

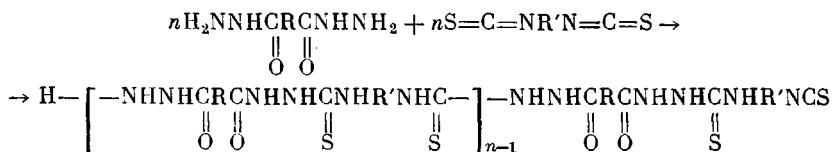
УДК 541.64:678.675

ПОЛИ-1-АЦИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДЫ

*М. И. Штильман, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников,
М. С. Устинова*

Известно, что 1-ацил-4-замещенные тиосемикарбазиды могут быть получены рядом способов: взаимодействием диарилтиомочевин и гидразидов кислот [1], 4-замещенного тиосемикарбазида и ангидридов или хлорангидридов кислот [2, 3], изотиоцианатов и гидразидов карбоновых кислот [4, 5]. Последний способ привлекает своей простотой, мягкими температурными условиями реакции, исключающими возможность протекания побочных процессов.

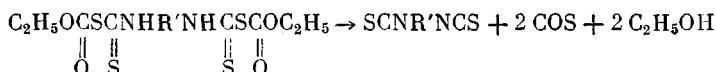
Для получения полимерных производных ацилтиосемикарбазида мы использовали взаимодействие дигидразидов дикарбоновых кислот и диизотиоцианатов:



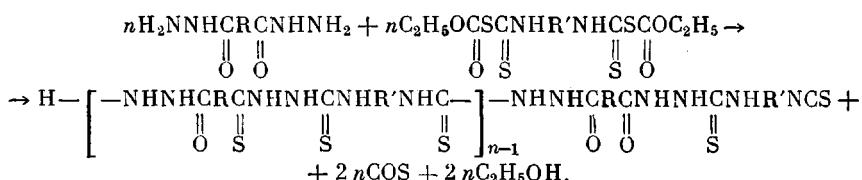
Полученные вещества, очевидно, можно классифицировать как поли-1-ацилтиосемикарбазиды: $\text{---C}(\text{NHNHCN})\text{---}$.

При этом в качестве исходных веществ использовались дигидразиды дикарбоновых кислот от щавелевой до себациновой и гексаметилен- и этилендиизотиоцианаты.

Для упрощения процесса была исследована возможность введения в реакцию с дигидразидом диформильного производного соответствующей дитиокарбаминовой кислоты, которое в условиях синтеза разлагается с выделением дизотиоцианата, сероокиси углерода и этанола:



Суммарная схема процесса в данном случае:



Эта реакция представляет интерес ввиду большей доступности этилформильных производных (которые являются промежуточными продуктами синтеза дизотиоцианатов), легкости их очистки и устойчивости при хранении.

В табл. 1 приведены основные свойства полученных поли-1-ацилтиосемикарбазидов.

