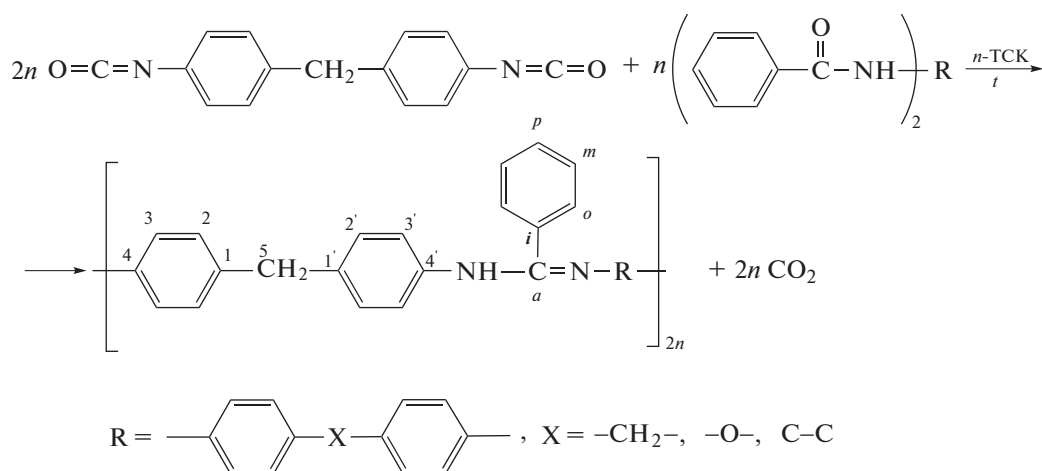
**Таблица 2.** Полученные полиамидины на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бис-бензамида общей формулы

№	R'	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г	$M_w \times 10^{-3}$
1		95–97	0.90	—
2		92–98	0.93	11.3* 10.9**
3		90–95	0.63	—
4		89–90	0.72	—

\*  $M_w$ , определение методом неразрушающей абляции, \*\*  $M_w$ , определение методом ГПХ,  $\eta_{\text{пр}}$  — приведенная вязкость определена в растворе ДМФА.

Проанализировав полученные данные по изучению модельной реакции, мы сочли возможным перейти к синтезу ароматических полиамидинов

на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (IV) и бензоилированных диаминов в соответствии со схемой



(*n* -ТСК *n*-толуолсульфокислота).

Синтез полиамидинов выполняли в расплаве указанных мономеров, в атмосфере инертного газа, с повышением температуры до 250°C. Реакцию проводили в течение 10–12 ч.

Полученные полимеры (табл. 2, полимеры 1–4) с выходом 89–97% от теоретического, растворимы во многих органических растворителях, включая амидные, а также в концентрированных серной, соляной, уксусной и муравьиной кислотах.

Строение полимера на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 4,4'-метилена-бис-(*N*-фенилбензамида) подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР <sup>13</sup>C.

Найдено, %: С 84.60; Н 6.35; N 9.75.

Для C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

вычислено %: С 84.50; Н 6.40; N 9.86.

**Таблица 3.** Термические характеристики полиимидинов

Образец (по табл. 2)	Температура размягчения*, °С	Температура начала разложения**, °С	
		воздух	аргон
1	240–245	355	–
2	260–270	370	460
3	280–290	395	490
4	300–305	450–455	500–505

\* Температура 5%-ной деформации.

\*\* Температура 5%-ной потери массы.

В ИК-спектре полиамидинов наблюдаются поглощения при 1640 см<sup>-1</sup> двойной связи С=N; 1335 см<sup>-1</sup> связи С–N; 1220 см<sup>-1</sup> (С(Ph)–N); 3400 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям групп NH; 1410 и 1500 см<sup>-1</sup> соответствуют ароматическим связям С–С; 840 см<sup>-1</sup> – внеплоскостные 1,4-дизамещенные ароматические ядра; 760 и 710 см<sup>-1</sup> – монозамещенные С–Н.

При сравнении ИК-спектров полиамидинов и модельного соединения III наблюдается уширение и смещение полос поглощения связей NH в низкочастотную область до 3400 см<sup>-1</sup>, что, по всей вероятности, связано с межмолекулярными водородными связями вторичной группы NH с атомом азота группы С=C амидиновых фрагментов или amino-иминной водородной связью. В ИК-спектрах видно, что интенсивность валентных и деформационных колебаний связей С=N, С–N и N–H уменьшается.

