

УДК 547.7

## ХИМИЯ НЕЗАМЕЩЕННЫХ МОНО- И БИСАМИДРАЗОНОВ

А. Л. Русанов

В статье обсуждены литературные данные о методах получения и реакциях незамещенных моно- и бисамидразонов. Особое внимание удалено использованию бисамидразонов в синтезе гетероцептных полимеров.

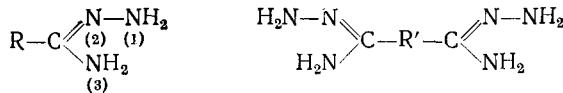
Библиография — 111 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1669
II. Методы синтеза . . . . .	1669
III. Реакции . . . . .	1672
IV. Незамещенные бисамидразоны в синтезе гетероцепочных полимеров . . . . .	1679

## I. ВВЕДЕНИЕ

Незамещенные моно- и бисамиидразоны, которые могут быть представлены в виде общих формул

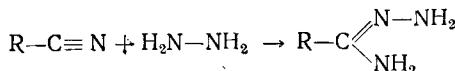


находят все более широкое применение в синтезе мономерных и высокомолекулярных органических соединений. Однако в литературе практически отсутствуют систематизированные данные, посвященные вопросам синтеза, свойств и применения этих соединений, так как опубликованные ранее обзорные статьи были посвящены, в основном, химии замещенных амидразонов<sup>1,2</sup>, в которых по крайней мере один из атомов водорода у атомов азота замещен на какой-либо радикал, а также химии соединений, содержащих, наряду с амидразонными группами, другие функциональные группы, например, аминогуанидин<sup>3-5</sup>. Кроме того, ни в одном из опубликованных ранее обзоров не были рассмотрены достижения в области высокомолекулярных соединений, полученных на основе незамещенных бисамидразонов. В данной статье освещаются лишь вопросы, связанные с методами синтеза, основными реакциями и использованием незамещенных моно- и бисамидразонов с наиболее детальным анализом использования бисамидразонов в химии высокомолекулярных соединений.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

## 1. Взаимодействие нитрилов с гидразином

Простейшим методом получения амидразонов является взаимодействие нитрилов с гидразином или гидразин-гидратом<sup>6</sup>:

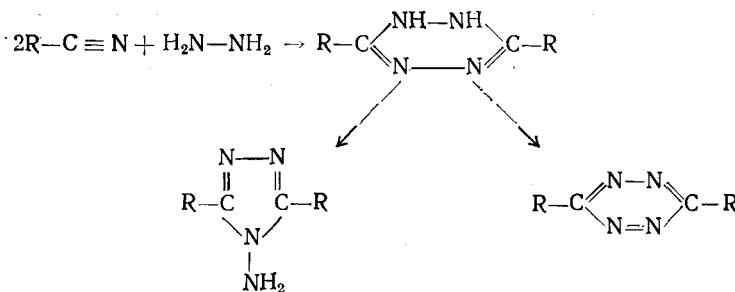


Эта реакция включает на первой стадии нуклеофильную атаку гидразином атома углерода нитрильной группы, поэтому возможность ее

протекания в значительной степени определяется величиной положительного заряда на атоме углерода нитрильной группы. Реакция взаимодействия нитрилов с гидразином в мягких условиях успешно использована для синтеза незамещенных моногетериламидразонов: 2-тиазолиламидразона, незамещенного<sup>7</sup> и 4-алкил- и фенил-2-пиридиниламидразонов<sup>8, 9</sup>, 2-хинолиламидразона<sup>8</sup>, 2-пиридиниламидразона<sup>8</sup>, 2(1,10-фенантролил) амидразона<sup>8</sup>, 3-изохинолиламидразона<sup>10</sup> и птеридиламидразонов<sup>11, 12</sup>. С высокими выходами этим методом получен ряд перфторалкиламидразонов<sup>13-15</sup>.

Взаимодействием гидразина с динитрилами синтезированы некоторые незамещенные бисамилдразоны. Из дициана и гидразина при комнатной температуре получен оксалилбисамилдразон<sup>16-19</sup>. В аналогичных условиях приготовлены бисамилдразоны из соответствующих динитрилов перфторированных дикарбоновых кислот<sup>13</sup> и 2,6-дицианпиридина<sup>20</sup>.

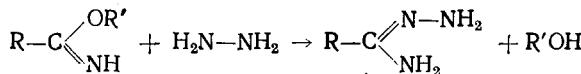
В некоторых случаях для проведения реакции требуется повышение температуры, часто до 100° и выше. При этом могут образовываться вторичные продукты и, в том числе, производные 4-амино-1,2,4-триазола, дигидротетразина и *s*-тетразина<sup>21</sup>.



Для осуществления синтеза амидразонов в возможно более мягких условиях во избежание протекания вторичных процессов часто прибегают к активации одного из компонентов реакции. Так, нитрилы переводят в «активированное состояние» путем превращения их в иминоэфиры, амидины и тиоамиды.

## 2. Взаимодействие иминоэфиров, амидинов и тиоамидов с гидразином

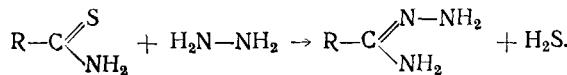
Реакция иминоэфиров, или их солей, с гидразином, осуществляемая в соответствии со схемой



является наиболее распространенным методом синтеза незамещенных амидразонов. В ряде классических работ Пиннера<sup>22-27</sup> синтез амидразонов был осуществлен на основе иминоэфиров ароматических кислот карбоциклического и гетероциклического рядов. В большинстве случаев амидразоны были получены не в виде свободных оснований, а в виде их более устойчивых солей. Последующие работы<sup>28-31</sup> показали применимость этой реакции к производным ряда ароматических и жирноароматических кислот, хотя амидразоны не выделялись, а использовались *in situ* для дальнейших превращений. Дальнейшее изучение этой реакции показало, что она с успехом может быть применена к производным алифатических кислот<sup>32, 33</sup>. Распространение этого метода на синтез незамещенных бисамилдразонов позволило получить соответствующие

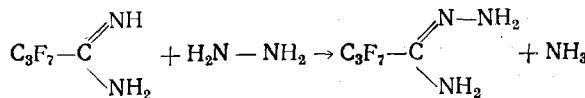
производные изофтальевой<sup>34</sup>, терефталевой<sup>35</sup>, пиридин-2,6-дикарбоновой<sup>36</sup> и щавелевой<sup>37</sup> кислот.

Значительное распространение нашел и способ получения незамещенных амидразонов, основанный на взаимодействии тиоамидов кислот с гидразином:



Эта реакция была успешно использована для получения различных пиридинамидразонов<sup>38, 39</sup> и бензамидразона<sup>38</sup>. С высоким выходом взаимодействием дитиооксамида с гидразином синтезирован оксалилбисамидразон<sup>18, 40</sup>.

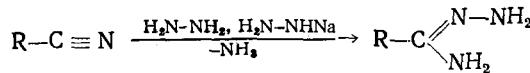
Значительно меньшее распространение для получения незамещенных амидразонов нашло применение в качестве «активированных нитрилов» соответствующих амидинов. Тем не менее, Брауну с сотр.<sup>13</sup> удалось получить перфторбутироамидразон взаимодействием перфторбутироамидина с безводным гидразином в соответствии со схемой:



Наряду с заменой нитрильной группы более реакционноспособными функциями были предприняты попытки активации гидразина. Наиболее эффективным оказалось использование вместо гидразина гидразида натрия.

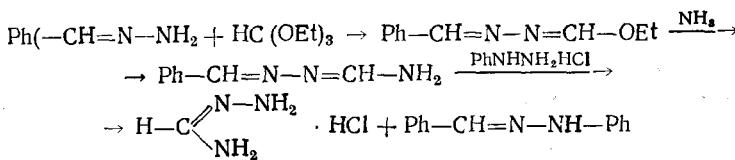
### 3. Взаимодействие нитрилов с гидразидом натрия

Синтез незамещенных амидразонов из нитрилов и гидразида натрия, протекающий в соответствии со схемой:



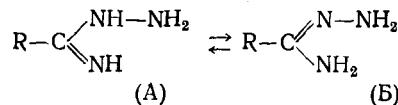
является общей для многих нитрилов реакцией, протекающей в мягких условиях с высокими выходами. Реакция была успешно использована для синтеза незамещенных моноамидразонов<sup>41, 42</sup> — ацетамидразона, каприламидразона, миристиламидразона, гептадеканкарбоксамидразона, стеарамидразона, бензамидразона, салициламидразона,  $\alpha$ -нафтамидразона,  $\beta$ -нафтамидразона, а также для синтеза ряда незамещенных бисамидразонов алифатических дикарбоновых кислот<sup>43</sup> — додекандикарбоновой, себациновой, пробковой, пимелиновой, адипиновой и гуттаровой.