Таблица 1

Свойства полимеров состава —[—NHNCRCNHNHCNHR'NHC—]_n

Полимер, №	R	Выход, %	Т. пл., °C	Т. текучести, °C	Т. каплепадения, °C	Содержание азота, %		Мол. вес
						найдено	вычислено	
$R' = -(CH_2)_2 -$								
1	—	94,2	170—180	158	—	31,55; 31,63	32,03	—
2	—(CH ₂)—	91,3	150—153	147	—	30,01; 29,81	30,42	1410
3	—(CH ₂) ₂ —	92,1	94—112	109	—	28,14; 28,25	28,95	1720
4	—(CH ₂) ₃ —	95,3	113—143	117	—	26,95; 26,89	29,62	1970
5	—(CH ₂) ₄ —	96,0	120—151	115	—	26,03; 25,91	26,51	3320
6	—(CH ₂) ₅ —	94,7	110—150	110	—	24,73; 24,88	25,30	2410
7	—(CH ₂) ₇ —	95,1	140—151	118	—	22,94; 22,81	23,34	3270
8	—(CH ₂) ₈ —	95,9	140—157	136	—	C 44,67; 44,72 H 7,26; 7,05 21,35; 21,35	C 44,92 H 6,96 22,45	3150
$R' = -(CH_2)_6 -$								
9	—	87,2	114—116	83	—	25,60; 25,69	26,41	2050
10	—(CH ₂)—	75,3	83—86	67	—	24,07; 24,21	25,30	2180
11	—(CH ₂) ₂ —	72,1	69—72	62	—	23,31; 23,43	24,28	1920
12	—(CH ₂) ₃ —	89,3	80—82	76	—	22,25; 22,37	23,34	1450
13	—(CH ₂) ₄ —	81,5	60—63	—	—	21,57; 21,50	22,46	3980
14	—(CH ₂) ₅ —	91,2	—	—	35—47	21,91; 21,83	21,77	3710
15	—(CH ₂) ₇ —	92,3	—	—	30—38	19,34; 19,51	20,19	2610
16	—(CH ₂) ₈ —	74,2	—	—	40—45	18,61; 18,55	19,52	2730

Реакцию проводили в диметилформамиде при 100°. Производные гексаметилендитиоцианата были получены непосредственным взаимодействием изотиоцианата и дигидразидов; поли-1-ацилэтилентиосемикарбазиды образовывались после взаимодействия дигидразидов с формальдегидным производным этилен-бис-дитиокарбаминовой кислоты.

Полученные поли-1-ацилтиосемикарбазиды после выделения и очистки представляли собой белые или слегка желтоватые порошки, а начиная с производных гексаметилендитиоцианата и пимелиновой кислоты — вязкие массы.

Их строение было подтверждено элементарным анализом. На спектрах поглощения в ИК-области были отмечены области поглощения тионной (1450—1460 cm^{-1}), амидной (1530, 1640 cm^{-1}), концевых аминной (1600 cm^{-1}) и изотиоцианатной (2340 cm^{-1}) групп.

Относительно низким молекулярным весом полимеров, определенным по концевой гидразидной группе, обусловлено некоторое отклонение данных элементарного анализа от расчетных и наличие в ИК-спектрах областей поглощения концевых групп. Низкий молекулярный вес, очевидно, можно объяснить малой реакционной способностью исходных веществ — дигидразидов и дизотиоцианатов.

Известно, что серусодержащие соединения образуют водородную связь, значительно более слабую, чем их кислородсодержащие аналоги. Поэтому

можно было ожидать, что поли-1-ацилтиосемикарбазиды будут иметь ослабленное межмолекулярное взаимодействие по сравнению с синтезированными ранее поли-1-ацилсемикарбазидами [6]. И действительно, поли-1-ацилсемикарбазиды растворялись в диметилформамиде, в то время как соответствующие кислородпроизводные алифатического ряда были растворимы только в концентрированных кислотах и фенолах. Температурные характеристики серусодержащих полимеров лежали в более низких

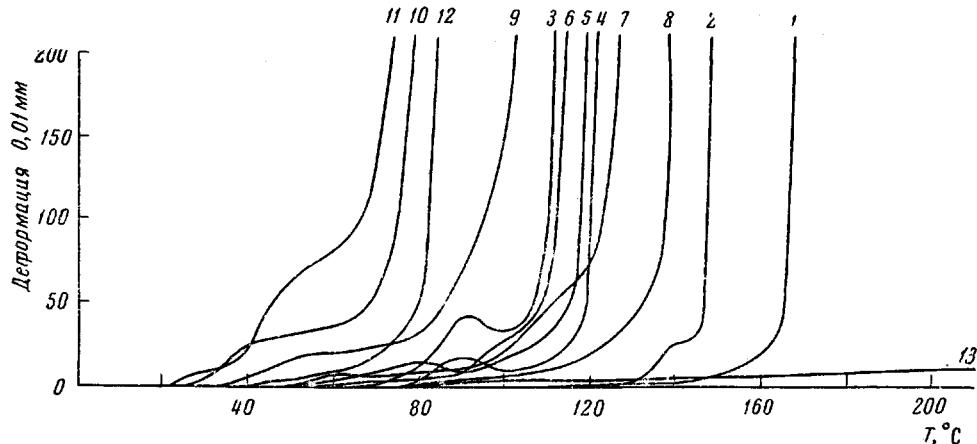


Рис. 1. Термомеханические кривые поли-1-ацилтиосемикарбазидов (обозначения см. табл. 1); 13 — поли-1,2-этилен-1,3,4-триазол-5-тион

