

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 1, с. 5–15

СИНТЕЗ,  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ ПОЛИАМИДИНОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ БИСИМИДОИЛХЛОРИДОВ В РАСТВОРЕ<sup>1</sup>

© 2006 г. А. В. Токтонов, Д. М. Могнонов, Ж. П. Мазуревская, С. О. Ботоева

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук  
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Поступила в редакцию 28.02.2005 г.

Принята в печать 18.07.2005 г.

Поликонденсацией ароматических диаминов с бисимидаилхлоридами в среде полярных органических растворителей в присутствии различных катализаторов (триэтиламин, трибутиламин и N-окись пиридинина) синтезированы новые амидиносодержащие полимеры. Определены оптимальные условия проведения реакции: температура, продолжительность синтеза, концентрация мономеров и катализатора, порядок их введения в реакцию. Строение синтезированных полиамидинов подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Обнаружено, что термообработка полученных полимеров до 250°C в вакууме приводит к увеличению их ММ.

#### ВВЕДЕНИЕ

Последние два десятилетия отмечены возрастающим интересом к ароматическим амидинам. Низкомолекулярные замещенные и незамещенные амидины, в том числе диамидины общей формулы  $[H_2N-C(=NH)-Ar-]_2R$ , находят широкое применение в медицине (противопротозойные, противотуберкулезные средства и ингибиторы различных ферментов), в создании устойчивых к УФ-излучению пластиков (УФ-стабилизаторы), в синтезе биологически активных имидазолинов и имидазолов, а также в органическом (промежуточные соединения при получении различных гетероциклических соединений) и металлоорганическом (хелатирующие агенты) синтезе [1–8]. Основные методы, применяющиеся при получении низкомолекулярных амидинов, основаны на реакции аминов с карбоновыми кислотами, амидаами, кетениминами, имидоэфирами, нитрилами,

ортогоэфирями и имидоилхлоридами в присутствии таких конденсирующих агентов, как  $POCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $P_2O_5$ , полигликольфосфат или различных катализаторов, например,  $AcOH$ ,  $Cu_2O$ ,  $AlCl_3$ ,  $SmI_2$ . Только немногие из перечисленных способов используются в синтезе соответствующих полимеров [9–14]. При этом существенно менее известными являются высокомолекулярные ароматические соединения с повторяющимися амидиновыми фрагментами  $\sim NH-C(R)=N\sim$ .

Одним из альтернативных путей синтеза полииамидинов указанного строения является поликонденсация ароматических бисимидаилхлоридов общей формулы  $R_1[C(X)=NAr_2]_2$ , где  $X = Hal$ , с диаминами. Интересно, что впервые  $N,N'$ -замещенные амидины были синтезированы именно реакцией  $N$ -фенилбензимидоилхлорида ( $PhC(Cl)=NPh$ ) с ароматическими аминами еще в 1858 г. [15]. Реакции ароматических полифункциональных аналогов с аминами продолжают оставаться почти неисследованными.

Цель настоящей работы – изучение реакции ранее не известных бисимидаилхлоридов с ароматическими диаминами в растворе в присутствии катализаторов, а также свойств полученных полимеров.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках проекта Федеральной целевой программы “Интеграция” (Государственный контракт 109 по направлению 1.5/2001 г.) и при финансовой поддержке Правительства Республики Бурятия (грант по направлению “Новые мономеры и химические продукты”, 2002 г.).

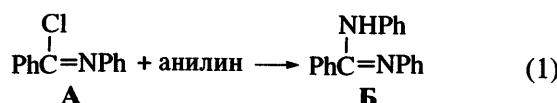
E-mail: talkalek@mail.ru (Токтонов Алексей Валерьевич).

**Таблица 1.** Синтез амидинов реакцией (бис)имилоилхлорида с (ди)амином в МП

Исходные вещества		Катализатор	Время синтеза, ч	Выход, %	Элементный анализ (бис)амидина, % (найдено/вычислено)			$T_{пл}$ , °C
(ди)амин	(бис)имидаилхлорид				C	H	N	
Анилин	N-фенилбензимидаилхлорид	N-окись пиридина	1	69	83.72/83.79	5.91/5.92	10.11/10.29	144–145 143.5–144.5 [18]
Анилин Ia	IIa	Et <sub>3</sub> N	3	54	80.86/81.70	5.44/5.41	9.97/10.03	190–193
	N-фенилбензимидаилхлорид	N-окись пиридина	1.5	82	80.81/81.70	5.41/5.41	10.00/10.03	183
Ib	IIb	Et <sub>3</sub> N	3	49	80.76/81.70	5.48/5.41	9.89/10.03	94
	N-фенилбензимидаилхлорид	Et <sub>3</sub> N	3	70	84.21/84.14	5.87/5.79	10.14/10.06	150
Анилин	IIb	Et <sub>3</sub> N	3	70	82.58/84.14	5.36/5.79	9.74/10.06	110

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [16], что N-окись пиридина значительно ускоряет реакции хлорангидридов карбоновых кислот с аминами в среде бензола, не влияя на выход конечных продуктов. По аналогии с этим нами было показано, что использование в качестве катализатора N-окиси пиридина в реакции N-фенилбензимидоилхлорида (А) с анилином в среде диполярного аprotонного растворителя N-метилпирролидона-2 (МП), осуществленной ранее [17] в присутствии пиридина в среде ДМФА, позволяет значительно сократить продолжительность реакции (с 3 до 1 ч) без существенного снижения выхода конечного продукта – N,N'-дифенилбензамидина (Б):



При добавлении бесцветной N-окиси пиридина к соединению А в МП происходит резкое изменение окраски полученного раствора. Предположительно, это связано с образованием промежуточного комплекса с переносом заряда



Представлялось целесообразным распространить данную реакцию на получение ранее не описанных бисамидинов, синтезированных нами по реакции 4,4'-бис-(N-фениленбензимидоилхлорид)оксида, 4,4'-бис-(N-фениленбензимидоилхлорид)метана с анилином в среде МП в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ , как менее токсичного и более сильного акцептора  $\text{HCl}$ , чем пиридин. Эти молельные соединения

были также синтезированы реакцией диаминов, таких как 4,4'-диаминодифенилоксид (ДАДФО) и 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ), с соединением А в среде МП в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  и N-окиси пиридина. Условия получения и свойства модельных соединений представлены в табл. 1.