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): сигналы атомов углерода ароматических ядер при 134.7 С (1), С (1'); 128.3, 121.2 С (2), С (2'); 121.2 С (3), 120.37 С (3'), 147.3 С (4), 144.1 С (4'); сигналы атомов углерода метиленовой группы при 39.9, 40.1 С (5); сигналы атомов углерода амидинового фрагмента при 154.5 С (а), 135.5, 135.9 С (i), 128.6, 129.0, 129.4 С (орто, мета, пара) [22].

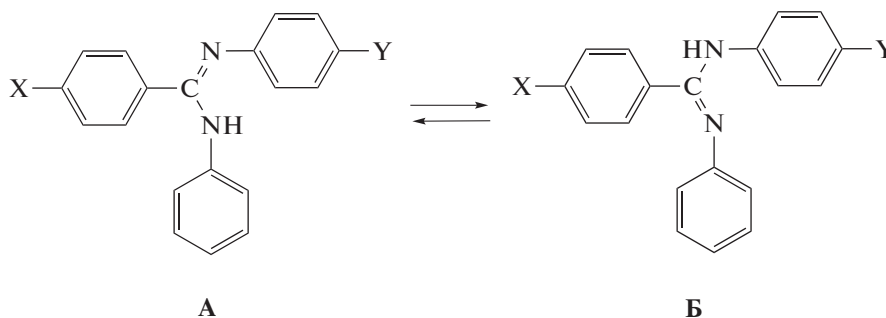
Химическая стойкость полиамидинов была исследована по показателям приведенной вязкости η<sub>пр</sub> до и после обработки их растворами кислот и щелочей, нагреванием до 100°С в течение 4 ч. Вязкость полимера 2 (табл. 2), после выдерж-

ки в концентрированных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, CCl<sub>3</sub>COOH снижается незначительно (6–8% от исходного), тогда как в концентрированном водном растворе NaOH вязкость снижается до 0.15–0.20 дл/г, что свидетельствует об эффективном щелочном гидролизе, протекающем с разрушением макромолекулярной цепи, по-видимому, по связям С–N и С=N амидинового фрагмента.

Изучены температуры пластической деформации полиамидинов, которая наступает в области 240–300°С. Для исследованных полиамидинов, имеющих в своей цепочке шарнирные мостиковые кислородные и метиленовые группы, температура начала деформации лежит в пределах 240–270°С (табл. 3).

Термическая и термоокислительная устойчивость полученных полиамидинов при деструкции исследовалась методами ДТГА. Экспериментально показано, что температура начала разложения (потеря 5% массы) полиамидинов находится в области 370–380°С (воздух) и 490–505°С (аргон) (табл. 3).

В работах [13, 23, 24] ароматические полиамидины были использованы в качестве синтетических интермедиатов для ароматических полибензимидазолов. Возможность трансформации обусловлена в первую очередь стереохимией амидиновой функции. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C сигналы углеродных атомов в фенильных радикалах при атомах азота идентичны, что свидетельствует о триадной таутомерии, связанной с перемещением протона и двойной связи:



**Таблица 4.** Физико-механические свойства материалов на основе полиимидинов

Образец (по табл. 2)	Пленочные материалы		Пресс-материалы					Стеклопластики			
	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma_{из}$ , МПа	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	НВ МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{из}$ , МПа	$E$ , МПа	$\sigma$ , МПа
1	95–110	1–9	70–75	4–5	90–100	11.0–12.2	400–440	435–458	590–620	2250–2310	2930–3180
2	90–105	1–9	70–75	4–5	90–100	11.0–13.5	400–460	430–450	585–615	2150–2250	2850–3000
3	85–95	6–8	70–75	4–5	80–90	10.2–11.4	420–470	–	–	–	–
4	85–95	6–8	–	–	–	–	–	420–430	520–540	2100–2200	2500–2850

Примечание.  $\sigma_p$  – модуль упругости при разрыве;  $\epsilon$  – разрушающее напряжение при разрыве;  $a$  – ударная нагрузка; НВ – твердость на Бринеллю;  $E$  – модуль упругости при растяжении;  $\sigma_{из}$  – модуль упругости при изгибе

Для наиболее выгодной структуры А были выполнены расчеты реакционной способности молекулы по методу молекулярных орбиталей SNDO/2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что значение порядка связи N–N является наименьшей величиной (0.879), тогда как наибольший положительный заряд сконцентрирован на амидиновом протоне (+0.160). В фенильном заместителе у атома азота наиболее реакционным центром является *орто*-положение (–0.078). Таким образом, относительная химическая активность амидиновой функции обусловлена наличием слабой связи N–N и способностью фенильного радикала при атоме азота к реакциям электрофильного замещения в *орто*-положение. Эти результаты подтверждают предложенный ранее [13, 24] механизм трансформации полиамидинов в ароматические полибензимидазолы.