областях температур. Так, температура плавления была на 100—150°, а температура текучести на 120—130° ниже соответствующих температурных переходов поли-1-ацилсемикарбазидов (рис. 1). Поли-1-ацилтиосемикарбазиды плавятся без разложения; у них также не наблюдается периодической зависимости температуры плавления от числа атомов углерода в алифатических участках цепи, хотя при этом у полигексаметилен-1-ацилтиосемикарбазидов может быть замечена общая тенденция понижения области температуры плавления с увеличением числа атомов углерода в цепи.

Нужно отметить, что полиэтилен-1-ацилтиосемикарбазиды плавились выше, чем соответствующие производные гексаметилендиизотиоцианата, что, очевидно, объясняется более частым расположением по длине полимерной цепи полярных групп, определяющих межмолекулярное взаимодействие. Интересно, что производные этилендиизотиоцианата плавились выше даже в случае одинакового содержания в цепи углеводородных остатков:

- [—NHNHCO (CH₂)₄CONHNHCSNH (CH₂)₂NHCS—]_n— 120—151°
- [—NHNHCO (CONHNHCSNH (CH₂)₆NHCS—]_n— 114—116°
- [—NHNHCO (CH₂)₃CONHNHCSNH (CH₂)₂NHCS—]_n— 110—150°
- [—NHNHCOCH₂CONHNHCSNH (CH₂)₆NHCS—]_n— 83—86°
- [—NHNHCO (CH₂)₇CONHNHCSNH (CH₂)₂NHCS—]_n— 140—151°
- [—NHNHCO (CH₂)₃CONHNHCSNH (CH₂)₆NHCS—]_n— 80—82°

Такое различие в свойствах у этих полимерных изомеров может быть объяснено большей упорядоченностью производных этилендиизотиоцианата (рис. 2).

На рис. 3 представлена зависимость температуры текучести в ряду полиэтилен-1-ацилтиосемикарбазидов от числа атомов углерода в углеводородном радикале исходного дигидразида. Как видно, уменьшение числа атомов углерода (от производного себациновой кислоты до производного

янтарной кислоты) приводит к понижению температуры текучести, что, очевидно, определяется большей возможностью контакта полярных групп, определяющих межмолекулярное взаимодействие, при более гибкой полимерной цепи. Однако при дальнейшем уменьшении числа атомов углерода начинает сказываться возрастающая жесткость цепи, и температура текучести повышается.

Сильнополярный характер поли-1-ацилтиосемикарбазидов определяет их растворимость. Они совершенно не растворяются в гептане, хлорбензоле, бензоле, хлороформе, ацетоне, частично растворяются в воде. Производные азелайновой кислоты растворимы в горячем этаноле. Подходящими растворителями для всего ряда полимеров являются диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид. Большинство поли-1-ацилтиосемикарбазидов растворимо в концентрированной серной кислоте (табл. 2).

Полиэтилен - 1-ацилтиосемикарбазиды в значительной мере растворимы в воде. При этом растворимость в воде улучшается с уменьшением количества атомов углерода и увеличением содержания 1-ацилтиосемикарбазидных групп в цепи поли-