Исследование синтеза полиамидинов на основе ароматических бисимиодиилхлоридов проводили на примере поликонденсации 4,4'-бис-(N-фениленбензимидоилхлорид)оксида (IIa) с ДАДФО (Ia) в присутствии катализатора  $\text{Et}_3\text{N}$  в среде МП:

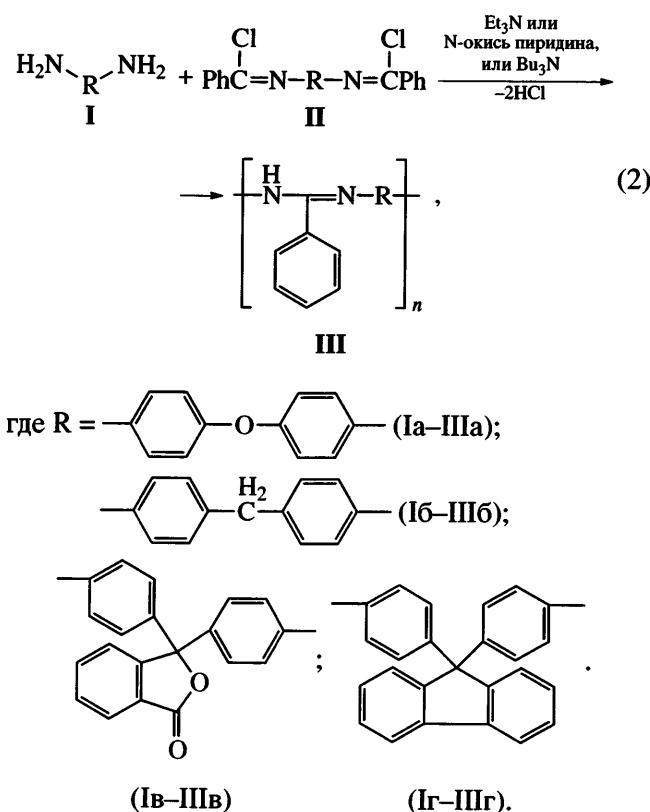


Таблица 2. Влияние порядка загрузки мономеров в синтезе полиамидина Ша в среде МП ( $T = 90^\circ\text{C}$ , концентрация мономеров 0.6 моль/л, продолжительность синтеза 2.5 ч в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  (мольное соотношение к мономеру 3 : 1))

Опыт, №	Мольное соотношение мономер:растворитель		Полимер	
	Ia : МП (3 мл)	IIa : МП (3 мл)	Выход, %	$\eta_{\text{лог}}$ (ДМАА, 25°C), дл/г
1	1 : 35	1 : 0	98	0.35
2	1 : 0	1 : 0	95	0.18
3	1 : 35	1 : 0	—	0.13
4	1 : 17.5	1 : 17.5	—	0.06
5	1 : 0	1 : 35	85	0.13
6	1 : 0	1 : 35	95	0.13
7 (без катализатора)	1 : 0	1 : 0	85	0.12

Примечание. Опыт 1: к раствору диамина добавляли соединение IIa в твердом виде, после его растворения добавляли катализатор; опыт 2: после одновременного растворения двух мономеров в МП реакционную смесь нагревали до температуры реакции и выдерживали в течение 5 мин, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли катализатор и снова повышали температуру до заданной; опыт 3: к раствору диамина добавляли катализатор, затем соединение IIa в твердом виде; опыт 4: раствор соединения IIa добавляли в течение 10 мин к раствору диамина, затем добавляли катализатор; опыт 5: раствор катализатора и соединения IIa в МП нагревали до 50°C и выдерживали при этой же температуре в течение 5 мин, охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли диамин в твердом виде и снова повышали температуру до заданной; опыт 6: к раствору катализатора и соединения IIa добавляли диамин в твердом виде и повышали температуру реакционного раствора до заданной; опыт 7: одновременно растворили мономеры и повышали температуру реакционного раствора до заданной.

Результаты по изучению влияния на ММ полиамидина Ша таких факторов, как природа растворителя, концентрация исходных веществ и катализатора, порядок их введения в реакцию, температура и продолжительность реакции, приведены в табл. 2, 3 и на рис. 1–4.

Известно [19], что при синтезе полiamида методом низкотемпературной поликонденсации

*m*-фенилендиамина с хлорангидридом изофталевой кислоты в среде полярного аprotонного растворителя, лучшие результаты достигаются при концентрации мономеров от 0.5–0.8 моль/л и при добавлении дихлорангидрида к раствору диамина в твердом виде. Учитывая это, сначала нами было исследовано влияние последовательности загрузки катализатора  $\text{Et}_3\text{N}$  и его концентрации на ММ образующегося полиамидина Ша при суммарной концентрации мономеров 0.6 моль/л, температу-

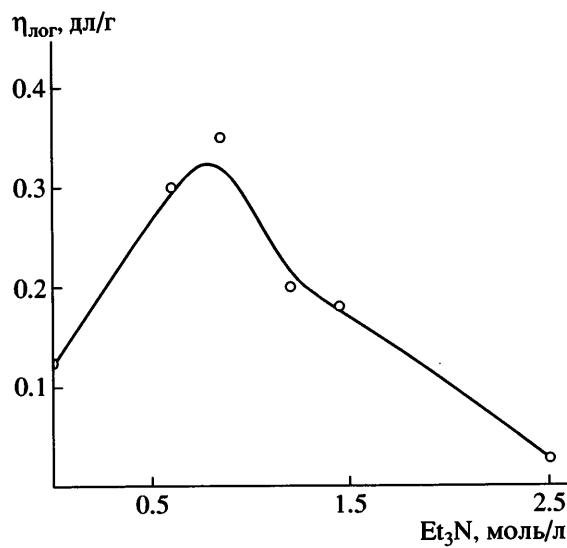


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{\text{лог}}$  раствора полiamидина Ша, полученного взаимодействием 4,4'-*бис*-(*N*-фениленбензимидоилхлорид)оксида IIa с ДАДФО Ia, от концентрации катализатора  $\text{Et}_3\text{N}$  при  $90^\circ\text{C}$  и продолжительности реакции 2.5 ч.

