

УДК 541.64 : 542.952/.954

СИНТЕЗ ПОЛИАЗИНОВЫХ БЛОКОВ С КОНЦЕВЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Е. Т. Панкратова, Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик

Полимеры с системой сопряженных кратных связей обладают полупроводниковыми и во многих случаях другими цennыми свойствами, такими, как высокая магнитная восприимчивость, каталитическая активность и т. п.

Однако из-за жесткости цепей и невысокого молекулярного веса полисопряженных систем, получаемых методом полимеризации или поликонденсации, последние не обладают достаточно хорошими физико-механическими свойствами, необходимыми для практического использования полимеров. Как возможный путь преодоления описанных затруднений был предложен метод получения блок-сополимеров на основе блоков с системой сопряжения и концевыми функциональными группами. Первые данные были получены на примере полицифовых оснований [1].

Известен ряд работ по синтезу полиазинов на основе гидразина и некоторых дикарбонильных соединений [2—4]. Однако при поликонденсации эквимолярных количеств реагентов были получены нерастворимые и неплавкие полимеры. Несмотря на то, что получаемые полиазины при повышенных температурах склонны к распаду с выделением азота, такие полимеры интересны даже как термостойкие полимеры, так как согласно [4] полимерные продукты их распада обладают довольно определенной структурой и высокой термической стабильностью.

Нами был осуществлен синтез полиазиновых блоков из гидразина и бензила с системой сопряжения и концевыми реакционноспособными группами. Было обнаружено, что процесс характеризуется рядом особенностей.

Экспериментальная часть

Бензил марки ч.д.а. дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме при 40°; т. пл. 94,8°; литературные данные 94—95° [3].

Гидразин (безводный) идентифицировали по показателю преломления n_D^{35} 1,4646; литературные данные — n_D^{35} 1,4644 [5].

Анализ на содержание углерода и водорода проводили по методике Прегля для трудноожигаемых соединений [6]. Анализ на содержание азота проводили по методике Дюма-Прегля [7].

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 в области 600—3600 см^{-1} в таблетках KBr или в хлороформе; УФ-спектры — в хлороформе на приборе Perkin-Elmer в области 220—390 мкм ; ЯМР-спектры — на приборе ЦЛА, частота 40 Мгц . Молекулярный вес олигомеров определяли по методике Раста в камфоре [8].

Дифрактограммы снимали на приборе УРС-50, используя K_{α} -излучение меди, выделенное никелевым фильтром.

Синтез блоков в ледяной уксусной кислоте проводили по методике [3]. Синтез блоков в тетрагидрофуране (ТГФ) вели при суммарной концентрации исходных реагентов 15% в кипящем растворителе в течение 6 час. Продукт реакции выделяли водой, осадок промывали спиртом, непрореагировавший бензил экстрагировали абсолютным эфиром и сушили в вакууме при 60°.

Синтез блоков в ампулах. В предварительно отрецированные ампулы помещали смесь бензила и гидразина при суммарной концентрации в этаноле 15%. Ампулы запаивали при охлаждении до —78°, после чего прогревали при 100° в течение 60 час. Охлажденные ампулы вскрывали, продукты выделяли добавлением воды к спиртовому раствору. Дальнейшую обработку проводили аналогично описанной выше.

Синтез блоков в этаноле с хлористым алюминием в качестве катализатора проводили при суммарной концентрации исходных веществ 10%. Реакционную смесь прогревали в течение часа при температуре кипения спирта, затем добавляли

безводный хлористый алюминий. Вскоре наблюдалось выпадение из раствора осадка, после чего систему прогревали еще 6 час. Продукт выделяли из спирта водой и промывали разбавленной HCl, водой, спиртом; непрореагировавший бензил экстрагировали спиртом.

Синтез блоков из бензила и гидразингидрохлорида. Концентрация исходных веществ в этаноле 10%; время реакции 3 часа. Выделение и очистку продукта реакции проводили описанным выше методом.