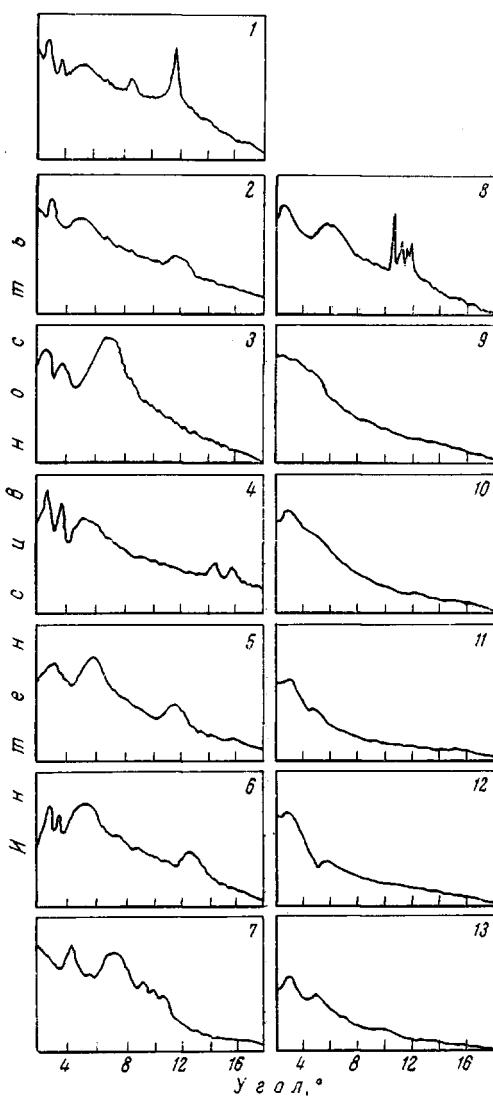


Рис. 2

Рис. 2. Рентгенограммы поли-1-ацилтиосемикарбазидов (обозначения см. табл. 1).

Рис. 3. Зависимость температуры текучести полиэтилен-1-ацилтиосемикарбазидов от числа атомов углерода (n) в углеродном радикале исходного дигидразида

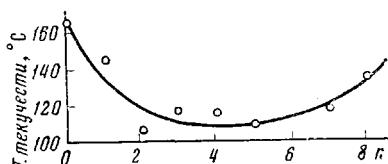


Рис. 3

мера (рис. 4). Однако производные щавелевой кислоты растворяются в воде очень плохо, что, очевидно, определяется возросшей жесткостью цепи и усилением межмолекулярного взаимодействия с появлением в цепи

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{—NH—C—C—NH—} \end{array}$$

оксамидных групп —NH—C(=O)—C(=O)—NH—. Содержание водорастворимой фракции определяли по количеству растворенной и нерастворенной части после экстракции полимера при комнатной температуре в течение суток.

Так же, как поли-1-ацилсемикарбазиды, их тиопроизводные обнаруживают сложную зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис. 5). Нелинейная зависимость приведенной вязкости от концентрации неоднократно отмечалась раньше для полимеров, содержащих амидную группу [7—9]. Однако в случае полiamидов и полимочевин эта зависимость имеет более простой характер. Подобный характер зависимости приведенной вязкости от концентрации мы наблюдали ранее для поли-1-ацилсемикарбазидов [6]. Очевидно, это явление объясняется сложным характером меж- и внутримолекулярного взаимодействия сложных полимерных систем, проходящего при активном участии сильнополярного растворителя.

При изучении свойств полученных поли-1-ацилтиосемикар-

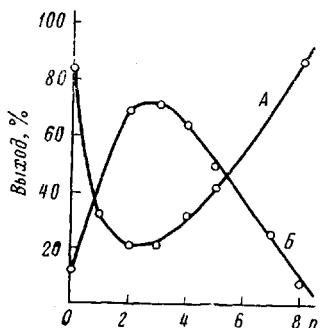


Рис. 4

Рис. 4. Количество водорастворимой (B) и водонерастворимой (A) фракций в полиэтилен-1-ацилтиосемикарбазидах в зависимости от числа атомов углерода (n) в углеводородном радикале исходного дигидразида

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора поли-1-ацилтиосемикарбазидов в диметилформамиде (обозначения см. табл. 1)

