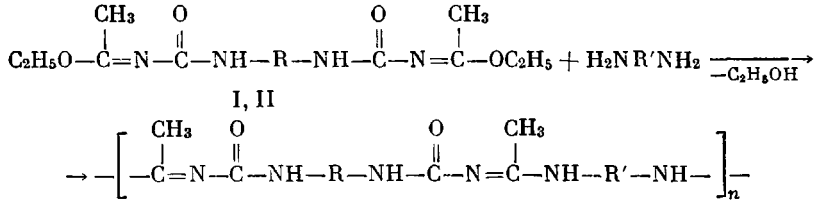
УДК 541.64:543.953

ПОЛИКАРБАМИДОАМИДИНЫ, ПОЛИКАРБАМИДОАМИДРАЗОНЫ И ПОЛИ-С-АМИНОТРИАЗОЛЫ

Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Е. С. Смирнова

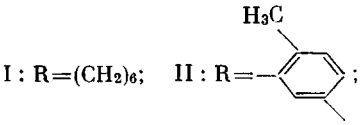
Данная работа посвящена синтезу не описанных ранее полимеров на основе дикарбамидоиминоэфиров и соединений, содержащих аминные и гидразинные группы.

Поликонденсацию 1,6-*бис*-(N-карбамидоацетиминоэфиро)гексана (I) с бутилендиамином и 2,4-*бис*-(N-карбамидоацетиминоэфиро)толлила (II) с гексаметилендиамином осуществляли при 60—80° в бензоле при эквимольном соотношении компонентов. В результате реакции были синтезированы поликарбамидоамидины

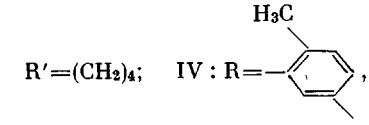


I, II

III, IV



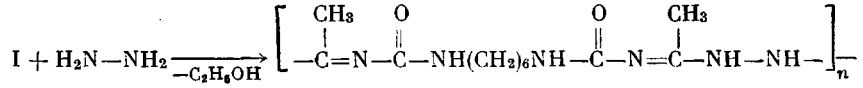
I: R=$(CH_2)_6$; II: R=—; III: R = $(CH_2)_6$,



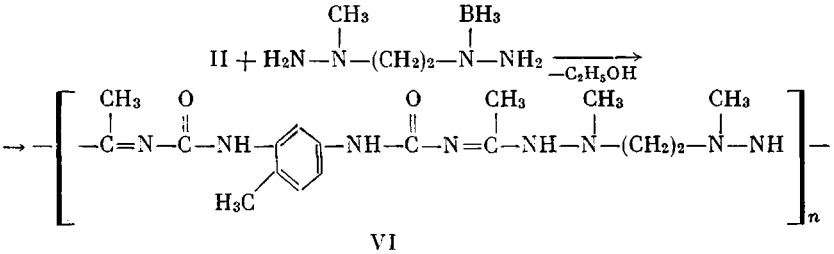
R′=$(CH_2)_4$; IV: R=—, R′=$(CH_2)_6$.

В реакциях с гидразином и его производными карбамидоиминоэфиры образуют поликарбамидоамидразоны, причем нуклеофильная атака гидразина на дикарбамидоиминоэфир определяется характером заместителей у атомов азота гидразина.

Так, взаимодействием I с гидразином синтезирован поликарбамидоамидразон



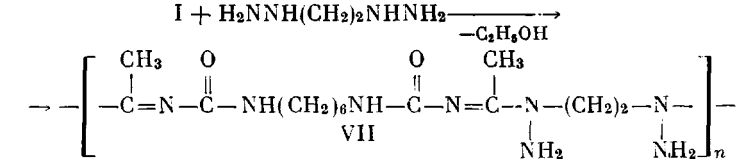
С N′,N″-диметилэтилендигидразином II реагирует с образованием поликарбамидоамидразона, содержащего NH-группы в цепи.



VI

В этилендигидразине более реакционноспособными являются замещенные атомы азота, поэтому в результате реакции этилендигидразина с I образуется поликарбамидоамидразон, имеющий в обрамлении основной це-

пи свободные аминные группы

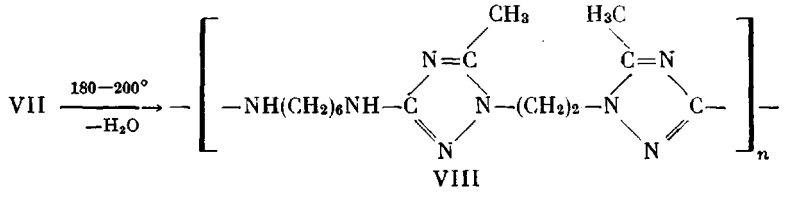


Поликарбамидоамидины и поликарбамидоамидразоны представляют собой порошки, бесцветные или слегка окрашенные в желтый цвет.

Образующиеся полимеры в процессе поликонденсации выпадают в осадок, что, по-видимому, является причиной прекращения роста цепи макромолекулы и образования полимеров со сравнительно невысокой вязкостью ($\eta_{пр}$=0,8—0,14 *дл/л*).