Несмотря на то, что полиамидины являются полимерными интермедиатами соответствующих ароматических полибензимидазолов, они имеют комплекс собственных полезных свойств и самостоятельно могут приобрести большую прикладную значимость.

Все полученные таким образом полиамидины обладают хорошей растворимостью, что открывает большие возможности получать конечные продукты непосредственно из растворов. Термические характеристики полимеров позволяют повысить вероятность их переработки в изделия методом горячего прессования без деструкции.

Для полученных новых полимерных материалов были изучены физико-механические свойства (табл. 4).

Исследования механической прочности пленок полиамидинов показали, что даже в неориентированном состоянии они достаточно высоки. Данные табл. 2 и 4 свидетельствуют о том, что пленки 1, 2 имеют высокие прочностные показатели. Показано, что существует прямая зависимость прочностных свойств пленочных материалов от величины приведенной вязкости растворов полимеров. Это может означать, что увеличение мо-

лекулярной массы позволяет повысить физико-механические свойства конечных продуктов.

Полученные из полиамидинов компрессионные материалы, как и пленки, имеют довольно высокие показатели физико-механических свойств (табл. 4).

Пресс-материалы на основе синтезированных полиамидинов могут выдержать довольно значительные ударные нагрузки в пределах от 10.2 до 13.5 кДж/м<sup>2</sup> и находятся в одном ряду с известными промышленными полигетероариленами. Также для полиамидинов типична высокая твердость в пределах 400–470 МПа, что можно сравнить также с твердостью полигетероариленов и некоторых металлов.

Хорошая растворимость полиамидинов в неорганических и органических кислотах, которые являются распространенными промышленными растворителями, позволяет получать высококонцентрированные растворы и в совокупности с высокими термическими показателями данных полимеров можно надеяться на применение их в качестве связующих для термостойких стеклопластиков конструкционного назначения.

Высокие значения физико-механических характеристик стеклопластиков на основе полиамидинов, такие как прочность при статическом изгибе, превосходят прочность стеклопластиков на основе эпоксидных смол [25], полисилоксанов [26] и сравнимы с материалами на основе ароматических полиамидов [27] и полибензимидазолов [28].

Ароматические полиамидины предлагается использовать в качестве интермедиатов для полибензимидазолов, обладающих высокими значениями тепло- и термостойкости [4, 29, 30], получать донорно-акцепторные комплексы [31], применять для медицинских целей [2, 32] и т.д. Очень важно, что синтезированные ароматические полиамидины могут составить конкуренцию известным промышленным полигетероариленам, поскольку обладают целым комплексом важных и полезных свойств, а также превосходят по ряду