базидов было установлено, что они легко подвергаются поликонденсации при нагревании в течение нескольких часов при 200° в вакууме. Подробнее свойства получающихся поли-1,3,4-триазол-5-тионов были изучены на примере производного янтарной кислоты и этилендиизотиоцианата:

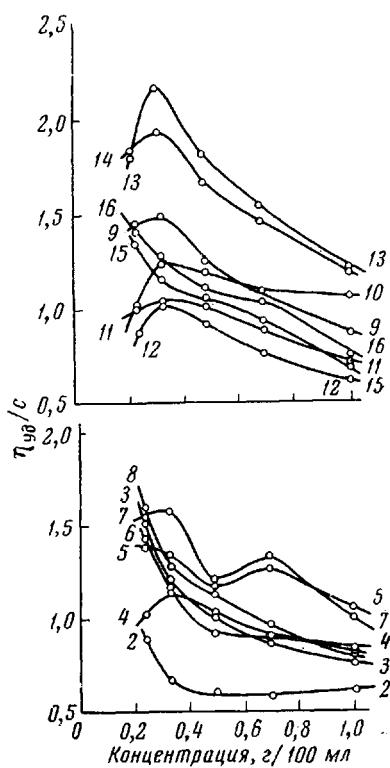
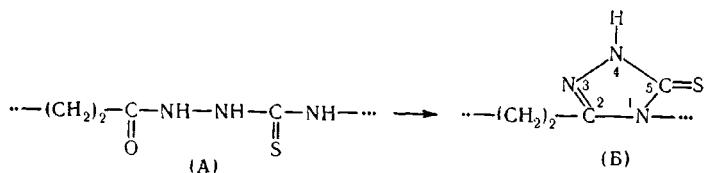


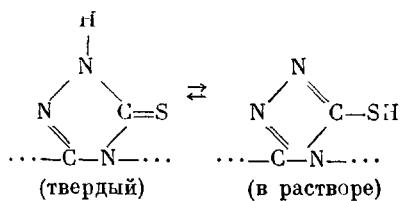
Рис. 5.



На протекание этой реакции указывает резкое изменение элементарного состава полимера (табл. 3).

Полученный таким образом полимер обладает специфической растворимостью — он растворим только в щелочах и не растворяется в концентрированных кислотах, диметилформамиде, диметилацетамиде, диметил-

сульфоксида. Это, очевидно, объясняется процессом энолизации при растворении, известном для низкомолекулярных 1,2-замещенных 1,3,4-триазол-4-тионов [10]:



Строение продукта полициклизации также подтверждается ИК-спектрами, на которых различимы области поглощения 1,3,4-триазольного кольца.

Таблица 2
Растворимость * поли-1-ацилтиосемикарбазидов в диметилформамиде и конц. H_2SO_4

Растворитель	Полимер, №**														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Диметилформамид	x	p	p	p	p	тр	p	p	тр	тр	тр	тр	p	p	p
Конц. H_2SO_4	x	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	n	p	p

* x — при комнатной температуре, г — при температуре кипения, р — растворим, н — не растворим, тр — трудно растворим.

** Обозначения см. табл. 1.

Таблица 3
Свойства поли-1,2-этапен-1,3,4-триазол-5-тиона (Б) и соответствующего ему поли-1-ацилтиосемикарбазида (А)

Полимер	Элементарный анализ, %						Т. текучести, °C	
	найдено			вычислено				
	C	H	N	C	H	N		
A	34,03 33,72	5,60 5,50	28,14 28,25	33,10	4,83	28,95	109	
B	38,63 33,31	4,81 4,62	32,50 32,56	37,78	3,94	33,03	Не размягчается до 320°	

ца [11]: 1250, 1180, 1082 и 987 cm^{-1} . В спектрах, снятых в твердом растворе в КBr, действительно отсутствует полоса, характерная для SH ($2500-2600 \text{ cm}^{-1}$).