Реакцию дикарбонильного блока с гидразином проводили в уксусной кислоте при 80° в течение 6 час. при мольном соотношении блок : гидразин = 1 : 2; суммарная концентрация 10%. Затем отфильтровывали нерастворивший-

Таблица 1

Условия хроматографирования полученных продуктов

Обозначение продукта	Элюирующая смесь	Соотношение, об. %	R _f , продукта	R _f , бензила
П-5	Гексан — хлороформ	70 : 30	0,06	0,32
П-5	Гексан — диэтиловый эфир — этанол	80 : 20 + + 10 капель	0,14	0,32
П-1	Гептан — хлороформ	80 : 20	0,23	0,70
П-1	Гексан — диэтиловый эфир	90 : 10	0,17	0,84
П-40	Гексан — ДМФА — ацетон	80 : 10 : 10	0,09	0,62
П-40	Гексан — ацетон — формамид	80 : 15 : 5	0,32	0,53
П-40	Октан — хлороформ — ацетон	70 : 20 : 10	0,29	0,78
П-44-2	Гептан — ацетон	90 : 10	0,63	—
П-44-2	Гептан — хлороформ	80 : 20	0,46	—
П-44-2	Гептан — ацетон	90 : 10	0,63	—
П-44-3	Гептан — хлороформ	80 : 20	0,48	—

ся осадок, промывали его водой, спиртом, сушили в вакууме при 60°. Из фильтрата при разрежении и слабом нагревании отгоняли растворитель до начала кристаллизации, затем охлаждали колбу, осадок отфильтровывали, трижды переосаждали из хлороформа гексаном и перекристаллизовывали из эфира.

Гидразинолиз проводили по методике [9] при нагревании продуктов в токе аргона с избытком гидразингидрата при 100°. Непрореагировавший осадок отфильтровывали, промывали спиртом, сушили в вакууме до постоянного веса. Из фильтрата при разрежении отгоняли гидразингидрат, твердый продукт переосаждали из хлороформа гексаном, сушили в вакууме при 60°.

Синтез дигидразида уксусной кислоты. Смесь гидразингидрата с трехкратным избытком уксусной кислоты в токе аргона выдерживали при 80° в течение 6 час., после чего отгоняли уксусную кислоту и непрореагировавший гидразингидрат. Твердый продукт растворяли в хлороформе, после чего выделяли добавлением гексана. Дважды переосажденный продукт перекристаллизовывали из диэтилового эфира и сушили в вакууме.

Контроль за очисткой полученных продуктов от исходных веществ осуществляли методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое оксида алюминия (активность II—III) со свидетелем — бензилом. Хроматограммы проявляли в УФ-свете. Результаты приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Синтез полиазиновых блоков с концевыми карбонильными группами проводили по методике [3] в ледяной уксусной кислоте при мольном соотношении бензил : гидразин = 5 : 4. Сразу же выпадал осадок желтого цвета, который был выделен и обозначен П-5. Продукт П-5 — кристаллический; он растворяется в диметилформамиде (ДМФА), ТГФ, пиридине, бромбензоле, крезолах, хлороформе, частично в уксусной кислоте и нерастворим в воде, спирте, гексане.

ИК-спектр П-5 (рис. 1) имеет много общих черт со спектром бензила. Наблюдаются следующие характеристические полосы поглощения:

1680 ($\nu_{C=O}$), 690 и 770 (δ -колебания водорода в монозамещенном бензольном кольце); 1450, 1500, 1580 и 1610 см^{-1} (скелетные колебания бензольного кольца). Полоса 1610 см^{-1} также может быть отнесена к валентным колебаниям C=N-связи [10].

В УФ-спектре (рис. 2) П-5 имеется два максимума поглощения: 255 ммк — бензольное кольцо [11] и 317 ммк — C=N-связи, сопряженные между собой и с C=O-группами [11, 12].