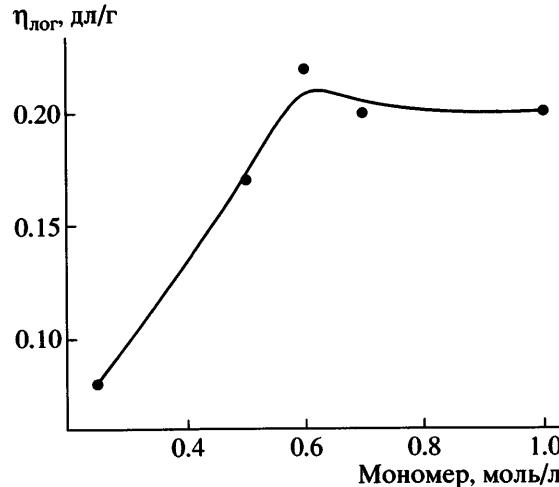


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{\text{лог}}$  раствора полiamидина Ша от общей концентрации мономеров при  $110^\circ\text{C}$  и продолжительности реакции 5 ч.

**Таблица 3.** Синтез полиамидина на основе 4,4'-бис-(N-фениленбензимидоилхлорида)оксида и ДАДФО в различных полярных растворителях ( $T = 90^\circ\text{C}$ , концентрация мономеров 0.6 моль/л, продолжительность синтеза 2.5 ч)

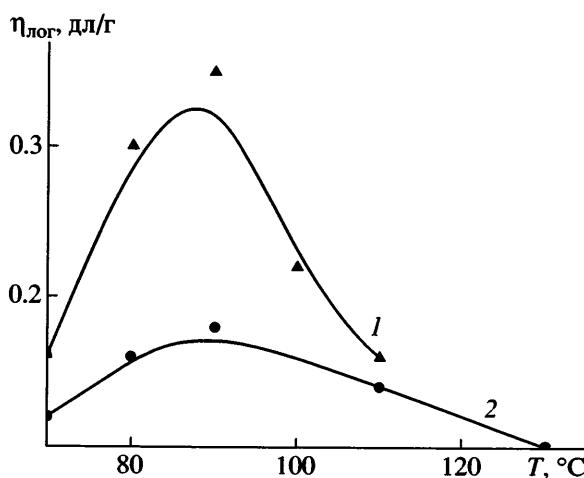
Растворитель	Катализатор	Содержание катализатора, моль/л	Полимер	
			выход, %	$\eta_{\text{лог}}$ (DMAA, 25°C), дл/г
ДМФА	Et <sub>3</sub> N	1.19	97	0.34
	Bu <sub>3</sub> N	0.7	94	0.10
DMAA	Et <sub>3</sub> N	1.19	97	0.35
	Bu <sub>3</sub> N	0.7	99	0.22
МП	—	—	97	0.12
	Et <sub>3</sub> N	0.83	94	0.35
	LiCl : Et <sub>3</sub> N	1 : 6*	89	0.26
		1 : 11*	89	0.34
		1 : 18*	81	0.23
	Bu <sub>3</sub> N	0.7	98	0.18
	N-окись пиридина	0.1	95	0.22
МП		1.0	80	0.17
	Et <sub>3</sub> N	0.83	72	0.10
Тетраметилмочевина	Et <sub>3</sub> N	0.83	95	0.18
Диметилпропиленмочевина	Et <sub>3</sub> N	0.83	86	0.08
1,3-Диметилимидазолидинон-2	Et <sub>3</sub> N	0.83	82	0.22
Нитробензол	Bu <sub>3</sub> N	0.7	96	0.13
Гексаметилфосфотриамид	Et <sub>3</sub> N	0.83	—	—
ДМСО				

\* Мольное соотношение

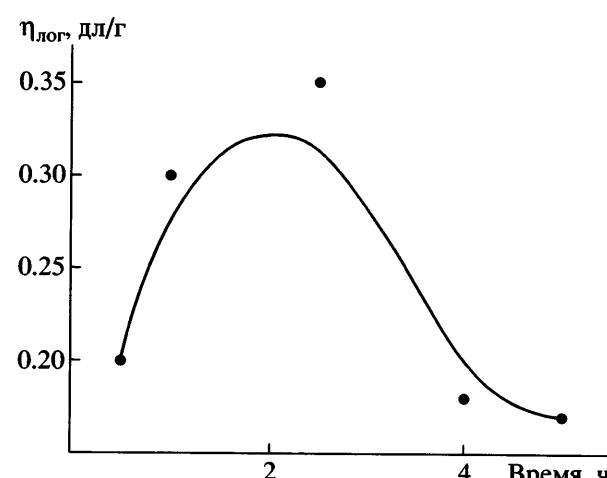
ре 90°C и продолжительности реакции 2.5 ч (условия синтеза модельных соединений).

Результаты исследования влияния концентрации Et<sub>3</sub>N на ММ полиамидина (при использовании твердого бисимидоилхлорида, вводимого в раствор диамина в МП) представлены на рис. 1. Опти-

мальная концентрация катализатора составляет 0.5–1.0 моль/л, что в мольном соотношении к мономеру приблизительно соответствует 1:1 и 3:1. При добавлении катализатора в количестве, превышающем пятикратный мольный избыток по отношению к мономеру, выход полимера и его  $\eta_{\text{лог}}$  были минимальными. Синтез полиамидина IIIa в МП осу-



**Рис. 3.** Температурная зависимость  $\eta_{\text{лог}}$  раствора полиамидина IIIa. Концентрация мономеров 0.6 моль/л (1) и 0.5 моль/л (2); продолжительность реакции 2.5 (1) и 5 ч (2).



**Рис. 4.** Зависимость  $\eta_{\text{лог}}$  раствора полиамидина IIIa от продолжительности реакции при 90°C, концентрация мономеров 0.6 моль/л, катализатора (Et<sub>3</sub>N) 0.83 моль/л.

ществляли и в отсутствие катализатора, при этом были получены полимеры с  $\eta_{\text{лог}} = 0.12 \text{ дL/g}$ .

На рис. 2 приведена зависимость ММ полимера от мольной концентрации мономеров. Оптимальная концентрация мономеров составляет 0.5–0.7 моль/л, при дальнейшем увеличении концентрации мономеров (до 1 моль/л) ММ продукта практически не меняется.

Рисунок 3 демонстрирует влияние температуры реакции на ММ полимера при различной продолжительности синтеза (2.5 и 5 ч). Видно, что наибольшее значение ММ полиамидина в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  в МП достигается при 80–90°C. При более высокой температуре происходит снижение ММ полимера.

Зависимость  $\eta_{\text{лог}}$  полиамидина от продолжительности реакции при оптимальных температуре, концентрации мономеров и катализатора  $\text{Et}_3\text{N}$  показана на рис. 4. Из рисунка видно, что при этих условиях продолжительность реакции составляет 2–2.5 ч.