Наличие в полученных поли-1-ацилтиосемикарбазидах тиоамидной группы $-\text{NH}-\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{C}-$ определило их склонность к комплексообразованию с

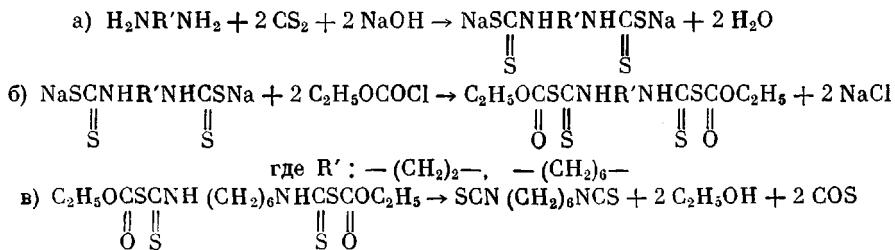
рядом металлов. Так, при смешении водных растворов солей Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} и водного раствора полимера состава

$-\left[\begin{array}{c} \text{NHNHC}(\text{CH}_2)_2\text{CNHNHCNI}(\text{CH}_2)_2\text{NHC} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array}\right]_n-$ выпадают окрашенные осадки.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Дигидразиды дикарбоновых кислот были получены взаимодействием гидразингидрата с эфирами дикарбоновых кислот в спиртовой среде. Их константы, приведенные в нашей предыдущей работе [6], соответствовали литературным данным.

Гексаметиленизотиоцианат и диформэтильное производное этилен-бис-дитиокарбаминовой кислоты были получены по следующей схеме:



Гексаметилен-бис-дитиокарбамат натрия. В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, холодильником и капельной воронкой, было введено 43,7 г гексаметилендиамина, 60 г 50%-ного NaOH, 7,0 г воды и 75 г этилового спирта. Компоненты перемешивали при охлаждении до 0°. Затем через капельную воронку добавляли 60,4 г сероуглерода. После введения всего количества реакционную массу выдерживали 40 мин. при комнатной температуре, а затем 1 час при 50°. Полученный осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали. Выход 119,8 г (95% от теоретич.), т. пл. 116—120°. Найдено, %: N 8,65; 8,74. $C_8H_{14}N_2S_2Na_2$. Вычислено, %: N 8,85.

Этил-б-ис-дитиокарбамат натрия [13]. К раствору 14,9 г этилендиамина в 77,6 мл этилового спирта добавляли при перемешивании 40,0 г 50%-ного NaOH. Затем под поверхность реакционной массы при перемешивании по каплям в течение 0,5 часа вводили 37,8 г сероуглерода; температуру реакционной массы поддерживали не выше 20°. После окончания введения реагентов перемешивание продолжали в течение 1,5—2 час. При этом из раствора, окрашенного в красный цвет, начинали выпадать кристаллы, и реакционная смесь переходила в бело-розовую пасту. Реакционную смесь нагревали до 60—62° до полного растворения осадка и вновь позволяли ему выкристаллизоваться при охлаждении раствора. Полученную соль отфильтровывали и промывали спиртом; выход 57,3 г (89,8% от теоретич.), т. пл. 70°. После двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 78° (по литературным данным т. пл. 76—80° [12]). Суммарный выход после присоединения некоторого количества, выделенного после удаления растворителя из маточника, 47,02 г (73,9% от теоретич.).

Диформатильное производное гексаметилен-бис-дитиокарбаминовой кислоты. Раствор 25 г динатрийгексаметилен-бис-дитиокарбамата в 100 мл воды охлаждали льдом и к нему медленно, в течение 2 час. при перемешивании, добавляли 17,3 г этилхлорформиата. Перемешивание продолжали 2 часа. Вязкую массу, которая при этом образуется, промывали водой и небольшим количеством спирта и перекристаллизовывали из последнего; выход 19,0 г (60,6% от теоретич.), т. пл. 76—78°. Найдено, %: N 6,70; 6,68. $C_{14}H_{27}N_2O_2S_4$. Вычислено, %: N 6,79.

Диформатильное производное этилен-бис-дитиокарбаминовой кислоты было получено по аналогичной методике; выход 48,3% от теоретич. т. пл. 87–88° (по литературным данным т. пл. 85,5° [15]).