Специфический метод синтеза, отличный от ранее описанных процессов, предложен для получения первого члена гомологического ряда незамещенных моноамидразонов — формамидразона<sup>44</sup>. Это соединение в виде солянокислой соли получено в соответствии со схемой:



Остальные синтетические пути, часто используемые для получения замещенных амидразонов и рассмотренные в<sup>2</sup>, в синтезе незамещенных амидразонов широкого применения не нашли.

При рассмотрении методов синтеза амидразонов всем им было приписано строение, предложенное Пиннером<sup>25</sup>. Между тем, ряд авторов<sup>2, 45</sup> признают возможность наличия таутомерии:



В настоящее время нет данных, однозначно подтверждающих правоту той или иной точки зрения, однако исследование строения некоторых замещенных и незамещенных амидразонов с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии показало, что структура (Б) предпочтительнее<sup>46, 47</sup>. С другой стороны, в ИК-спектрах перфторалкиламидразонов содержатся три полосы поглощения в области 3500—3100  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям групп NH и NH<sub>2</sub><sup>48</sup>; два других интенсивных максимума поглощения связаны с колебаниями связи C=N (1700—1600  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационными колебаниями групп NH<sub>2</sub> (1655  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектрах продуктов отмечены также слабые максимумы поглощения в области 1590  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний NH.

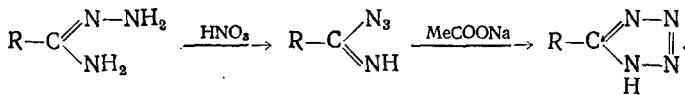
### III. РЕАКЦИИ

#### 1. Гомоконденсация амидразонов

Характерными для амидразонов реакциями, значительно затрудняющими синтез этих соединений, являются процессы гомоконденсации этих соединений, протекающие, согласно данным Пиннера<sup>23, 26</sup>, через образование дигидротетразинов с последующими превращениями этих соединений, подобными описанным выше.

#### 2. Взаимодействие амидразонов с азотистой кислотой и ее эфирами

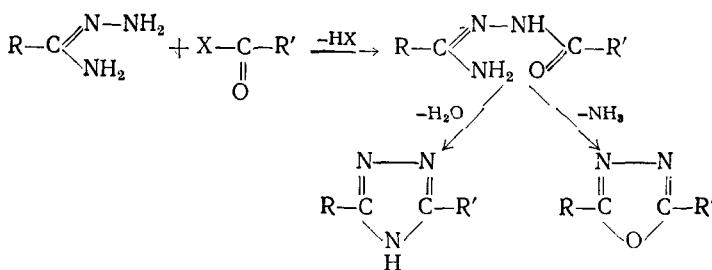
При обработке амидразонов азотистой кислоты, или ее эфирами образуются тетразолы<sup>48, 49</sup>. Эта реакция протекает через образование азидамида, который затем перегруппировывается в тетразол:



Рассматриваемая реакция была успешно использована для синтеза тетразолов, содержащих в положении 5 алкильные<sup>42</sup>, арильные<sup>23, 25, 26</sup>, гетероциклические<sup>24, 38</sup> и другие<sup>50</sup> заместители, а также для синтеза ряда бистетразолов<sup>43</sup>. Во всех случаях реакции синтеза тетразолов протекали гладко, и конечные продукты получались с выходами, близкими к количественным. Исключение составляет ацетамидразон, который в обычных условиях диазотирования в кислой среде разлагается с образованием уксусной кислоты, хлористого аммония и азотистоводородной кислоты; успешный синтез 5-метилтетразола был осуществлен взаимодействием ацетамидразона с этилнитритом в этаноле<sup>32-33</sup>.

### 3. Взаимодействие амидразонов с карбоновыми кислотами и их производными

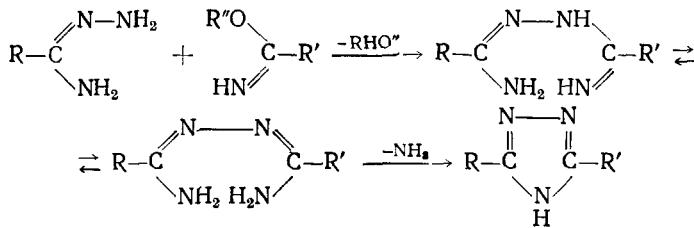
Реакция незамещенных амидразонов с карбоновыми кислотами и их производными — эфирами, ангидридами, хлорангидридами — приводит к образованию ацилоиламидразонов, которые затем, в зависимости от условий их последующей обработки, превращаются либо в 1,2,4-триазолы, либо в 1,3,4-оксадиазолы:



Синтез 1,2,4-триазолов<sup>51, 52</sup> указанным методом осуществляется путем термической циклодегидратации ацилоиламидразонов без растворителя или в среде *m*-крезола, *N*-метил-2-пирролидона, гексаметилфосфорамида<sup>53</sup>. Эта реакция была успешно использована для синтеза 1,2,4-триазолов на основе амидразонов ряда ароматических кислот<sup>26, 53–55</sup>. В аналогичных условиях были получены моно- и арил-*бис*-[3-(*o*-нитрофенил)-1,2,4-триазолы] — промежуточные продукты для синтеза триазолохиназолиновых систем<sup>56–62</sup>.

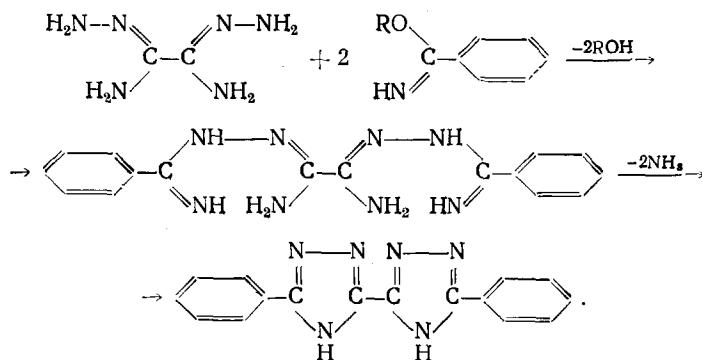
В этих же условиях получены 1,2,4-триазолы, исходя из амидразонов ряда алифатических монокарбоновых кислот<sup>42</sup> и оксалилбисамилдразона<sup>63, 64</sup>. Однако, циклизация ацилоиламидразонов в присутствии сильных кислот — дихлоруксусной<sup>53, 63–65</sup>, трифтормуксусной, фосфорной, серной<sup>53</sup> сопровождается выделением аммиака и превращением ацилоиламидразонных фрагментов в 1,3,4-оксадиазольные.

Возможность альтернативного образования 1,2,4-триазольных и 1,3,4-оксадиазольных циклов исчезает при использовании в качестве производных карбоновых кислот их иминоэфиров, так как образующиеся на первой стадии реакции «дигидразидины» превращаются только в соответствующие 3,5-дизамещенные 1,2,4-триазолы<sup>22–27</sup>:



Указанная реакция, как и рассмотренная выше гомоконденсация амидразонов, в значительной степени затрудняет синтез амидразонов из иминоэфиров карбоновых кислот. Этот синтетический метод был использован для получения *бис*[5-фенил-1,2,4-триазол-(3)ила] путем взаимо-

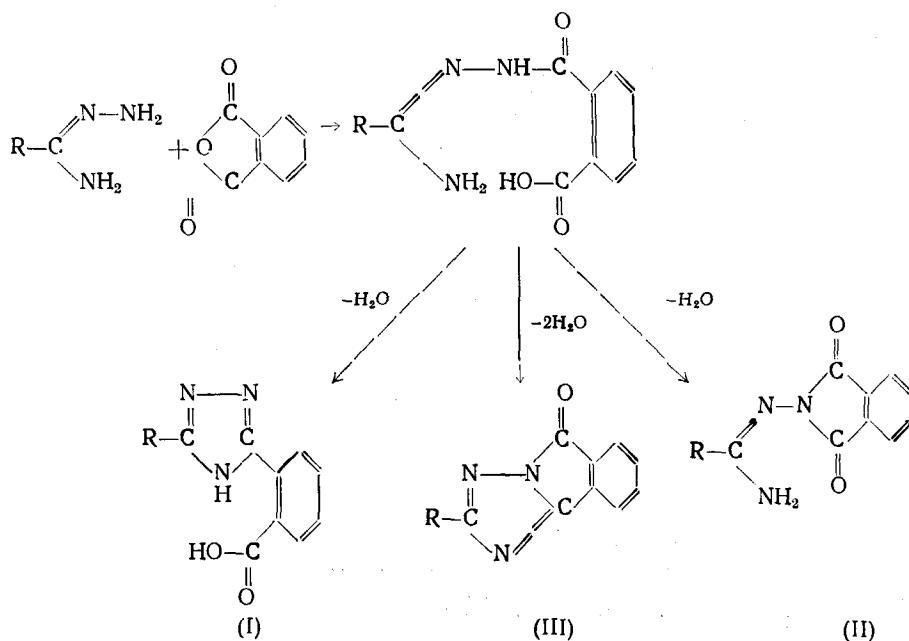
действия оксалилбисамидразона с иминоэтиловым эфиром бензойной кислоты, или его гидрохлоридом<sup>66, 67</sup>:



#### 4. Взаимодействие амидразонов с циклическими ангидридами ароматических ди- и тетракарбоновых кислот

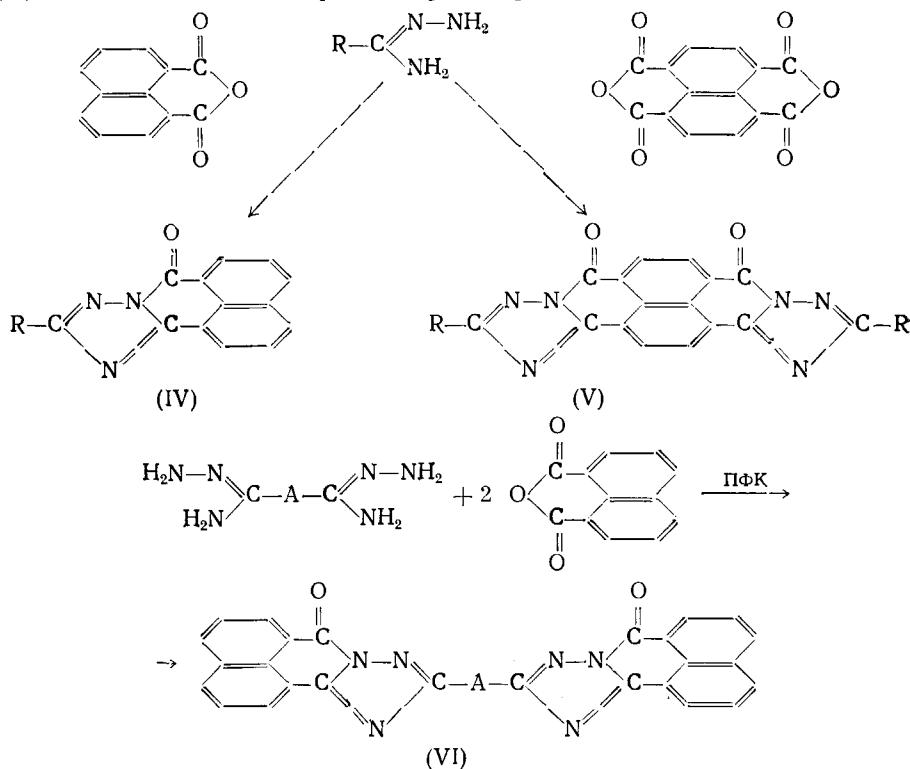
В отличие от реакций амидразонов с производными карбоновых кислот, взаимодействие их с ароматическими орто- и пери-дикарбоновыми кислотами и их производными — в частности, ангидридами — было изучено сравнительно недавно в связи с поисковыми работами в области термостойких гетероциклических полимеров<sup>34, 67-78</sup>.

Согласно данным большинства исследователей<sup>34, 67-73</sup> на первой стадии реакции незамещенных амидразонов с фталевым ангидридом образуются *o*-карбоксибензоиламидразоны, при последующей циклодегидратации которых образуются соединения, отвечающие по данным различных авторов, структуре *o*-карбоксифенил-1,2,4-триазолов (I)<sup>67</sup>, N-фталымидоамидинов (II)<sup>72</sup> и изоиндоло-1,2-*s*-триазол-5-онов (III)<sup>34, 68-71</sup>.



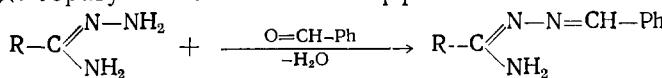
Последующие исследования этих реакций<sup>73-75</sup> позволили однозначно установить, что конечными продуктами реакции являются изоиндоло-1,2-*s*-триазол-5-оновые структуры типа (III), тогда как *o*-карбоксифенил-1,2,4-триазолы и N-фталимидоамидины являются промежуточными соединениями. Рассматриваемый процесс осуществляется путем взаимодействия исходных амидразонов с фталевым ангидридом в полярных аprotонных растворителях и последующего нагревания образующихся (*o*-карбокси)бензоиламидразонов. Осуществить его в среде полифосфорной кислоты (ПФК)<sup>79</sup> не удалось, что, вероятно, связано с возможностью взаимодействия конечного гетероцикла с не вступившим в реакцию амидразоном по связи  $O=C-N$ <sup>71, 75</sup>.

В отличие от реакции амидразонов с фталевым ангидридом, взаимодействие их с нафталевым ангидридом наиболее успешно осуществляется в среде ПФК<sup>71, 74-78</sup>. При конденсацииmonoамидразонов с ангидридами нафталевой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот, а также бисамидразонов с ангидридом нафталевой кислоты в среде ПФК с выходами, близкими к количественным, были получены замещенные бензо-*s*-триазолизохинолиноны (IV), бис(бензо-*s*-триазолохиназолиноны) (V), а также бензобис-*s*-триазолофенантролиндоны (VI):



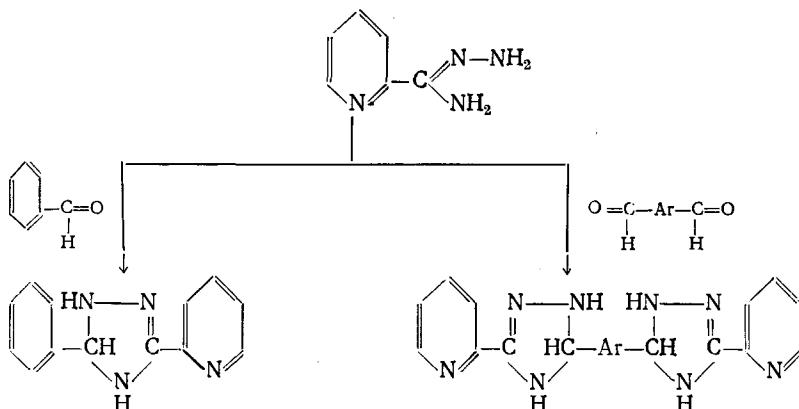
##### 5. Взаимодействие амидразонов с альдегидами и кетонами

Эта реакция впервые была изучена Пиннером<sup>23, 24</sup>, показавшим, что при взаимодействии незамещенных амидразонов с бензальдегидом в кислой среде образуются основания Шиффа:



Распространение этой реакции на фторированные моноамидразоны<sup>15</sup> позволило получить N-бензилиденгептрафторбутирамидразон, по-

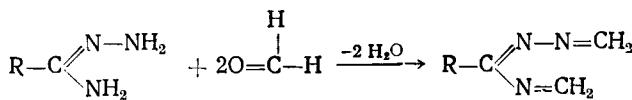
следующая обработка которого  $I_2$ , а затем  $\text{NaHSO}_3$  привела к образованию 2-(гептафторпропил)-5-фенил-1,2,4-триазола. Согласно данным Хергенротера и Карлсона<sup>80</sup>, исследовавших реакцию взаимодействия 2-пиридилиамидразона с ароматическими моно- и диальдегидами, циклическими продуктами этого взаимодействия являются дизамещенные моно- и *бис*-триазолины:



которые не превращаются в соответствующие 1,2,4-триазолы при обработке в различных условиях серой, хлоранилом, диметилсульфоксидом (ДМСО) и  $\text{FeCl}_3$ .

Эти авторы осуществили реакции взаимодействия 2-пиридилиамидразона с рядом моно- и дикетонов: ацетофеноном, *p*, *p'*-диацетилдифенилом, *p*-диацетилбензолом и 2,6-диацетилпиридином; при этом были получены соответствующие 3-метилзамещенные моно- и *бис*-триазолины<sup>80</sup>.