В табл. 2 приведены данные по исследованию порядка введения мономеров в реакцию. ММ полиамидина IIIa существенно изменяется в зависимости от того, добавляли бисимиодилхлорид в твердом или растворенном виде к раствору диамина. При добавлении твердого диамина к раствору бисимиодилхлорида или раствора бисимиодилхлорида к раствору диамина в МП были получены полимеры с меньшей ММ ( $\eta_{\text{лог}} = 0.13$  и  $0.06 \text{ дL/g}$  соответственно). Лучшие результаты достигаются только при добавлении твердого бис-имиодилхлорида к раствору диамина в МП ( $\eta_{\text{лог}} = 0.35 \text{ дL/g}$ ).

В отсутствие катализатора через 5 мин после смешения мономеров (к раствору диамина добавляли второй мономер в твердом виде) наблюдали выпадение продукта реакции. Через ~1 ч осадок растворялся. Возможно, это связано с тем, что на начальном этапе поликонденсации образуется труднорастворимый хлоргидрат полиамидина, поскольку сам полиамидин является основанием ( $pK_a$  N,N-дифенилбензамидина в 50%-ном водном этаноле составляет 6.92 [20]). Интересно, что при добавлении катализатора в реакцию после 3 ч (или 5 ч) синтеза дальнейшего увеличения  $\eta_{\text{лог}}$  полимера не происходит.

Было исследовано также влияние концентрации N-окиси пиридина и последовательности ее введения в реакцию 4,4'-бис-(N-фениленбензимидилхлорид)оксида с ДАДФО в МП при оптимальных условиях. Наиболее высокомолекулярные полимеры ( $\eta_{\text{лог}} = 0.17$ – $0.22 \text{ дL/g}$ ) образуются при добавлении твердого бисимиодилхлорида к раствору катализатора и диамина в мольном соотношении 1:3. При увеличении концентрации N-окиси пиридина до 1.0 моль/л (мольное соотношение к мономеру 3:1) наблюдается незначительное уменьшение ММ полимеров ( $\eta_{\text{лог}} = 0.17 \text{ дL/g}$ ).

Результаты по исследованию влияния природы полярных растворителей на ММ полиамидина IIIa представлены в табл. 3. Как видно, наилучшими вязкостными характеристиками обладают полимеры, синтезированные в ДМФА, DMAA и МП в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ . При использовании в качестве катализаторов третичных аминов и N-окиси пиридина в МП были также получены полиамидины, содержащие различные мостиковые группы и повторяющиеся фрагменты в цепи:

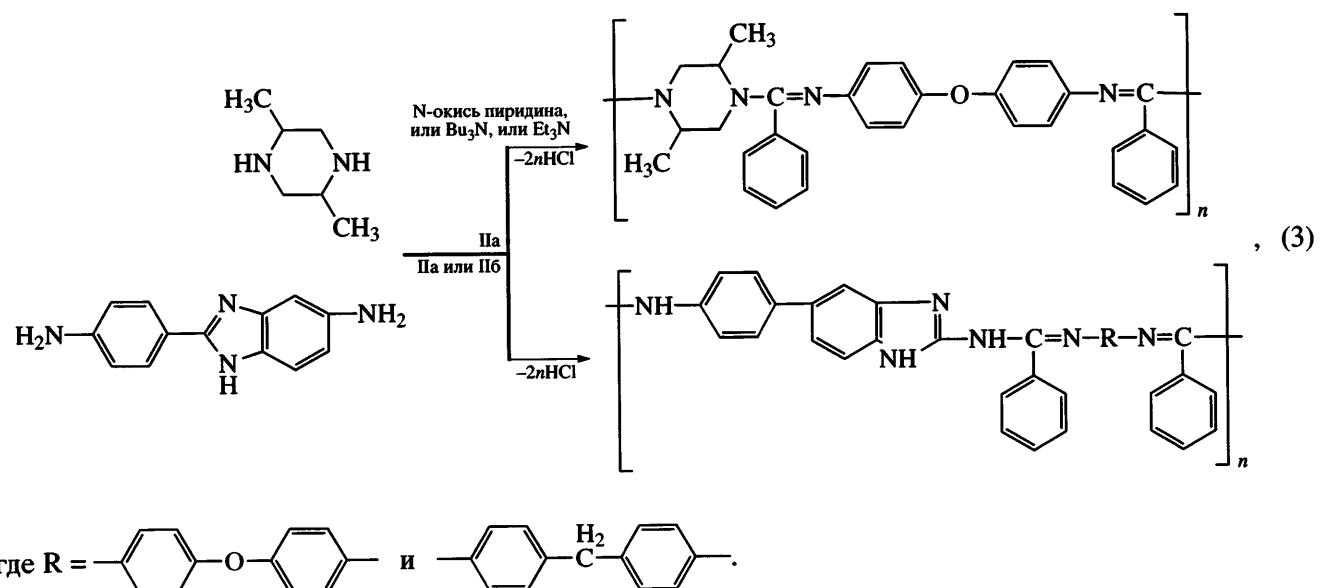
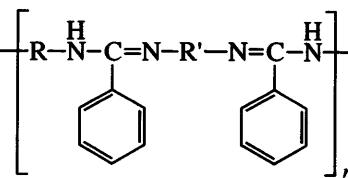


Таблица 4. Синтез полиамидинов\* общего формулы



$-\text{R}-$	$-\text{R}'-$	$T, ^\circ\text{C}$	Катализа- тор	Содержа- ние ката- лизатора, моль/л	Полиамидины	
					вы- ход, %	$\eta_{\text{доп}}$ (ДМАА, $25^\circ\text{C}$ ), дL/г
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	90	$\text{Et}_3\text{N}$	1.19	94	0.20
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	90	$\text{Bu}_3\text{N}$	0.70	83	0.38**
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	90	Бензол : $\text{Bu}_3\text{N}$	1 : 1***	86	0.28
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	90	$\text{Et}_3\text{N}$	1.19	93	0.25
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	170	$\text{Et}_3\text{N}$	1.43	93	0.08
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	150	$\text{Et}_3\text{N}$	1.43	89	0.12
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	130	$\text{Bu}_3\text{N}$	0.70	88	0.17
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	90	$\text{Et}_3\text{N}$	1.43	75	0.06
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	90	$\text{Et}_3\text{N}$	0.83	90	0.12
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	90	$\text{Et}_3\text{N}$	0.70	88	0.15
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	90	—	—	89	0.06
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	90	$\text{Et}_3\text{N}$	0.83	81	0.11
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	90	N-окись пиридина	1 : 3	87	0.11

\* Растворитель МП.