Элементарный состав, молекулярный вес и температура плавления продукта (табл. 2) хорошо согласуются с литературными данными для кетазина $C_{22}H_{20}N_2O_2$ [13].

Структура продукта П-5 подтверждена также реакцией гидразинолиза. За 8 час. продукт полностью деструктируется до дигидразона бензи-

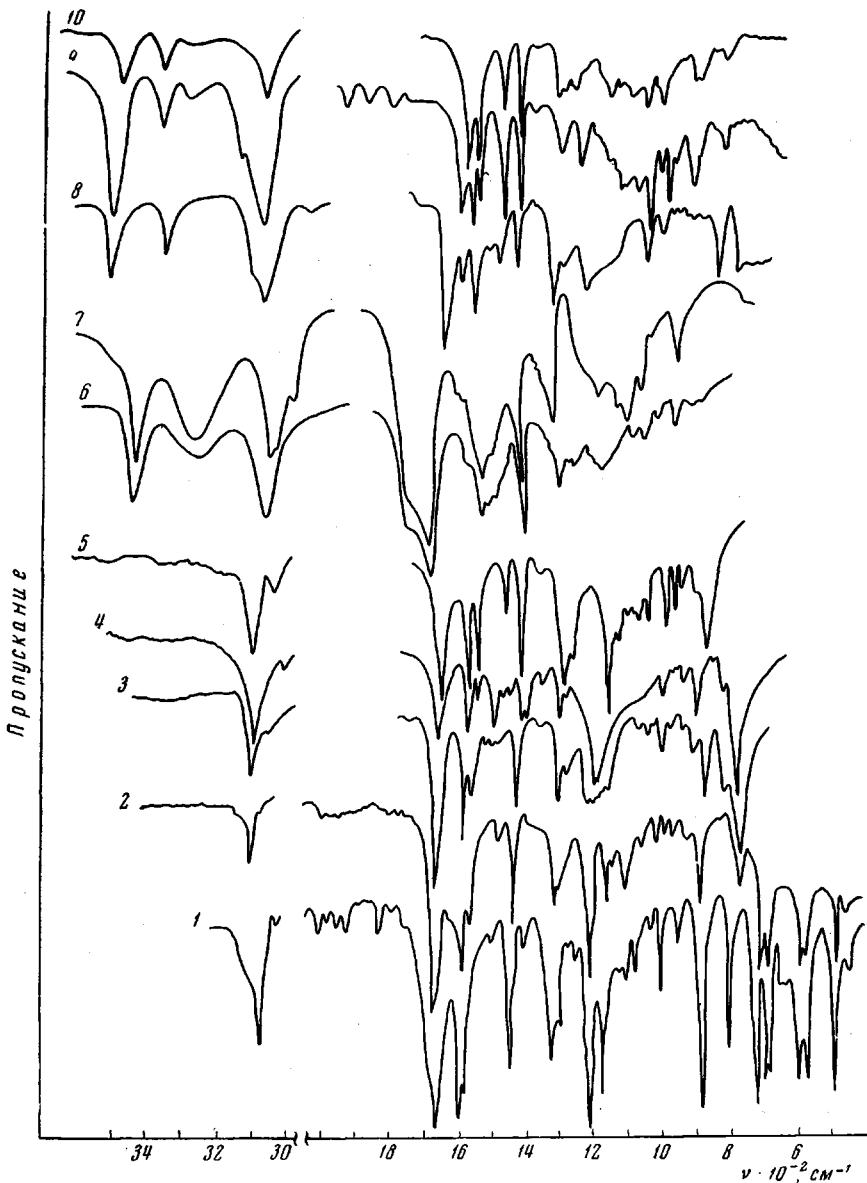


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — бензил, 2 — П-5, 3 — П-1, 4 — П-42, 5 — П-44, 6 — П-44-2, 7 — П-44-3, 8 — П-32,
9 — Г-30, 10 — П-40

ла (Γ -30), характеристики которого приведены в табл. 2. В ИК-спектре Γ -30 отсутствует полоса поглощения в области 1680 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) и появляются две новых полосы — 3300 и 3440 см^{-1} , характерные для ν -колебаний первичной гидразиновой группы [14]. Данные элементарного состава и температуры плавления хорошо согласуются с литературными для Γ -30 [9]. На основании ранее изложенного можно заключить, что продукт П-5 является блоком минимальных размеров с концевыми карбонильными группами.