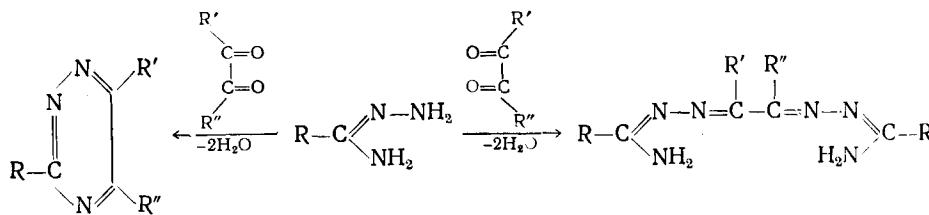
При конденсации амидразонов с избытком карбонильных соединений, обладающих высокой реакционной способностью, например с формальдегидом, реакция протекает как по  $\text{N}_1$ , так и по  $\text{N}_3$  атому амидразонной группы<sup>27</sup>:



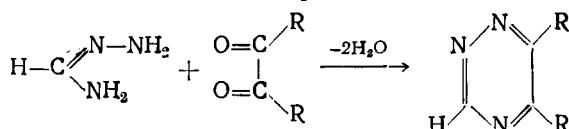
Принципиальная возможность взаимодействия обоих реакционных центров с карбонильными соединениями определила успешное протекание реакции незамещенных амидразонов с  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями.

## 6. Взаимодействие незамещенных амидразонов с $\alpha$ -дикарбонильными и поликарбонильными соединениями

Эта реакция приводит к образованию 1,2,4-триазинов<sup>26</sup>, либо ациклических продуктов<sup>81</sup>:

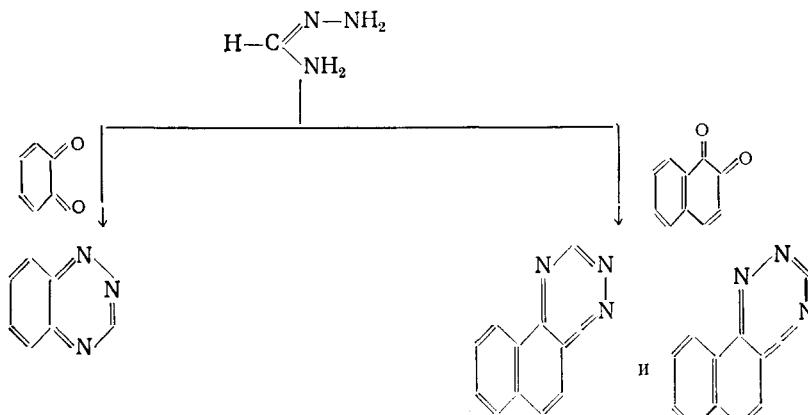


Данная реакция нашла широкое применение для синтеза ряда 1,2,4-триазинов путем взаимодействияmonoамидразонов с  $\alpha$ -дикарбонильными и бис- $\alpha$ -дикарбонильными соединениями, а также бисамидразонов с  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями. Так, взаимодействием формамидразона с различными  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями были получены моно- и дизамещенные 1,2,4-триазины<sup>82</sup>:

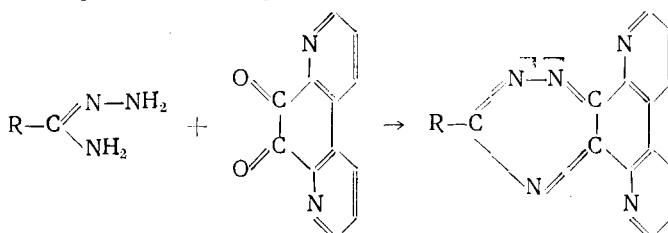


Ряд 1,2,4-триазинов с ароматическими карбо- и гетероциклическими заместителями на основе незамещенныхmono- и бисамидразонов синтезирован Кейзом<sup>8, 9</sup>, Калбертсоном<sup>83, 84</sup> и Хергенрозером<sup>85-87</sup>.

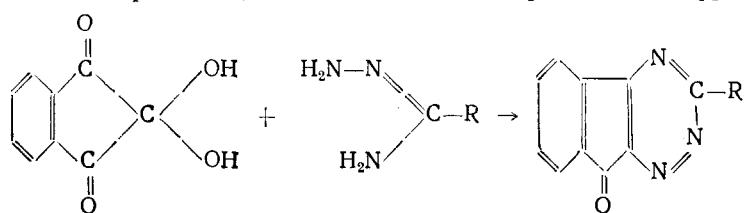
Значительное распространение получили синтезы конденсированных систем, включающих 1,2,4-триазиловые циклы, основанные на взаимодействии незамещенных амидразонов с *o*-хинонами и родственными им системами<sup>8, 9, 82</sup>. Так, при взаимодействии формамидаизона с *o*-бензохиноном и нафтохиноном-1,2 были получены 1,2,4-бензтриазин и два изомерных нафтотриазина<sup>82</sup>:



Еще более конденсированные системы — замещенные *acc*-триазино-(5,6*f*)<sup>4, 7</sup> — фенантролины — были получены Кейзом при взаимодействии ряда амидразонов с 4,7-фенантролин-5,6-дионом<sup>8, 9</sup>:



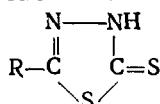
Наряду с  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями в реакции с амидразонами могут быть введены и поликарбонильные соединения; так, трикетоны, или их гидраты, конденсируются с амидразонами, образуя конденсированные гетероциклы, включающие 1,2,4-триазиновые фрагменты<sup>35</sup>:



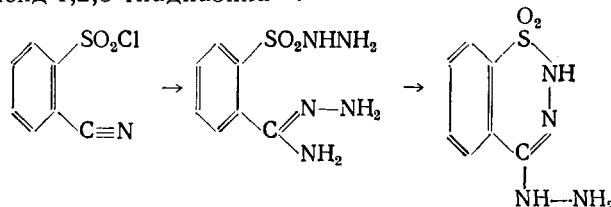
В качестве поликарбонильных соединений, используемых в реакциях конденсации с амидразонами, можно применять также кетокислоты и кетоэфиры общей формулы  $RO-CO-CO-CO-CO-OR$ <sup>88, 89</sup>. Продуктами их конденсации с амидразонами являются 1,2,4-триазинполикарбоновые кислоты или их эфиры.

### 7. Другие реакции амидразонов

Наряду с вышерассмотренными реакциями синтеза гетероциклических соединений на основе амидразонов были изучены другие превращения этих соединений. Так, при обработке амидразонов ароматических карбо- и гетероциклических кислот  $CS_2$  с высокими выходами (73–95%) получены 1,3,4-тиадиазолил-5-тионы<sup>90</sup>:

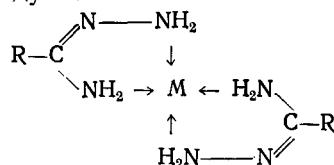


(R=фенил, нафтил, 2-, 3- и 4-пиридинил, 2-хинолил и т. д.). Амидразоны ароматических кислот, содержащие в *o*-положении сульфогидразидную группу, претерпевают реакции внутримолекулярной циклизации; так, *o*-сульфогидразидбензамидразон — продукт взаимодействия *o*-цианобензолсульфонилхлорида с гидразином — легко циклизуется в 4-гидразино-1,1-диоксид 1,2,3-тиадиазина<sup>91</sup>:



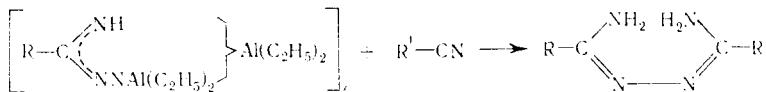
### 8. Образование комплексов с металлами

Амидразоны проявляют четко выраженную тенденцию к образованию с ионами переходных металлов комплексных соединений — интенсивно окрашенных продуктов с четкими температурами плавления.



Реакция комплексообразования протекает настолько легко, что может быть положена в основу аналитических методов для определения микротом количеств как амидразонов, так и ионов переходных металлов. В частности, обнаружено, что амидразон щавелевой кислоты может быть использован для обнаружения микротом количеств никеля<sup>18</sup>.

При взаимодействии двух эквивалентов триэтилалюминия с амидразонами в бензole образуются тетрамерные *бис*- (диэтилалюмино)амидразоны<sup>92</sup>:



Эти соединения растворимы в бензole и при взаимодействии с нитрилами превращаются в 1,4-дизамещенные диазабута-1-3-диен-1,4-диамины.

## VI. НЕЗАМЕЩЕННЫЕ БИСАМИДРАЗОНЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Если незамещенные моноамидразоны нашли лишь ограниченное практическое использование (среди их производных пиридинового ряда обнаружено несколько веществ, обладающих фармакологической и противомикробной активностью<sup>31, 39, 93-95</sup>), то незамещенные бисамидразоны дикарбоновых кислот приобретают все большее значение в качестве мономеров для синтеза ряда гетероцепных и, в частности, гетероциклических полимеров.