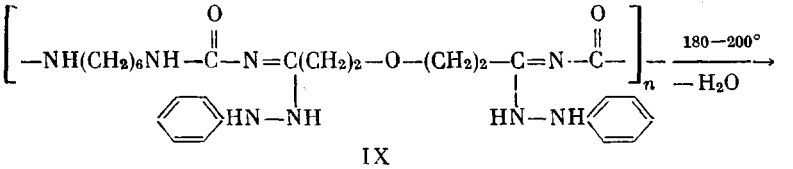
Ранее было показано, что моно- и бискарбамидоамидразоны, обладающие подвижным атомом водорода при азоте гидразинной группы, способны при нагревании выше температуры плавления подвергаться циклизации с образованием моно- и бис-С-аминотриазолов [1]. Эта реакция была использована для получения на основе некоторых из синтезированных поликарбамидоамидразонов полимеров, содержащих триазольные фрагменты.

Так, термическим воздействием в вакууме на поликарбамидоамидразон VII удалось получить поли-С-аминотриазол

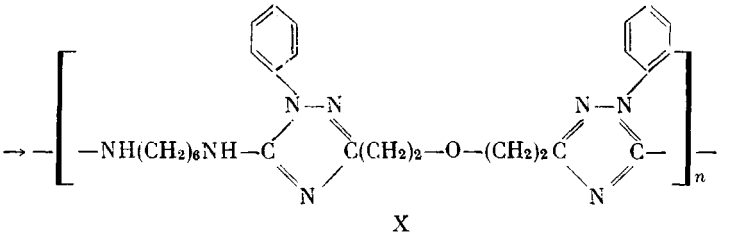


VIII

Аналогичные превращения осуществляются и в случае нагревания в вакууме описанного в работе [2] поликарбамидоамидразона



IX



X

Термогравиметрические исследования показали, что наличие триазольных колец повышает термостойкость полимера с 200 до 330°.

Поли-С-аминотриазолы представляют собой порошки светло-желтого цвета, растворимые в *м*-крезоле, при нагревании — ДМФ и нерастворимые в углеводородах и воде. $\eta_{пр}$ продуктов находится в пределах 0,22—0,35 *дл/г*.

Состав и строение всех полученных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектров.

В ИК-спектрах поликарбамидоамидинов III, IV и поликарбамидоамидразонов V—VII отсутствуют полосы поглощения 1050 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям С—О—С-групп, что свидетельствует о протека-

нии реакции по алкоксильным группам. Кроме того, в ИК-спектрах поликарбамидоамидинов и поликарбамидоамидразонов имеются полосы поглощения 1700—1680 $см^{-1}$ (валентные колебания C=O-групп) 3100—3300 и 1580—1560 $см^{-1}$ (валентные и деформационные колебания NH-групп, соответственно).

Для поликарбамидоамидразона VII имеются пики при 3350 и 3445 $см^{-1}$, характеризующие валентные колебания NH_2-группы.

Для ИК-спектров поли-С-аминотриазолов VIII и X характерно отсутствие полос поглощения в области 1708—1740 $см^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям C—O-групп; на спектрах этих полимеров имеются максимумы 3350 и 1580 $см^{-1}$, соответствующие валентным и деформационным колебаниям N—H-группы, а также поглощение в области 1620 $см^{-1}$, характерное для связи C—N.

Исходные вещества. Дикарбамидоиминоэфиры синтезированы по описанной ранее методике [3]. Амины и гидразины перед вводом в реакцию подвергали тщательной сушке КОН и двукратной перегонке.

Поликарбамидоамидины III—IV. В колбе с мешалкой и обратным холодильником при перемешивании и нагревании до температуры кипения растворяли 0,1 моля дикарбамидоиминоэфира в 100 *мл* бензола. Затем вводили в раствор диамины в количестве 0,1 моля. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали абсолютным этанолом и сушили при 100°/2 *тор* на ротационной сушилке в течение 4 час. III – выход 81%, т. размягч. 162°; IV – выход 80%, т. размягч. 128°.

Поликарбамидоамидразоны (V—VII). К 0,1 моля дикарбамидоиминоэфира в 100 *мл* бензола при нагревании и перемешивании вносили 0,1 моля гидразина. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали абсолютным этанолом и сушили при 100°/2 *тор* на ротационной сушилке. V – выход 81%, т. размягч. 170°; VI – выход 79%, т. размягч. 196°; VII – выход 89%, т. размягч. 182°.

Поли-С-аминотриазолы (VII, X). 0,1 моля поликарбамидоамидразона помещали в стеклянный сосуд с отводом и нагревали при остаточном давлении 5 *тор* и постепенном подъеме температуры до 180—200° в течение 2 час.; полученный продукт промывали абсолютным этанолом и сушили при 100° в вакууме. VIII – выход 75%, т. размягч. 230°; X – выход 72%, т. размягч. 190°.

ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали на спектрометре UR-10 с призмами из KBr и NaCl. Образцы готовили в виде спрессованных таблеток с бромистым калием.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе при скорости нагревания 5 *град/мин* в атмосфере воздуха. $\eta_{пр}$ 0,5%-ных растворов полимеров в ДМФ определили при 20°; температуры размягчения определяли по термомеханическим кривым, снятым на приборе типа весов Каргина.

Поступила в редакцию
30 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Е. С. Смирнова,* Химия гетероциклич. соед., *9*, 526, 1974.
2. *Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Е. С. Смирнова,* Высокомолек. соед., *A17*, 512, 1975.
3. *Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Е. С. Смирнова, А. А. Симонова, В. П. Козюков,* Ж. общ. химии, *42*, 2222, 1972.