Данные термогравиметрического анализа показывают, что продукт П-5 является довольно термостойким. Потеря в весе порядка 1% наблюдается лишь при 310° .

В литературе имеются указания на равновесное протекание реакции образования полиазинов, в частности из бензила и гидразина [3]. Максимальная степень превращения для равновесной поликонденсации, протекающей в гомогенных условиях, определяется формулой [15]

$$P = \frac{1+q}{1-q}, \quad q = \frac{N_A}{N_B},$$

где P — степень превращения, N_A — число молей мономера А, N_B — число молей мономера В.

При сравнении экспериментально найденного молекулярного веса с вычисленным по приведенной формуле (табл. 2) видно, что последний в пять раз больше первого. Таким образом, в этих условиях молекулярный вес не достигает максимально возможных значений, что могло быть связано, например, с тем, что ледяная уксусная кислота недостаточно эффективна как дегидратирующий агент. Кроме того, в работе [2] указано, что причина получения полиазинов низкого молекулярного веса кроется в гетерогенности процесса. Выпадение полимера из раствора приводит к прекращению роста цепи.

Первые опыты по синтезу полиазиновых блоков с концевыми гидразиновыми группами проводили в уксусной кислоте при мольном соотношении гидразин: бензил = 5 : 4 (выделен продукт П-1). В аналогичных условиях при соотношении гидразин: бензил = 4 : 3 получен П-42. Свойства продуктов даны в табл. 2. ИК-спектры продуктов П-1 и П-42 (рис. 1) идентичны ИК-спектру П-5. Отсутствие полос поглощения в области 3100 — 3600 см^{-1} (ν_{NH_2}) свидетельствует об отсутствии в продуктах гидразиновых групп. Следовательно, несмотря на то, что в реакционную смесь был введен избыток гидразина, вновь получены блоки с концевыми карбонильными группами. Этот вывод подтверждается результатами определения молекулярного веса и элементарного состава, которые хорошо согласуются с рассчитанными для дикарбонильных блоков $C_{42}H_{30}N_4O_2$ — $C_{56}H_{40}N_4O_2$ (для П-1) и $C_{70}H_{50}N_4O_2$ (для П-42). Сравнение УФ-спектров П-5 и П-1 (рис. 2) показывает, что увеличение молекулярного веса сопровождается увеличением интенсивности поглощения и смещением максимума поглощения цепи сопряжения на 11 мкм в более коротковолновую область, хотя формально цепь сопряжения удлиняется. Смещение максимума поглощения $C=N$ -связей в более коротковолновую область указывает на то, что с ростом длины цепи осуществляется некоторый вывод

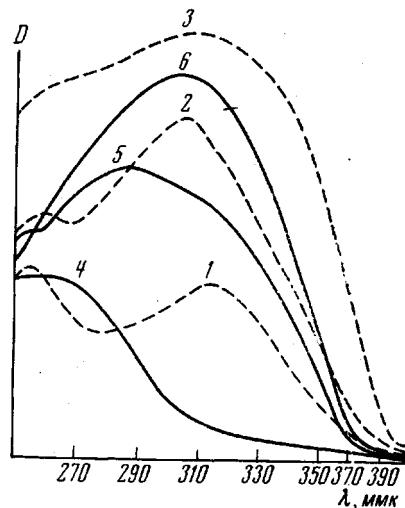


Рис. 2. УФ-спектры:
1 — П-5, 2 — П-1, 3 — П-45-1, 4 — Г-30,
5 — П-45-2, 6 — П-42

копланарных участков из сопряжений, связанный, вероятнее всего, с поворотом вокруг б-связи. Дальнейшее увеличение молекулярного веса не приводит к сдвигу максимума в УФ-спектре, что можно связать с постоянством величины сопряженного участка.