Рассмотрение вышеприведенных реакций образования гетероциклов из амидразонов показывает, что незамещенные амидразоны, подобно *o*-фенилендиамину, легко вступают в реакции взаимодействия: 1) с карбоновыми кислотами и их производными, образуя при последующей циклизации 1,3,4-оксадиазольные, или 1,2,4-триазольные циклы (из *o*-фенилендиамина при этом получаются 2-замещенные бензимидазолы); 2) с циклическими ангидридами ароматических *o*-, или пери-дикарбоновых кислот с последующим образованием гетероциклов, которые можно объединить общим названием ароилен-*s*-триазолы (*o*-фенилендиамин в аналогичных реакциях дает ароиленбензимидазолы); 3) с  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями с образованием 1,2,4-триазинов (*o*-фенилендиамин в аналогичных реакциях дает хиноксалиновый цикл). Поскольку *бис*-(*o*-фенилендиамины) в последние годы нашли широкое распространение в синтезе термостойких гетероциклических полимеров<sup>96</sup>, естественно, что их «аналоги» — бисамидразоны — также привлекли внимание исследователей в качестве потенциальных полифункциональных мономеров.

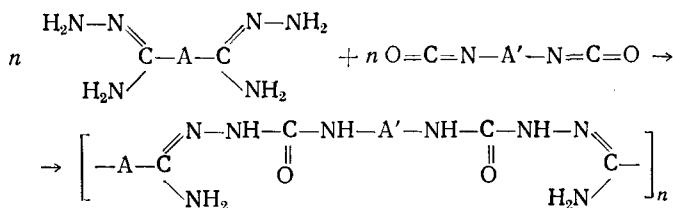
Поскольку нуклеофильная реакционная способность гидразинных фрагментов амидразонов сравнима с реакционной способностью аминогрупп в *o*-фенилендиамине, или даже превосходит последнюю<sup>80</sup>, синтез полимеров на основе бисамидразонов может быть проведен в тех же условиях, что и получение полимеров на основе *бис*-(*o*-фенилендиамины).

Следует, однако, отметить, что бисамидразоны обладают одним существенным преимуществом по сравнению с *бис*-(*o*-фенилендиамины). Как известно<sup>97</sup>, синтез термостойких гетероциклических полимеров чаще всего осуществляется путем двухстадийного процесса с участием полифункциональных мономеров; на первой стадии процесса в мягких условиях осуществляются реакции синтеза линейных форполимеров, что требует реализации для каждого мономера реакционной функциональности, равной 2. Образующиеся на первой стадии линейные полимеры содержат свободные функциональные группы, расположенные таким образом, что на второй стадии реакции под действием тепла, или химических реагентов, может происходить образование гетероциклов. Получение на первой стадии процесса линейных полимеров определяет необходимость селективности поликонденсационного процесса и, в наиболее частом случае, селективности полиамидирования. При осуществлении полиамидирования путем взаимодействия полифункциональных нуклеофильных соединений с производными поликарбоновых кислот селективность процесса достигается тем легче, чем больше различие нуклеофильной реакционной способности реакционных центров, расположенных в *o*- или  $\alpha$ -положениях друг к другу<sup>98, 99</sup>. Альтернативным условием селективного полиамидирования является резкая пассивация реакционного центра после вступления группы, находящейся в *o*- или  $\alpha$ -положении к нему, в реакцию амидирования. Поскольку аминогруппы *бис*-(*o*-фенилендиаминов) обладают сравнительно близкой нуклеофильной реакционной способностью, реакции их взаимодействия с высокоак-

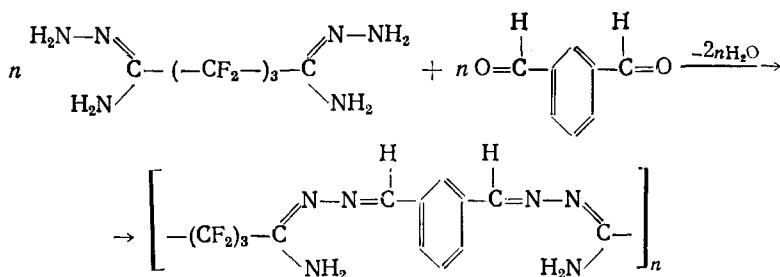
тивными производными карбоновых кислот часто протекают с нарушением селективности процессов, приводящим к гелеобразованию и, следовательно, к невозможности переработки форполимеров в целевые продукты. В бисамидразонах, в отличие от бис-(*o*-фенилендиаминов), нуклеофильные реакционные способности гидразинного и амидного центров резко отличаются, что позволяет осуществлять поликонденсационные процессы с их участием с высокой степенью селективности. Это обстоятельство, в сочетании с относительной доступностью ряда бисамидразонов и их устойчивостью к окислению выдвигает эти соединения в число весьма перспективных мономеров.

Все вышесказанное относится не только к реакциям взаимодействия бисамидразонов с производными поликарбоновых кислот, но и к процессам их взаимодействия с дикарбонильными соединениями и дизоцианатами.

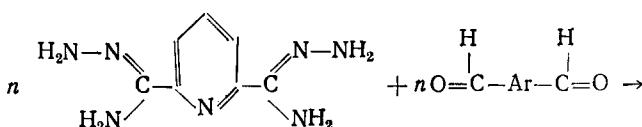
Высокомолекулярные пленко- и волокнообразующие поли-(карбамоиламидразоны) были получены путем взаимодействия бисамидразонов с дизоцианатами в аprotонных биполярных растворителях, содержащих LiCl, при 20–50°<sup>100</sup>:

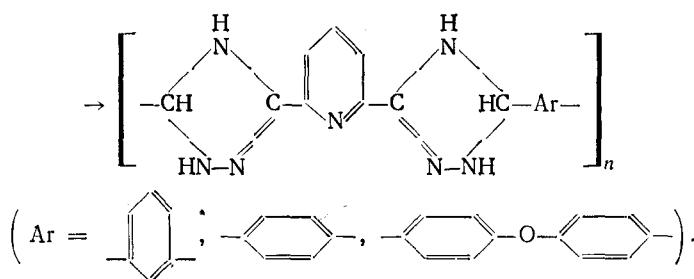


Полимеры, включающие фрагменты типа оснований Шиффа (поли-арилidenамидразоны) были получены путем взаимодействия гексафтор-глутаробисамидразона с изофталальдегидом<sup>101</sup>:



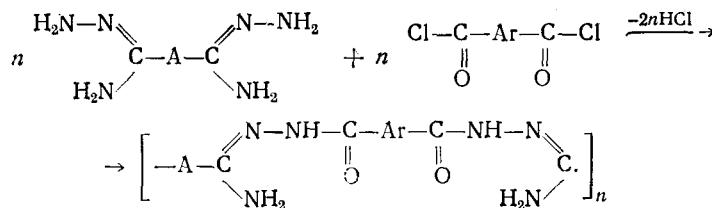
В обоих случаях<sup>100, 101</sup> имеется возможность превращения полученных полимеров в гетероциклические системы, однако однозначных данных о реализации этой возможности не приведено. В отличие от этих исследований, в работе Хергенрозера<sup>80</sup> однозначно показано, что взаимодействие бисамидразона пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты с ароматическими диальдегидами приводит к образованию полигетриазолинов:





Политриазолины ограниченно растворимы в *m*-крезоле, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, муравьиной и трифтторуксусной кислотах. Характеристические вязкости растворов этих полимеров составляют  $0,51 \div 0,61 \text{ дL/g}$ , что позволяет получать из их растворов в кислотах прочные эластичные пленки. Согласно данным термогравиметрического анализа, у этих полимеров начинается деструкция в температурном интервале  $280 \div 400^\circ$ ; попытки их превращения в соответствующие поли-1,2,4-триазолы оказались безрезультатными.

Ряд работ посвящен взаимодействию бисамидразонов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот и последующему превращению полученных поли(ациламидразонов)<sup>53, 54, 63, 64, 101-108</sup>. Синтез поли(ациламидразонов) был осуществлен путем взаимодействия бисамидразонов щавелевой<sup>63, 64, 103-108</sup>, изофталевой<sup>102</sup>, терефталевой<sup>102</sup> и пиридин-2,6-дикарбоновой<sup>53, 54</sup> кислот с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях поликонденсации на границе раздела фаз<sup>53, 54, 63, 64, 103-108</sup> и низкотемпературной поликонденсации в амидных аprotонных растворителях<sup>53, 54, 63, 64, 102, 104</sup>.