\*\* В НСООН.

\*\*\* Мольное соотношение.

Из табл. 4 следует, что ММ полиамидинов изменяется в небольших пределах, и ее величина в большей степени зависит от природы добавленного катализатора, чем от реакционной способности диаминов. Взаимодействием 4,4'-бис-(N-фенилен-бензимидоилхлорид)метана (Пб) с ДАДФО в присутствии  $\text{Bu}_3\text{N}$  синтезированы полимеры с лучшими вязкостными характеристиками. Однако полученный полимер не растворяется при комнатной температуре в амидных растворителях. Наилучшие результаты по вязкостным характеристикам полиамидина, синтезированного реакцией 2-аминофенил-5-аминобензимидазола с соединением Па, достигаются при  $150^\circ\text{C}$ . Эти полимеры обладают хорошей растворимостью в амидных растворителях.

Свойства различных полимеров приведены в табл. 5. Было обнаружено, что в результате про-

гревания полимера III в вакууме при  $200$ – $250^\circ\text{C}$  в течение 6 ч наблюдается незначительный рост  $\eta_{\text{доп}}$  и  $T_c$ . Вероятно, при этом увеличение  $\eta_{\text{доп}}$  полиамидина III происходит в расплаве и является результатом дальнейшей поликонденсации по концевым группам полимера, одна из которых – группа  $\text{NH}_2$  остатка диамина, другая – группа  $\text{PhC(O)}-\text{NH}$ , образовавшаяся при гидролизе группы  $\text{PhC(Cl)=N}$  второго мономера. Известно [21], что подобные реакции имеют место при образовании низкомолекулярных амидинов, например при получении циклического амидина по реакции

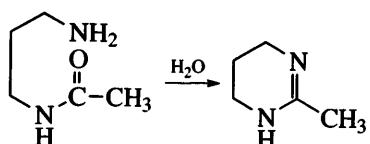
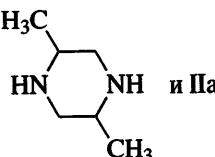


Таблица 5. Свойства полиамидинов

Полиамидины на основе соединений	$\eta_{\text{лог}}$ (DMAA, 25°C), дл/г	$M_n$ (ГПХ)	$T_c$ , °C	$T_{10\%}$ , °C	Растворимость***					
					CHCl <sub>3</sub>	MeOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	циклогексанон	TГФ	HCOOH
Ia и IIa	0.18	2100	155	435	+	-	-	+	+	+
	0.15*	3100	170	-	+	-	-	+	+	+
	0.28**	1800	-	-	+	-	-	+	+	+
Ib и IIb	0.21	-	165	441	+	-	-	+	+	+
Iv и IIv	0.08	-	140	350	+	+	-	+	+	+
				420	+	+	-	+	+	+
Ig и IIg	0.10	-	225	-	+	+	-	+	+	+
 и IIa	0.11	-	110	-	+	-	-	+	+	+

\* Прогретый образец в вакууме при 250°C в течение 6 ч (до прогревания  $\eta_{\text{лог}} = 0.13$  дл/г).

\*\* Прогретый образец в вакууме при 200°C в течение 4 ч (до прогревания  $\eta_{\text{лог}} = 0.22$  дл/г).

\*\*\* Полимер растворим (+) и нерастворим (-).

На рис. 5 приведены ИК-спектры непрогретых и прогретых образцов полиамидина IIIa, синтезированных в описанных выше условиях. Сравнение ИК-спектров показывает, что происходит уширение и смещение в низкочастотную область полос поглощения связей NH при 3400 см<sup>-1</sup> (валентные колебания NH-связи 1,2-дифенилбензамидина наблюдаются при 3300 см<sup>-1</sup>), что, по-видимому, вызвано межмолекулярными водородными связями вторичной группы NH с азотом связи C=N амидиновых фрагментов (так называемая амино-иминная водородная связь). В результате прогревания образцов это взаимодействие становится более интенсивным, что можно объяснить образованием большего количества ассоциатов как с межмолекулярными, так и внутримолекулярными водородными связями (на это также указывает увеличение  $T_c$  прогретых образцов). Как и следовало ожидать, интенсивность валентных и деформационных колебаний связей C=N и NH несколько понижается.

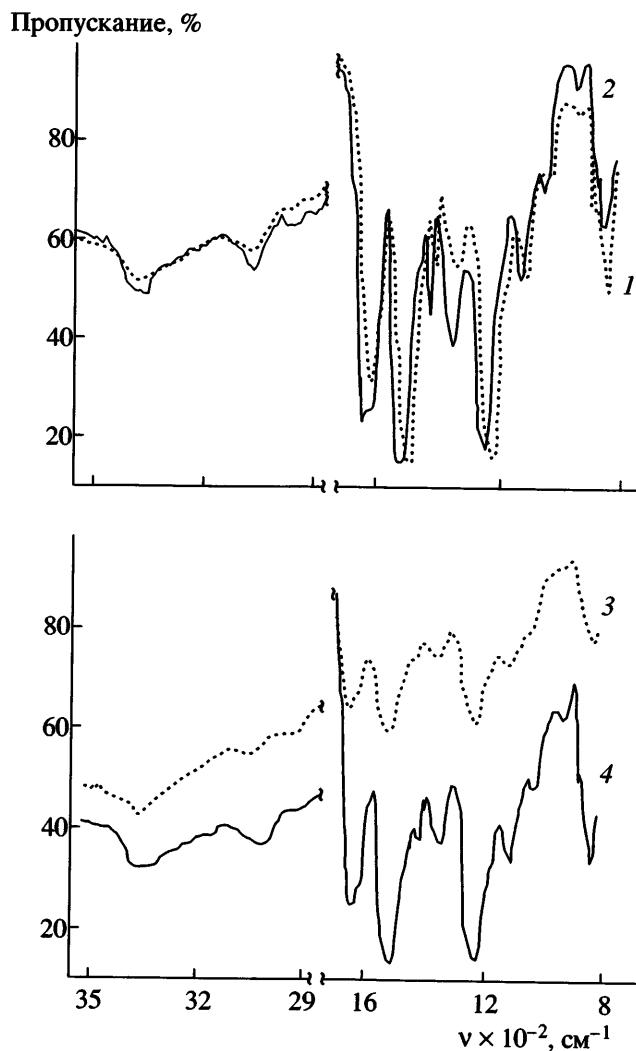
Исследование молекулярно-массовых характеристик полиамидина IIIa методом ГПХ показало, что полимеры, полученные в присутствии N-оксида пиридинина, обладают меньшим содержанием низкомолекулярных фракций по сравнению с полимерами, полученными в присутствии Et<sub>3</sub>N. Наиболее высокой  $T_c$  характеризуются продук-