Вопреки ожиданиям, чем больший избыток гидразина вводили в реакционную систему, тем выше оказывался молекулярный вес блока, являющегося к тому же дикарбонильным. Все попытки получить блок с концевыми гидразиновыми группами в ледяной уксусной кислоте изменением соотношения исходных веществ не привели к положительным результатам — получались исключительно дикарбонильные блоки. Была предпринята попытка нарастить гидразиновые группы на дикарбонильный блок П-5, проведя реакцию блока с гидразином в уксусной кислоте при мольном соотношении блок П-5 : гидразин = 1 : 2. Нерастворившийся к моменту завершения процесса олигомер обозначен П-44, из фильтрата выделено вещество белого цвета П-44-2 (табл. 1).

Элементарный состав, молекулярный вес и температура плавления П-44 совпадают с соответствующими характеристиками П-5. ИК-спектры продуктов также идентичны. Таким образом, после обработки гидразином, в уксусной кислоте выделен дикарбонильный блок П-5 в неизменном виде.

В ИК-спектре П-44-2 (рис. 1) имеется интенсивная полоса поглощения в области 1380 см^{-1} , что соответствует б-колебаниям CH_3 -группы. Отсутствие поглощения в области 1600 см^{-1} указывает на отсутствие в П-44-2 как $\text{C}=\text{N}$ -связи, так и бензольного кольца. Полосы при 3420 и 3250 см^{-1} соответствуют поглощению вторичной гидразиновой группой в гидразонах [16]. Полоса в области 1650 см^{-1} может быть отнесена как к б-колебаниям вторичной гидразиновой группы, так и к $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. С нитропруссидом натрия П-44-2 дает цветную реакцию на вторичный амин [17].

В ЯМР-спектре (рис. 3) П-44-2 имеется два одиночных сигнала $\sim 8,3$ и $\sim 1,1$ м.д., которые на основании литературных данных [18] могут быть отнесены к сигналам атомов водорода метильной группы, стоящей при карбонильном углероде, и аминогруппе соответственно. Наличие метильной группы в ИК-спектре П-44-2 служит прямым указанием на то, что последний является продуктом взаимодействия гидразина с уксусной кислотой. В целях однозначного решения этого вопроса был проведен синтез дигидразида уксусной кислоты, выделен П-44-3 (табл. 2).

Данные тонкослойной хроматографии (табл. 1), элементарный состав, молекулярный вес, температура плавления, а также ИК-спектры (рис. 1) позволяют считать, что продукты П-44-2 и П-44-3 идентичны. Их свойства хорошо согласуются с литературными данными [19] для дигидразида уксусной кислоты (табл. 2).

Таким образом, при проведении реакции в уксусной кислоте в системе параллельно протекает реакция гидразина с растворителем, что приводит к изменению начальных соотношений бензил: гидразин в сторону увеличения доли бензила, следствием чего является образование блока с концевыми карбонильными группами. Чем больший избыток гидразина взят в реакцию, тем выше молекулярный вес образующегося дикарбонильного блока. По-видимому, в этих условиях при увеличении количества гидразина процесс поликонденсации протекает на большую глубину, что позволяет получать олигомеры несколько более высокого молекулярного веса, хотя во всех случаях молекулярные веса ниже теоретически рассчитанных. Если с самого начала брать в избытке бензил, то это должно привести к дальнейшему понижению молекулярного веса дикарбонильного блока, что наблюдается на практике. Полученные данные указывают на то, что в изученных условиях скорость реакции гидразина с карбонильной группой блока, вероятно, не превышает скорости взаимодействия гидразина с кислотой. Попытки провести синтез блоков в таких растворителях, как ТГФ (А-1), этанол (П-32) приводили к образованию моногидразона бензила (табл. 2). ИК-спектры П-32 и А-1 идентичны и соответствуют строению моногидразона бензила. В [10] указано, что в инертных рас-