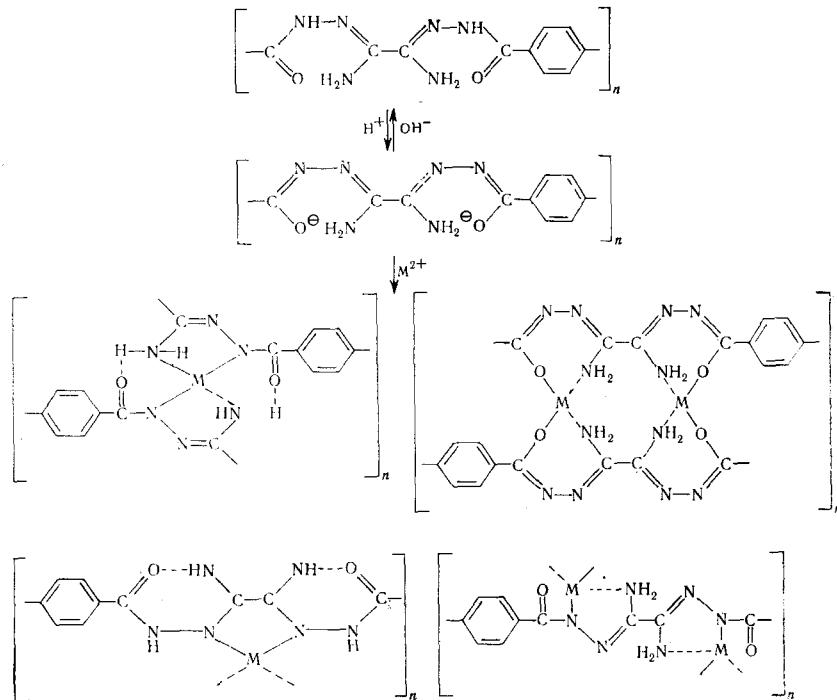


Наиболее высокомолекулярные из полученных поли(ациламидразонов) обладают пленко- и волокнообразующими свойствами<sup>53, 54, 103, 105, 107-110</sup>

Превращение поли(ациламидразонов) в соответствующие поли-(1,2,4-триазолы) было осуществлено нагреванием их в высококипящих растворителях, например в *t*-крезоле<sup>53, 54</sup>, или термообработкой их в твердой фазе при температуре, превышающей 250°<sup>53, 54, 63, 64, 102, 105, 108</sup>. Полимеры, полученные твердофазной термообработкой поли-(ациламидразонов), содержат, согласно данным анализа выделяющихся продуктов, 1,4–4% оксадиазольных циклов<sup>53, 54</sup>. Циклизация поли-(ациламидразонов) в сильных кислотах — дихлоруксусной<sup>63, 64</sup>, трифторуксусной<sup>53, 54</sup>, ПФК<sup>53, 54</sup> и серной<sup>53, 54</sup> сопровождалась образованием поли-1,3,4-оксадиазолов.

Полученные таким образом поли-1,2,4-триазолы и поли-1,3,4-оксадиазолы растворимы в конц.  $H_2SO_4$  и, согласно данным динамического термогравиметрического анализа, начинают деструктироваться на воздухе при  $\sim 420^\circ$ .

Исключительно большой интерес — в связи с актуальной проблемой создания огнестойких полимеров — представляют хелатные полимеры, являющиеся продуктами взаимодействия поли-(ациламидразонов) с катионами различных металлов —  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Aa}^{+}$  и т. д.<sup>103, 109</sup>. Наибольшее распространение нашли хелатированные полимеры из поли-(ациламидразонов) на основе оксалилбисамидразонов и терефталоилхлорида, для которых предположено следующее строение<sup>103</sup>:



Эти полимеры обладают весьма высокой огнестойкостью и используются в качестве огнестойкого волокна «Enkatherm»<sup>103</sup>. В таблице приведены сравнительные величины кислородных индексов различных волокон, демонстрирующие заметное превосходство «Enkatherm» над другими волокнами.

В ряду других попыток синтеза полимеров на основе бисамидразонов и производных дикарбоновых кислот следует выделить работу Рида с сотр.<sup>67</sup>, в которой было осуществлено взаимодействие бисамидразонов.

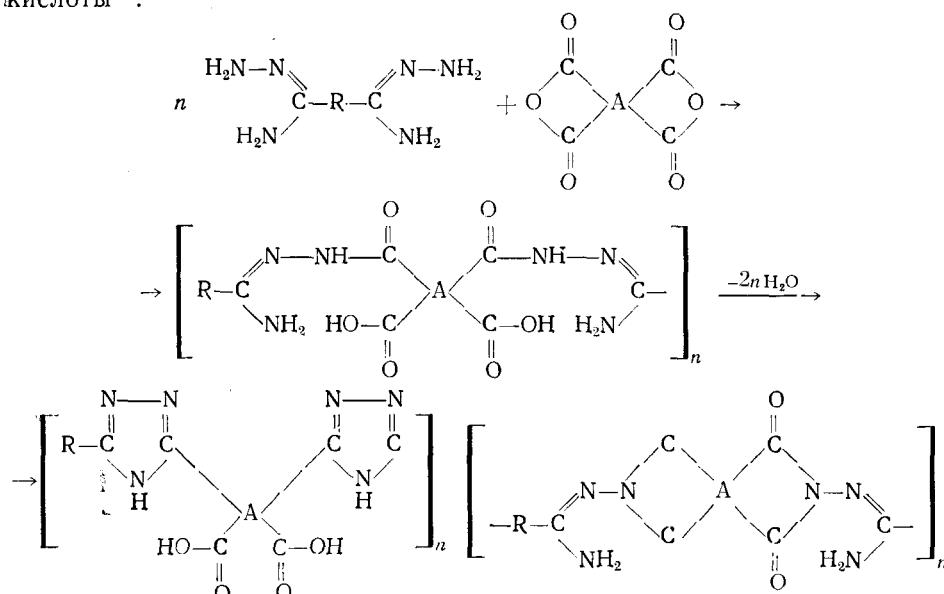
Характеристика огнестойкости ряда волокон

Полимерное волокно	Температура спонтанного воспламенения, $^{\circ}\text{C}$	Кислородный индекс	Полимерное волокно	Температура спонтанного воспламенения, $^{\circ}\text{C}$	Кислородный индекс
Хлопковое	400	0,18	Полиакрилонитрильное	560	0,18
Полипропиленовое	440	0,18	Шерстяное	590	0,25
Ацетатное	480	0,18	«Номех»	—	0,28
Полиэфирное	510	0,20	Полибензимидазольное	—	0,41
Найлон	530	0,22	«Enkatherm»	—	0,52

щавелевой и терефталевой кислот с бисиминоэтиловыми эфирами этих же кислот в среде низших спиртов с последующей термообработкой. Продуктами реакции, по мнению авторов<sup>67</sup>, являются низкомолекулярные поли-1,2,4-триазолы.

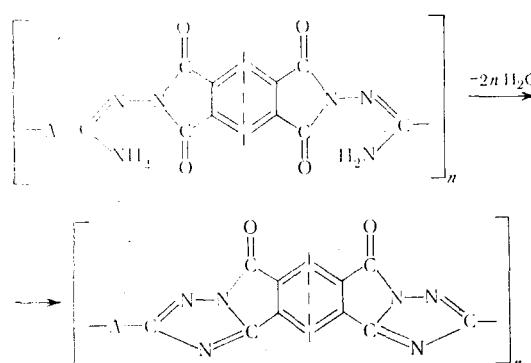
В последнее время все больший интерес привлекают реакции синтеза частично «лестничных» полимеров на основе бисамидразонов дикарбоновых кислот. Впервые взаимодействие бисамидразонов с диангидридами было осуществлено Ридом<sup>67</sup> на примере оксалилбисамидразона и диангидридов пиromеллитовой и циклопентантетракарбоновой кислот в среде пиридина. Полученным продуктам было приписано строение политриазолов, содержащих карбоксильные боковые группы.

Иная структура — полиаминоимидная — была предположена для продуктов взаимодействия бисамидразонов с диангидридом пиromеллитовой кислоты<sup>72</sup>.



Первая стадия процесса — синтез поли-(*o*-карбокси)ациламидразонов — осуществлена в диметилсульфоксиде. Полученные высокомолекулярные полимеры переводили в пленки и подвергали полициклодегидратации.