Гексаметилендиизоцианат. Кристаллический диформатилгексаметилен-бис-дитиокарбамат нагревали в вакууме в атмосфере инертного газа при 110—120°; при этом происходит интенсивное выделение сероокиси углерода и этанола. Оставшийся светло-желтый гексаметилендиизоцианат перегонялся при 183—186°/6 мм (183—184°/6 мм [14], 182,4°/3—5 мм [15]).

Получение полимеров. Эквимолярные количества дигидразида и гексаметилендиэтиоцианата или диформалиден-бис-дитиокарбамата нагревали в диметилформамиде при 100° в течение 3 час. Концентрация раствора составляла 10%. Полимер выделяли переосаждением бензolem и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Беседа. Исследование полимеров. ИК-спектры были сняты с твердых растворов веществ в КBr на спектрофотометре UR-10.

Рентгенограммы были получены с порошкообразных образцов на приборе для рентгеноструктурного анализа с ионной регистрацией УРС-12И.

Вязкость разбавленных растворов была исследована в вискозиметре на разбавление с висящим уровнем. Температуры плавления определены в запаянных капиллярах, термомеханические кривые получены на приборе Журкова при периодической нагрузке 250 Г/см^2 .

Выводы

Впервые синтезирован ряд поли-1-ацилтиосемикарбазидов на основе гексаметилен- и этилендиизотиоцианатов и дигидразидов дикарбоновых кислот от щавелевой до себациновой и исследованы их основные свойства.

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

Поступила в редакцию
14 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Runthy, F. Collino, Bull. Chim. Farm., **100**, 837, 1961; Chem. Abstrs, **57**, 7137, 1962.
2. J. D. Kendall, G. F. Duffin, H. R. J. Waddington, Англ. пат. 766380, 1957; Chem. Abstrs, **51**, 161621, 1957.
3. C. Ainsworth, R. Jones, J. Amer. Chem. Soc., **47**, 621, 1955.
4. V. S. Misra, R. S. Varma, J. Indian Chem. Soc., **40**, 799, 1963; Chem. Abstrs, **59**, 2763, 1963.
5. M. H. Shah, U. M. Patky, M. J. Mhasalkar, J. Sci. and Industr. Res., **C21**, 76, 1962.
6. М. И. Штильман, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., **A10**, 283, 1968.
7. W. H. Dawyodoff, Bestimmung Molekulargewicht von Polyamiden, Verlagtechnik, 1954.
8. М. Л. Кербер, Диссертация, 1963.
9. Н. И. Скрипченко, Диссертация, 1964.
10. И. Я. Постовский, Н. Н. Верещагина, Ж. общ. химии, **26**, 2583, 1956.
11. E. Lieher, C. N. R. Rao, T. S. Cheto, H. Rubinstein, Canad. J. Chem., **36**, 1441, 1958.
12. А. Я. Якубович, В. А. Климова, Ж. общ. химии, **9**, 1777, 1939.
13. E. Bobodi, E. Kremky, Польск. пат. 47305; Chem. Abstrs, **61**, 4231, 1964.
14. H. L. Klöpping, G. I. M. van der Kerk, Rec. trav. chim., **70**, 949, 1951.
15. I. Iwakura, I. Ishizuka, I. Wada, Chem. High Polymers, **4**, 223, 1956; Chem. Abstrs, **50**, 24990, 1956.

POLY-1-ACYLTHIOSEMICARBAZIDES

M. M. Shtil'man, O. Ya. Fedotova, H. S. Kolesnikov, M. S. Ustinova

Summary

Series of poly-1-acylthiosemicarbazides based on hexamethylene- and ethylenediisocyanates and dihydrazides of dicarboxylic acids from oxalic to sebacis have been synthesized. Their behavior (solubility, heat resistance, structure) has been studied. At heating poly-1-acylthiosemicarbazides are converted into poly-1,2-substituted 1,3,4-triazol-5-thiones.