Таблица 2

Характеристика продуктов поликонденсации гидразина и бензила и продуктов их гидразинолиза

Обозначение продукта	Мольное соотношение бензил : гидразин	Время реакции, часы	Температура реакции, °C	Выход, %	Найдено, %			Молекулярный вес		Т. пл., °C
					C	H	N	найдено	вычислено	
П-5	5 : 4	3	80	36	80,62; 80,56	4,86; 4,78	6,68; 6,83	440	2054	200—201
П-1	4 : 5	3	80	43	81,03; 81,16	4,68; 4,76	9,20; 9,17	706	1886	—
П-42	3 : 4	3	80	—	81,16; 81,32	4,96; 4,83	10,79; 10,56	1030	1474	—
А-1	3 : 4	3	66	—	74,88; 75,26	5,20; 5,02	12,47; 12,60	222	1474	150 (разл)
П-32	3 : 4	60	100	80	75,26; 75,18	5,70; 5,13	11,47; 11,82	218	1474	150 (разл)
П-44	1 : 2 *	6	80	92	80,56; 80,68	4,96; 4,83	6,93; 6,99	414	444	200
П-33	3 : 4 **	3	78	—	80,65; 80,82	4,88; 4,96	6,87; 6,90	426	1474	201
П-40	1,12 : 2	6	78	89	76,33; 76,96	5,82; 5,72	16,89; 16,69	780	760	181 (разл)
П-44-2	—	6	80	—	40,85; 41,14	6,74; 6,86	23,96; 24,14	130	116	37,3
П-44-3	1 : 3 ***	6	80	—	41,03; 40,96	6,56; 6,86	24,48; 24,36	114	116	137,8
Г-30	—	8	100	—	70,18; 70,69	5,83; 5,73	23,68; 23,56	234	238	146,7
П-45-1	2 : 3	6	78	83	78,36; 78,98	5,20; 5,26	15,83; 15,83	1030	1062	200 (разл)
П-45-2	1 : 2	6	78	95	77,02; 77,53	5,36; 5,08	17,57; 17,42	642	650	—
	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂ [19]				41,38	5,89	24,13	—	116	138
	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ [9]				70,55	5,82	23,62	—	238	147
	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ [13]				80,77	4,81	6,73	—	416	201—202
	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂ [21]				75,00	5,36	12,50	—	224	151 (разл)
	C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₂ ****				81,03	4,82	9,00	—	622	—
	C ₅₆ H ₄₀ N ₆ O ₂ ****				81,16	4,83	10,14	—	828	—
	C ₇₀ H ₅₀ N ₈ O ₂ ****				81,24	4,83	10,91	—	1034	—
	C ₅₆ H ₄₄ N ₁₀ ****				78,50	5,14	16,36	—	850	—
	C ₄₂ H ₃₄ N ₈ ****				77,54	5,23	17,23	—	650	—
	C ₇₀ H ₅₄ N ₁₂ ****				79,10	5,08	15,82	—	1062	—

* Мольное соотношение П-5 : гидразин; ** бензоил : гидразингидрохлорид; *** гидразин : CH₃COOH; **** вычислено.