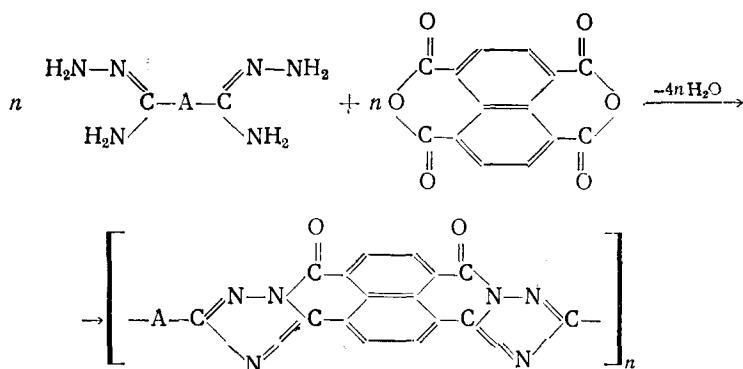
В ходе последующих исследований<sup>34, 68–71</sup> было показано, что поли-(аминоимиды) являются лишь промежуточными структурами, образующимися при сравнительно мягких условиях циклизации; при более высоких температурах они превращаются в политриазолоизоиндолоны:



Вероятно, при спектральном исследовании строения полученных полимеров, авторы работ <sup>67, 72</sup> не учли того, что политриазолоизоиндолоны, как и многие другие гетероциклические полимеры, являются недоциклизованными полимерными структурами и содержат значительное количество дефектных звеньев, определяющих появление в ИК-спектрах полимеров дополнительных полос поглощения.

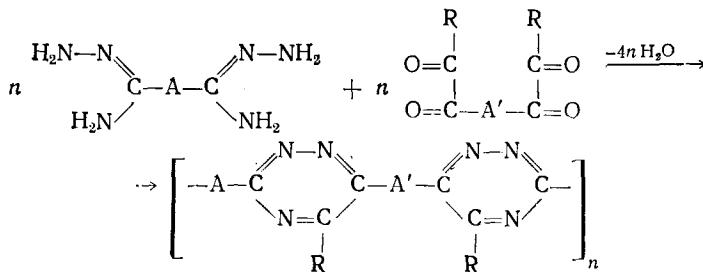
Наличие в рассматриваемых полимерных структурах дефектных звеньев, а также склонность самих изоиндолотриазолоновых циклов к деструкции по связям  $\text{C}-\text{CO}-$  и  $-\text{OC}-\text{N}-$  и к гидролизу определяют сравнительно низкие термические характеристики этих полимеров — большинство политриазолоизоиндолонов начинает деструктироваться при температурах, не превышающих  $400^\circ$  <sup>69-71</sup>.

Значительно большей термостойкостью обладают полибензобистриазолофенантролины (полинафтоилентриазолы) — продукты взаимодействия бисамидразонов дикарбоновых кислот с нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислотой, или ее диангидридом <sup>71, 73, 76-78</sup>. Синтез этих полимеров осуществляется одностадийной полициклоконденсацией в ПФК или двухстадийной полициклоконденсацией с проведением первой стадии с гексаметилфосфорамиде в соответствии со следующей схемой:



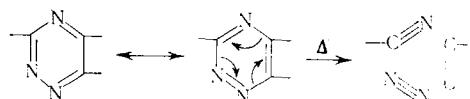
Более эффективным применительно к данным полимерам является одностадийный процесс в ПФК, позволяющий получать пленкообразующие полимеры с логарифмической вязкостью растворов  $\sim 2,5 \text{ дL/g}$ . Полибензобистриазолофенантролины, растворимые в серной и метансульфоновой кислотах, начинают заметно терять в весе на воздухе при  $500^\circ$  в условиях динамического и при более  $400^\circ$  — в условиях изотермического термогравиметрического анализов.

Ряд высокомолекулярных поли-1,2,4-триазинов получен взаимодействием бисамидразонов дикарбоновых кислот с бис-( $\alpha$ -дикарбонильными) соединениями <sup>85-87, 111</sup> в соответствии со следующей схемой:



Взаимодействие бисамидразонов дикарбоновых кислот с диглиоксалиями было осуществлено Хергенрозером<sup>85, 87</sup> и Калбертсоном<sup>111</sup> в среде полярных органических растворителей — *m*-крезола<sup>85, 87</sup>, гексаметилфосфорамида<sup>111</sup> и т. д. — при 0° до температуры кипения растворителей с последующей термообработкой полимеров, или без нее. В качестве исходных бисамидразонов были использованы соответствующие производные пиридин-2,6-дикарбоновой<sup>85, 111</sup>, щавелевой<sup>87, 111</sup>, а также малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, себациновой, изофтальевой и терефталевой кислот<sup>111</sup>. В качестве диглиоксалей были использованы гидрат 4,4'-диглиоксалилдифенилоксида<sup>85, 87, 111</sup>, 1,4-диглиоксалилбензол, 4,4'-диглиоксалилдифенилсульфид<sup>87, 111</sup>, а также 1,2-диглиоксалилнафталин, 1,3-диоксалил-2-хлорбензол, и т. д.<sup>111</sup>

Полностью ароматические поли-1,2,4-триазины характеризуются ограниченной, или частичной растворимостью в полярных растворителях типа *m*-крезола, диметилсульфоксида, диметилацетамида и гексаметилфосфорамида. Согласно данным динамического термогравиметрического и дифференциального термического анализов, они начинают интенсивно деструктироваться при ~400° на воздухе и при 450° в инертной среде. Сравнительно невысокая термоокислительная и термическая устойчивость этих полимеров объясняется легкостью выделения азота



и окисления фрагмента  $\text{C}=\text{N}$  триазинового цикла<sup>85</sup>.

Поли-1,2,4-триазины, обладающие значительно лучшей растворимостью в полярных органических растворителях и большей термоокислительной стабильностью по сравнению с рассмотренными полимерами, были получены взаимодействием бисамидразонов дикарбоновых кислот с бисбензилами. В качестве бисамидразонов дикарбоновых кислот были использованы соответствующие производные пиридин-2,6-дикарбоновой<sup>85, 86</sup> и щавелевой<sup>87</sup> кислот, а в качестве бисбензилов — 4,4'-бис-(фенилглиоксалоил)дифенилоксид<sup>85-87</sup>, 1,3- и 1,4-бис-(фенилглиоксалоил)бензолы, 4,4'-бис-(фенилглиоксалоил)дифенилсульфид<sup>86, 87</sup>, а также 4,4'-бис-(фенилглиоксалоил)дифенилметан и 4,4'-бис-(фенилглиоксалоил)бензофенон<sup>86</sup>. Полученные полимеры размягчаются при 270—330° в отличие от незамещенных поли-1,2,4-триазинов и характеризуются высокой устойчивостью к изотермическому термостарению на воздухе при 260° в течение 1000 час.<sup>87</sup>; при 290° эти полимеры теряют 20—25% исходного веса за 45 час. Полученные полимеры могут быть использованы в качестве термостойких пленок адгезивов и связующих для стеклопластиков<sup>86</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. S. Smith, Open Chain Nitrogen Compounds, vol. 2, W. A. Benjamin Inc., New York, N. Y., 1966.
2. D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlie, L. R. Newlands, Chem. Revs., 70, 151 (1970).
3. E. Lieber, G. B. L. Smith, Chem. Revs., 25, 213 (1939).
4. F. Kurzer, L. E. A. Godfrey, Chem. Ind. (London), 1962, 1584.
5. F. Kurzer, L. E. A. Godfrey, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 2, 459 (1963).
6. G. Pelizzari, A. Gaiter, Gazz. Chim. Ital., 44, 72 (1914).
7. D. D. Libman, R. Slack, J. Chem. Soc., 1956, 2253.
8. F. H. Case, J. Org. Chem., 30, 931 (1965).
9. F. H. Case, J. Org., Chem., 31, 2398 (1966).