ты, содержащие флуореновые группировки (полимер IIIg). В частности, такие полимеры обладают хорошей растворимостью в амидных растворителях, DMAO, ледяной уксусной, концентрированной серной и ортофосфорной кислотах (при нагревании) и не растворяются в ксиоле, толуоле и CCl<sub>4</sub>.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что поликонденсация ряда ароматических диаминов и бисимиодилхлоридов в присутствии третичных аминов и N-оксида пиридина в растворе приводит к получению амидинодержащих полимеров со сравнительно невысокой ММ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (N-метилпирролидон-2, 1,3-диметил-3,4,5,6-терагидро-2(1H)-пиридинон (диметилпропиленмочевина), DMAA, тетраметилмочевина, 1,3-диметилимидазолидон-2, нитробензол, гексаметилфосфотриамид) очищали по стандартным методикам [22, 23], хранили над молекулярными ситами 4 Å. Триэтиламин Et<sub>3</sub>N, трибутиламин Bu<sub>3</sub>N, пиридин, бензоилхлорид, бензол, n-гексан, петролейный эфир, n-октан также очищали согласно методикам [23].



**Рис. 5.** ИК-спектры полиамидина IIIа, синтезированного в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  (1), N-окиси пиридина (2), а также прогретые образцы полимера с  $\eta_{\log} = 0.15$  дЛ/г (до прогревания 0.13 дЛ/г) при 250°C в течение 6 ч (3), с  $\eta_{\log} = 0.28$  дЛ/г (до прогревания 0.22 дЛ/г) при 200°C в течение 4 ч (4).

Ароматические диамины 4,4'-диаминодифенилметан (Ia), 4,4'-диаминодифенилоксид (Ib), 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталид (Iв), 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен (Ig) очищали по стандартным методикам.  $T_{\text{пл}}$  диаминов равны 90–91, 190–192, 203–204, 235–236°C соответственно [24].  $T_{\text{пл}}$  5(6)-Амино-2-(4'-аминофенилен)бензимидазола, очищенного переосаждением из водного раствора уксусной кислоты при добавлении раствора KOH составляет 234–235°C.

Синтез N-окиси пиридина проводили окислением пиридина пероксидом водорода в уксусной кислоте согласно работе [25]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,

м.д.: 139.87 ( $\alpha\text{-}^{13}\text{C}$ ), 126.7 ( $\beta$ - и  $\gamma\text{-}^{13}\text{C}$ ). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов ядер  $\alpha\text{-}^{13}\text{C}$  к  $\beta$ - и  $\gamma\text{-}^{13}\text{C}$  равно 2:3.

Логарифмическую вязкость раствора 0.05 г полимера в 10 мл ДМАА (или HCOOH) определяли при 25.0°C.

ИК-спектры записывали на приборе "Specord UR-20" с призмами KBr в интервале 400–3600  $\text{cm}^{-1}$ . ММ оценивали методом ГПХ (растворитель  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , скорость потока 1 мл/мин, стирогелевые линейные колонки) на хроматографе "Bruker LC21". Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали в дейтерированном хлороформе на приборе "Bruker AMX 400" с рабочей частотой 400.13 и 100.61 МГц соответственно (внутренний стандарт тетраметилсилан) при 30°C.

#### Синтез модельных соединений

**Получение 1,2-дифенилбензамидина (Б).** При комнатной температуре в двугорлой колбе объемом 25 мл, снабженной мешалкой,  $7.4 \times 10^{-3}$  моля (1.58 г) соединения А растворяли в токе аргона в 6 мл МП и вносили эквимольное количество N-окиси пиридина. Добавляли 1 мл анилина (20%-ный мольный избыток) и повышали температуру до 80°C (~7 мин) при непрерывном перемешивании. Через ~30 мин после достижения указанной температуры наблюдали образование светло окрашенного осадка. Реакционную смесь выдерживали еще в течение 0.5 ч при непрерывном перемешивании, после чего охлаждали до комнатной температуры и высаждали в аммиачную воду. Осадок отфильтровывали и многократно промывали водой; продукт перекристаллизовывали из водного ДМФА в присутствии небольшого количества NaHSO<sub>3</sub>. Продукт в виде бесцветных игольчатых кристаллов сушили в вакууме при 80°C. Выход 69%.

**Получение 4,4'-бис-(N-фениленбензамидин)оксида.** Синтез в присутствии триэтиламина. 1. При комнатной температуре в двугорлой колбе, снабженной мешалкой, последовательно растворяли  $8.08 \times 10^{-4}$  моля (0.1618 г) ДАДФО и  $2.02 \times 10^{-3}$  моля (0.4359 г) соединения А в 3 мл МП в токе аргона и добавляли  $1.8 \times 10^{-3}$  моля триэтиламина. Повышали температуру до 80°C (~7 мин) и выдерживали в течение 3 ч при непрерывном перемешивании. Затем реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры

ры и высаждали в аммиачную воду. Осадок отфильтровывали и многократно промывали водой; высушивали в вакууме при 50°C. Выход 49%.

2. При комнатной температуре в двугорлой колбе на 25 мл, снабженной мешалкой,  $2.23 \times 10^{-4}$  моля (0.0993 г) 4,4'-бис-(N-фениленбензимидоилхлорид)оксида (IIa) в токе аргона растворяли в 3 мл МП и последовательно добавляли  $3.39 \times 10^{-3}$  моля (~0.31 мл) анилина и  $1.8 \times 10^{-3}$  моля триэтиламина. Температуру повышали до 90°C (~10 мин) и выдерживали в течение 3 ч при непрерывном перемешивании (наблюдали образование осадка). Выделяли и сушили полученный продукт как указано выше. Выход 54%.