термических и физико-механических характеристик.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены свойства ароматических полиамидинов на основе реакции 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бис-амидов. На модельной реакции дифенилдиизоцианата с бензамидом показано, что полимерообразование является одностадийным процессом, и его можно рассматривать как [2+2]-циклоприсоединение, включающее согласованный процесс образования двух новых  $\sigma$ -связей в переходном состоянии, образование полиамидина происходит в результате декарбоксилирования. Благодаря доступности исходных материалов, простоте синтеза, хорошей растворимости появляются возможности получения полимеров и материалов традиционными промышленными способами. Достаточно большой интервал между показателями тепло- и термостойкости полученных полимеров открывает хорошие возможности переработки их в изделия современными промышленными методами. Полученные пленочные материалы и стеклопластики на основе полиамидинов имеют высокие физико-механические показатели, не уступающие промышленным материалам на основе полиамидов и полибензимидазолов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishikawa T.* // Superbases for organic synthesis: Guanidines, amidines, phosphazenes and related organocatalysts. Chichester: Wiley, 2009.
2. *Глушков Р.Г., Модникова Г.А., Львов А.И., Крылова Л.Ю., Пушкина Т.В., Гуськова Т.А., Соловьева Н.П.* // *Pharmaceut. Chem. J.* 2004. Т. 38. № 8. С. 16.
3. *Aly A.A., Brase S., Goma M.A.-M.* // *Arkivoc.* 2018. Pt. VI. P. 85.
4. *Mogonov D.M., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A., Ochirov O.S., Tonevitsky Y.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 10. P. 1937.
5. *Tang R., Ji W., Wang Ch.* // *Polymer.* 2011. V. 52. P. 921.
6. *Mart H., Oertel U., Komber H., Haussler L., Bohme F.* // *Macromolecules.* 2005. V. 35. P. 8051.
7. *Böhme F., Klinger C., Komber H., Häussler L., Jehnichen D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 6. P. 929.
8. *Grundmann C., Kreuzberger A.* // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 38. № 134. P. 425.
9. *Kurita K., Kusayama I., Iwakura Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977. № 9. P. 2163.
10. *Ogato S., Kakimoto M., Imai Y.* // *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1985. V. 6. № 12. P. 835
11. *Burdukovskii V.F., Kholkhoev B.Ch.* // *Polymer Science B.* 2015. V. 57. № 2. P. 61.
12. *Grundmann C., Kreuzberger A.* // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 38. № 134. P. 425.
13. *Tonevitsky Y.V., Mogonov D.M., Sanzhizhapov D.B., Doroshenko Yu.E., Khakhinov V.V., Samsonova V.G., Botoeva S.O.* // *Polymer Science B.* 2000. V. 42. № 5–6. P. 146.
14. *Митченко Ю.И., Краснов Е.П., Долгов А.В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1972. Т. 15. № 5. С. 367.
15. *Могнонов Д.М., Тоневицкий Ю.В., Аюрова О.Ж., Ильина О.В., Корнопольцев В.Н.* // *Вопр. материаловедения.* 2018. Т. 94. № 4. С. 151.
16. *Цейтлин Г.М., Токарев Б.В., Кулагин В.Н.* // *Журн. орган. химии.* 1982. Т. 18. № 5. С. 1075.
17. *Katritzky A.R., Chapman A.J., Millet G.H.* // *J. Chem. Soc.* 1980. № 1. P. 2743.
18. *Konovalova S.A., Avdeenko A.P., Santalova A.A., Palamarchuk G.V., D'yakovenko V.V., Shishkin O.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. № 1. P. 42.
19. *Carrilho R.M., Almeida A.R., Kiss M., Kollar L., Skoda-Foldes R., Dabrowski J.M., Moreno M.J.S.M., Pereira M.M.* // *Eur. J. Organ. Chem.* 2015. V. 2015. № 8. P. 1840.
20. *Cheng N., Yan Q., Liu S., Zhao D.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2014. V. 16. № 20. P. 4265.
21. *Kozlov A.S., Petrov A.K., Mogonov D.M., Burdukovskii V.F., Kholkhoev B.Ch., Ochirov B.D.* // *Polymer Science A.* 2013. V. 55. № 4. P. 285.
22. *Mogonov D.M., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A., Ochirov O.S., Tonevitsky Y.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 10. P. 1937.
23. *Toktonov A.V., Mogonov D.M., Mazurevskaya Zh.P., Botoeva S.O.* // *Polymer Science A.* 2006. V. 48. № 1. P. 1.
24. *Могнонов Д.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2002.
25. *Клебанов М.С.* // *Пласт. массы.* 2020. № 3–4. С. 60.
26. *Михайлин Ю.А.* // *Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии,* 2013.
27. *Виноградова С.В., Васнев В.А.* // *Поликонденсационные процессы и полимеры.* М.: Наука, 2000.
28. *Mogonov D.M., Ayurova O.Z., Il'ina O.V., Khakhinov V.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. № 10. P. 1903.
29. *Тоневицкий Ю.В., Могнонов Д.М., Санжизжапов Д.Б., Мазуревская Ж.П., Токтонов А.В.* // *Russ. Chem. Bull.* 1999. № 3. С. 626.
30. *Михайлин Ю.А.* *Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.* СПб.: Профессия, 2006.
31. *Savitsky A.O., Tekovtsev A.V., Lukoshkin V.N., Bohme F.* // *Phys. Solid State.* 2008. V. 50. № 10. P. 1895.
32. *Sharavaran K., Komber H., Fischer D., Bohme F.* // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 2127.