10. F. H. Case, L. K. Kesson, *J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 483 (1967).
11. Пат. США 111520 (1963); С. А., **60**, 5525 (1964).
12. Англ. пат. 951653 (1964); С. А., **61**, 4378 (1964).
13. H. C. Brown, D. Pilipovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4700 (1960).
14. Пат. США 3102889 (1963); С. А., **60**, 4155 (1964).
15. Пат. США 3115498 (1963); С. А., **60**, 5512 (1964).
16. Th. Kurtius, G. M. Dedichen, *J. Prakt. Chem.*, [2], **50**, 245 (1894).
17. L. O. Brockway, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **19**, 868 (1933).
18. G. M. Dedichen, *Thesis Avhndl. Norsuke Videnskaps.—Akad., Oslo, Mat.—Naturv. Kl.* 1936, No. 5; С. А., **31**, 4985 (1937).
19. T. K. Brotherton, J. W. Lynn, *Chem. Rev.*, **59**, 841 (1959).
20. P. M. Hergenrother, *J. Polymer Sci.*, **A7**, 945 (1969).
21. E. Müller, L. Herrdegen, *J. prakt. Chem.*, [2], **102**, 113 (1921).
22. A. Pinner, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, Oppenheim, Berlin, 1892.
23. A. Pinner, *Ber.*, **27**, 985 (1894).
24. A. Pinner, N. Caro, Там же, **28**, 465 (1895).
25. A. Pinner, Там же, **30**, 1871 (1897).
26. A. Pinner, *Ann.*, **297**, 221 (1897).
27. A. Pinner, Там же, **298**, 1 (1897).
28. W. Lossen, J. Colman, Там же, **298**, 107 (1897).
29. J. Colman, *Ber.*, **30**, 2010 (1897).
30. C. Ainsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5728 (1953).
31. J. Bertrand, C. Dobritz, H. Beerens, *Bull. Soc. Pharm. Lille*, **1**, 39 (1956); С. А., **51**, 1168 (1957).
32. W. Oberhummer, *Monatsh. Chem.*, **57**, 106 (1931).
33. W. Oberhummer, Там же, **63**, 285 (1933).
34. H. Kersten, G. Meyer, *Makromol. Chem.*, **138**, 265 (1970).
35. W. Ried, P. Schomann, *Ann.*, **714**, 128 (1968).
36. Ц. Г. Иремашвили, Канд. диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1973.
37. Пат. США 3112334 (1963); С. А., **60**, 5342 (1964).
38. W. J. Van Der Burg, *Rec. trav. chim.*, **74**, 257 (1955).
39. Т. Н. Сычева, Т. Х. Трунин, И. В. Лебедева, М. Н. Шукина, *ЖОХ*, **32**, 3669 (1962).
40. E. Bamberger, P. de Greyter, *Ber.*, **26**, 2385 (1893).
41. T. Kaufmann, *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, **3**, 217 (1963).
42. T. Kaufmann, S. Spaude, D. Wolf, *Ber.*, **97**, 3436 (1964).
43. T. Kaufmann, L. Ban, Там же, **99**, 2600 (1966).
44. H. Neunhoeffer, H. Hennig, Там же, **101**, 3947 (1968).
45. А. П. Греков, *Органическая химия гидразина*, 8, «Техника», Киев, 1966.
46. B. Baccar, J. Barrans, С. г., *C263*, 743 (1969).
47. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. Л. Симонова, Г. С. Шор, Е. А. Рыбаков, *ЖОХ*, **5**, 1404 (1969).
48. H. Weiland, «Die Hydrazine», Enke, Stuttgart, 1913, стр. 194.
49. F. R. Benson, *Chem. Rev.*, **11**, 1 (1947).
50. T. Kuraishi, R. N. Castle, *J. Heterocycl. Chem.*, **1**, 42 (1964).
51. K. T. Potts, *Chem. Rev.*, **61**, 87 (1961).
52. Дж. Бойер, *Гетероциклические соединения*, под ред. Эльдерфильда, гл. 5, «Мир», М., 1965.
53. P. M. Hergenrother, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 965 (1969).
54. P. M. Hergenrother, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, **10**, 772 (1969).
55. P. M. Hergenrother, *Macromolecules*, **3**, 10 (1970).
56. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ц. Г. Иремашвили, Авт. свид. СССР 334219 (1972). Бюлл. изобр. 1972, № 12.
57. V. V. Korshak, A. L. Rusanov, Ts. G. Iremashvili, I. V. Zhuravleva, E. L. Baranov, *Macromolecules*, **6**, 483 (1973).
58. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ц. Г. Иремашвили, И. В. Журавлева, Е. Л. Баранов, Высокомолек. соед., *A16*, 1516 (1974).
59. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ц. Г. Иремашвили, И. В. Журавлева, С. С. Гитис, А. Л. Вулах, В. М. Иванова, ХГС, 1973, 1574.
60. P. M. Hergenrother, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, **12**, (1) 255 (1971).
61. P. M. Hergenrother, *J. Polymer Sci.*, **A9**, 2377 (1971).
62. P. M. Hergenrother, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 131 (1972).
63. M. Saga, T. Shono, *J. Polymer Sci.*, **84**, 869 (1966).
64. M. Saga, T. Shono, K. Shinra, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 225 (1966).
65. H. Weidinger, J. Kranz, *Ber.*, **96**, 1049 (1963).
66. H. Weidinger, J. Kranz, Там же, **96**, 1064 (1963).
67. W. Ried, R. Giese, *Naturwiss.*, **53**, 381 (1966).
68. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2661.
69. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашашивили, *Сообщения АН ГССР*, **72** (2) 357 (1973).

70. *B. B. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ц. Г. Иремашвили*, Авт. свид. СССР 398578 (1973); *Бюлл. изобр.*, 1973, № 38.
71. *V. V. Korshak, A. L. Rusanov, S. N. Leont'eva, T. K. Jashiashvili*, *Macromolecules* (в печати).
72. Франц. пат. 2014752 (1970); С. А., 74, 4018 (1971).
73. *С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашашвили*, Тезисы XVIII конф. по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 62.
74. *B. B. Коршак, А. Л. Русанов, Ц. Г. Иремашвили, С. Н. Леонтьева*, Тезисы I Всес. конф. по химии гетероциклических соединений (азотистые гетероциклы), М., 1973, стр. 64.
75. *B. B. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашашвили*, *ХГС* (в печати).
76. *R. C. Evers*, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 12 (1), 240 (1971).
77. *R. C. Evers*, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 11, 1449 (1973).
78. *B. B. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашашвили*, Сообщения АН СССР 75 (1), 109 (1974).
79. *E. C. Кронгауз, А. Л. Русанов, Т. Л. Ренард*, Усп. химии, 39, 1591 (1970).
80. *P. M. Hergenrother, L. A. Calson*, *J. Polymer Sci.*, A8, 1003 (1970).
81. *K. Matsuda, L. T. Morin*, *J. Org. Chem.*, 26, 3783 (1961).
82. *H. Neunhoeffer, H. Hennig*, *Ber.*, 101, 3952 (1968).
83. *B. M. Culbertson, C. R. Parr*, *J. Heterocycl. Chem.*, 4, 422 (1967).
84. Пат. США 3498981 (1970).
85. *P. M. Hergenrother*, *J. Polymer Sci.*, A7, 945 (1969).
86. *P. M. Hergenrother, D. K. Kiyohara*, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A5 (2), 365 (1971).
87. *P. M. Hergenrother*, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A7 (3), 573 (1973).
88. *P. Schmidt, J. Druey*, *Helv. chim. acta*, 38, 1560 (1955).
89. *R. Rätz, H. Schroeder*, *J. Org. Chem.*, 23, 1931 (1958).
90. *S. Kubota, J. Koida, T. Kosaka, O. Kirino*, *Chem. Pharm. Bull.*, 18 (8), 1696 (1970).
91. *E. Schrader*, *J. prakt. Chem.*, 96, 180 (1917).
92. *T. Kaufmann, L. Ban, D. Kuhlmann*, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6, 256 (1967).
93. *D. Libermann, N. Rist, F. Grundbach*, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 321 (1946).
94. *P. Sensi, M. T. Timbal, A. M. Greco*, *Antibiot. Chemotherapy.*, 12, 488 (1962); С. А., 58, 1304 (1963).
95. *A. M. Greco, R. Ballotta, P. Sensi*, *Farmaco (Pavia) Ed. Sci.*, 16, 755 (1961); С. А., 57, 12474 (1962).
96. *В. В. Коршак*, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
97. *V. V. Korshak, M. M. Teplyakov*, *J. Macromol. Sci., Chem.*, C5, 409 (1971).
98. *В. В. Коршак, А. Л. Русанов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 289.
99. *В. В. Коршак, А. Л. Русанов*, *Polimery*, 8, 400 (1970).
100. Пат. ФРГ 2061195 (1972); С. А., 77, 102 430 (1972).
101. Пат. США 3061590 (1962); С. А., 50, 8057 (1963).
102. *В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2663.
103. *D. W. van Krevelen*, *Angew. Makromol. Chem.*, 22, 133 (1972).
104. Бельг. пат. 705592 (1966).
105. Бельг. пат. 712798 (1967).
106. Пат. США 3544528 (1967).
107. Пат. США 3583953 (1967).
108. Пат. США 3718625 (1973).
109. Mater. Plastiche ed Elastomeri, 10, 870 (1972).
110. *F. C. A. A. Van Berkel, H. Grotjahn*, *Appl. Polym. Symp.*, 21, 67 (1973).
111. Пат. США 3594349 (1971); Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1972, № 9, 6.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР, Москва