**Синтез в присутствии N-окиси пиридина.** При комнатной температуре в двугорлой колбе объемом 25 мл, снабженной мешалкой, последовательно растворяли  $4.64 \times 10^{-3}$  моля (1.0 г) соединения A в 3.7 мл 0.1 М раствора N-окиси пиридина в МП и ДАДФО в количестве  $2.08 \times 10^{-3}$  моля (0.4178 г). Температуру реакционного раствора повышали до 80°C (~7 мин) и выдерживали в течение 1 ч при непрерывном перемешивании в токе аргона. Выделение вещества осуществляли как указано выше; переосажденный продукт из водного метанола сушили в вакууме при 80°C. Выход 82%.

**Получение 4,4'-бис-(N-фениленбензимидин)метана.** При комнатной температуре в двугорлой колбе на 25 мл, снабженной мешалкой,  $6.77 \times 10^{-4}$  моля (0.3 г) 4,4'-бис-(N-фениленбензимидоилхлорид)метана (IIb) растворяли в 3 мл МП и последовательно добавляли  $1.69 \times 10^{-3}$  моля (~0.15 мл) анилина и  $1.8 \times 10^{-3}$  моля триэтиламина. Температуру реакционного раствора повышали до 90°C (~10 мин) и выдерживали 3 ч при непрерывном перемешивании в токе аргона (наблюдали образование осадка). Выделяли и сушили вещество, как указано выше. Выход 70%.

#### Синтез бисбензанилидов – промежуточных соединений в синтезе бисимидоилхлоридов IIa–IIg

4,4'-Бис-(N-фениленбензанилид)оксид с  $T_{пл} = 262$ – $264^{\circ}\text{C}$ , 4,4'-бис-(N-фениленбензанилид)метан с  $T_{пл} = 248$ – $249$  и  $368$ – $370^{\circ}\text{C}$ , 3,3'-бис-(4'-N-фениленбензанилид)фталид с  $T_{пл} = 180^{\circ}\text{C}$  и 9,9-бис-(4'-N-фениленбензанилид)флуорен с  $T_{пл} = 340$ .5– $342^{\circ}\text{C}$  получали по аналогии с методом, известным в синтезе ароматических полиамидов (выход

до 95%) [26], а также по методу Шоттена–Баумана (выход до 76%) [27].

Найдено, %: C 79.81; H 5.29; N 7.04.

Для  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$   
вычислено, %: C 79.78; H 5.46; N 6.89.

Найдено, %: C 77.66; H 4.54; N 5.29.

Для  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$   
вычислено, %: C 77.85; H 4.61; N 5.34.

#### Синтез бисимидоилхлоридов IIa–IIg

В трехгорлой колбе объемом 50 мл, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, при комнатной температуре к 5 г бисбензанилида последовательно прибавляли  $\text{SOCl}_2$  в количестве, равном 5–10-ти кратному мольному избытку и небольшое количество  $\leq 0.5$  мл ДМФА в качестве катализатора. Реакционную смесь нагревали до 80–90°C в течение 1–3 ч до прекращения выделения газообразных продуктов реакции. Прозрачную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 50 мл осущенного *n*-гексана (или петролейного эфира) и отгоняли досуха вместе с избытком  $\text{SOCl}_2$  в вакууме. Продукт перекристаллизовывали из *n*-октана. Сушили в вакууме при 80–85°C в течение 10 ч.

Найдено, %: C 72.16; H 3.98; N 6.21.

Для  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$  (IIa, выход 61%)  
вычислено, %: C 72.12; H 4.07; N 6.29.

Найдено, %: C 73.21; H 4.43; N 6.29.

Для  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (IIb, выход 60%)  
вычислено, %: C 73.14; H 4.55; N 6.32.

Найдено, %: C 72.41; H 3.74; N 4.91.

Для  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (IIc, выход 73%)  
вычислено, %: C 72.73; H 3.95; N 4.99.

Найдено, %: C 78.80; H 4.38; N 4.68.

Для  $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (IIg, выход 68%)  
вычислено, %: C 78.92; H 4.42; N 4.72.

ИК-спектр (характеристические полосы поглощения для соединений IIa–IIg),  $\text{cm}^{-1}$ : 1680  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1180  $\nu(\text{ароматические C–H})$ , 1445 и 1510  $\nu(\text{ароматические C–C})$ , 610 и 900  $\nu(\text{внеплоскостные ароматические C–H})$ , 770  $\nu(\text{C–Cl})$ , 1260  $\nu(\text{C}(\text{Ph})-\text{N})$ , 700, 830  $\nu(\text{ароматические }=\text{CH}$  и мо-

нозамещенные С–С). Интенсивная полоса поглощения при  $1770\text{ см}^{-1}$  в спектре соединения III обусловлена валентными колебаниями связи С=О лактонного фрагмента фталида. Интенсивная полоса в области  $1680\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям двойной связи С=N, а полоса  $1320\text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям связи С–N.

### *Синтез полиамидинов III в полярных растворителях*

**Синтез в присутствии третичных аминов.** В трехгорлую колбу объемом 25 мл, снабженную мешалкой, вводом для аргона последовательно загружали 0.75–3.0 ммоля диамина, 3 мл чистого растворителя и эквимольное количество бисимиодилхлорида. Смесь растворяли при комнатной температуре. Добавляли катализатор в количестве 1.0–5.4 ммоля (или 0.8 мл смеси бензол– $\text{Bu}_3\text{N}$  в мольном соотношении 1:1). Реакционный раствор в токе аргона постепенно нагревали ( $\sim 0.15$  ч) до  $80$ – $170^\circ\text{C}$  при непрерывном перемешивании. Продолжительность синтеза варьировали от 1 до 7 ч. По окончании реакционную массу, охлажденную до комнатной температуры, высаждали в аммиачную воду, осадок фильтровали и многократно промывали водой. Сушили сначала на воздухе при  $70^\circ\text{C}$ , затем в вакууме при  $90$ – $100^\circ\text{C}$  в течение 5–7 ч. Выход полимера 80–95%.

**Синтез в присутствии  $\text{LiCl}$  и  $\text{Et}_3\text{N}$ .** При комнатной температуре в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и вводом для аргона, растворяли 0.219–0.903 ммоля  $\text{LiCl}$  (квалификация ч.д.а) в 3 мл МП, последовательно добавляли диамин и бисимиодилхлорид в эквимольном соотношении. К полученному раствору при капывали  $\text{Et}_3\text{N}$  в количестве 1.0–5.4 ммоля и постепенно повышали температуру до  $80$ – $90^\circ\text{C}$  и выдерживали 1–3 ч при непрерывном перемешивании в токе аргона. Выделение и сушку полимера осуществляли, как указано выше.

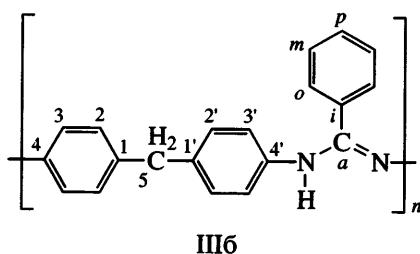
Найдено, %: C 79.65; H 4.94; N 9.77.

Для элементарного звена полиамидина IIIa  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  вычислено, %: C 79.70; H 4.93; N 9.78.

ИК-спектр полиамидина (IIIa),  $\text{cm}^{-1}$ : 1640  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1335  $\nu(\text{C}-\text{N})$  1220  $\nu(\text{C}(\text{Ph})-\text{N})$ , 3050 и 3400  $\nu(\text{NH})$ , 1410 и 1500  $\nu$ (ароматические С–С), 840  $\gamma$ (внеплоскостные 1,4-дизамещенные ароматические С–Н), 710, 765, 785  $\gamma$ (ароматические =СН и

монозамещенные С–С). В целом ИК-спектры полиамидинов характеризуются значительным уширением всех полос поглощения; валентные колебания связи С=N смещены в сторону высоких частот (до  $1650\text{ см}^{-1}$ ), а колебания одинарной связи С–N в области  $1330\text{ см}^{-1}$  выражены намного слабее, чем это характерно для низкомолекулярных аналогов. Последнее свойственно соединениям, имеющим сильную внутримолекулярную водородную связь, как, например, это наблюдается, для 1,5-диарилформазанов, озазонов, гидразоназаметинов  $\alpha$ -дикарбонильных соединений и даже для моногидразонов  $\alpha$ -дикарбонильных соединений [28].

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиамидина (IIIb) в  $\text{CDCl}_3$ , м.д.:  $\text{C}_1/\text{C}_1'$  134.7;  $\text{C}_2/\text{C}_2'$  128.3;  $\text{C}_3$  121.2;  $\text{C}_3'$  120.37;  $\text{C}_4$  147.3;  $\text{C}_4'$  144.1;  $\text{C}_5$  39.9, 40.1;  $\text{C}_a$  154.5;  $\text{C}_i$  135.49, 135.90;  $\text{C}_{o, m, p}$  128.6, 129.0, 129.4.



Авторы выражают благодарность Б.Б. Танганову и Н.В. Сячиновой (Восточно-Сибирский государственный университет, г. Улан-Удэ), Н.А. Поповой (ИНЭОС РАН) – за помощь в проведении данной работы, а также Л.И. Комаровой – за анализ полимеров методом ИК-спектроскопии и М.И. Бузину – за анализ полимеров методом термогравиметрии (ИНЭОС РАН).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McFarland J.W., Howes H.L. // J. Med. Chem. 1970. V. 13. № 1. P. 109.
2. Glazer E.A. Pat. 4546113 USA. 1985.
3. Ashley J.N., Barber H.J., Ewins A.J., Newbery G., Self A.D.H. // J. Chem. Soc. 1942. V. 29. № 2. P. 103.
4. Глушков Р.Г., Модникова Г.А., Львов А.И., Крылова Л.Ю., Пушкина Т.В., Гуськова Т.А., Соловьев Н.П. // Хим.-фармацевт. журн. 2004. Т. 38. № 8. С. 16.
5. Speedman D.J., Virant A.J. Pat. 4839405 USA. 1989.
6. Писков В.Б., Касперович В.П. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. № 4. С. 820.

7. Walter D., Fischer R., Görls H., Koch T., Schweder B. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 508. № 1. P. 13.
8. Abeysekera D., Robertson K.N., Cameron T.S., Clyburne J.A.C. // Organometallics. 2001. V. 20. № 26. P. 5532.
9. Böhme F., Kunert C., Klinger C., Komber H. // Macromol. Symp. 1998. № 128. P. 183.
10. Böhme F., Klinger C., Komber H., Häußler L., Jehnichen D. // J. Polym. Sci. A-1. 1998. V. 36. № 6. P. 932.
11. Гольдин Г.С., Максакова М.В., Волгина Э.П. А.с. 297657 СССР. 1971.
12. Grundmann C., Kreutzberger A. // J. Polym. Sci. 1959. V. 38. № 134. P. 425.
13. Kurita K., Kusayama Y., Iwakura Y. // J. Polym. Sci. A-1. 1977. V. 15. № 9. P. 2163.
14. Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. B. 6. № 12. S. 835.
15. Gerhardt C. // Ann. 1858. B. 108. S. 214.
16. Литвиненко Л.М., Тицкий Г.Д. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. № 1. С. 127.
17. Тоневицкий Ю.В., Могнолов Д.М., Санжизапов Д.Б., Мазуревская Ж.П., Токтонов А.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 3. С. 626.
18. Bernethsen A. // Ann. 1877. B. 184. S. 353.
19. Савинов В.М., Соколов Л.Б. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 772.
20. Sevcik J., Grambal F. // The Chemistry of Amidines and Imidates / Ed. by Patai S. New York: Wiley, 1975. P. 603.
21. Bayer O. // Angew. Chem. 1949. B. 61. № 6. S. 236.
22. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
23. Вайсбергер А., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.М. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
24. Выгодский Я.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1980.
25. Ochiai E. // J. Org. Chem. 1953. V. 18. № 5. P. 534.
26. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М.: Химия, 1970.
27. Губен-Вейль. Методы органической химии. М.: Химия, 1967. Т. 2. С. 651.
28. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука, 1974.

## Synthesis of Polyamidines Based on Aromatic bis(Imidoyl) Chlorides in Solution

**A. V. Toktonov, D. M. Mognonov, Zh. P. Mazurevskaya, and S. O. Botoeva**

*Baikal Institute of Natural Sciences, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. M. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, 670047 Buryat Republic, Russia*

**Abstract**—New polyamidine-containing polymers were prepared by the polycondensation of aromatic diamines with bis(imidoyl) chlorides in polar organic solvents in the presence of various catalysts (triethylamine, tributylamine, and pyridine *N*-oxide). Optimal synthesis conditions, namely, temperature, duration, concentration of monomers and catalyst, and the order of reagent loading, were established. The structure of polyamidines was studied by elemental analysis and IR and NMR spectroscopy. When the polymers were heated to 250°C in vacuum, their molecular masses increased.