творителях и в расплаве моногидразон бензила находится в форме цикла за счет образования водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}$, прочность которой $\sim 16,4$ ккал/моль. Это одна из самых прочных водородных связей, разорвать которую не удается даже прогреванием в спирте при 100° в течение 60 час. Однако в уксусной кислоте образования моногидразона не наблюдается, что, вероятно, связано с блокированием концевых групп моногидразона молекулами уксусной кислоты за счет возникновения водородных

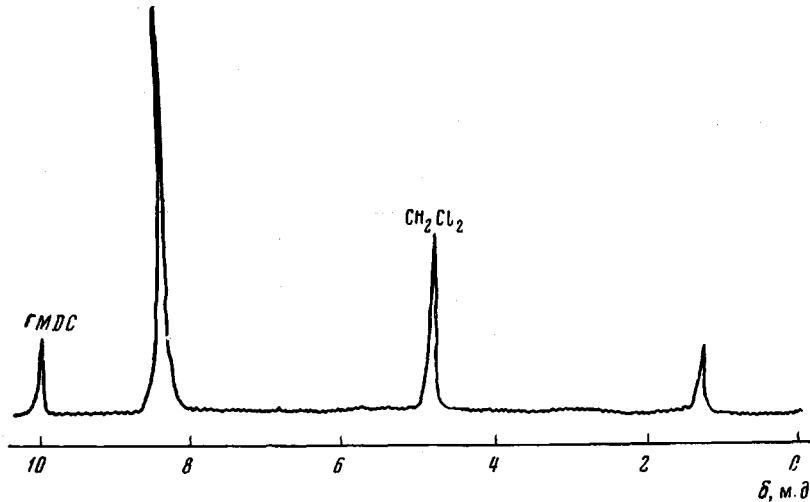


Рис. 3. ЯМР-спектр дигидразида уксусной кислоты

связей и с действием кислоты как катализатора. Поскольку уксусная кислота вступает во взаимодействие с гидразином, применять ее как катализатор или растворитель при направленном синтезе полизазиновых блоков нецелесообразно. Мы предположили, что замыкания в цикл можно избежать, если вместо гидразина ввести в реакцию гидразингидрохлорид, оба конца которого блокированы молекулами HCl . Свойства продукта П-33, полученного с гидразингидрохлоридом (табл. 2), совпадают с соответствующими характеристиками П-5. ИК-спектры продуктов также идентичны (рис. 1). Увеличение времени реакции до 3 час. не привело ни к повышению молекулярного веса, ни к образованию блоков с концевыми гидразиновыми группами. Следовательно, удается преодолеть стадию образования моногидразона, не применяя уксусной кислоты; однако вновь наблюдается неактивность карбонильной группы блока в реакции с гидразином. Теперь очевидно, что второй причиной образования блоков с невысокими молекулярными весами является низкая реакционная способность карбонильной группы в блоке.

Известно, что на реакции карбонильной группы с нуклеофильными агентами в большинстве случаев сильно влияют катализаторы кислого характера. Такие катализаторы увеличивают полярность карбонильной группы, поскольку они могут взаимодействовать с карбонильным кислородным атомом. Взаимодействие карбонильной группы с катализатором приводит к появлению положительно заряженного центра на углероде, по которому идет атака нуклеофильным агентом.

Исходя из приведенных соображений, мы провели синтез блоков с концевыми гидразиновыми группами в спирте с безводным хлористым алюминием в качестве катализатора при мольных соотношениях бензил: гидразин = 1,12:2, 1:2; 2:3, получены соответственно продукты П-40, П-45-2, П-45-1 (табл. 2). В ИК-спектре П-40 (рис. 1) отсутствует полоса поглощения $\nu_{\text{C=O}} 1680 \text{ см}^{-1}$ и наблюдаются полосы поглощения в области 3330 и 3430 см^{-1} (ν_{NH_2}), что подтверждает структуру блока как дигидра-

зинового. Элементарный состав продуктов (табл. 2) соответствует строению блоков с гидразиновыми группами на концах и молекулярными весами соответственно 780, 636 и 1062. Характерно, что в данном случае молекулярные веса совпадают с рассчитанными по приведенной выше формуле для максимально завершенных равновесных процессов. Это может служить указанием на то, что в присутствии катализатора изученная реакция протекает как неосложненный равновесный процесс.

Полученные блоки растворяются в ДМФА, пиридине, крезолах, трифторуксусной кислоте и не растворяются в ацетоне, спирте, воде, гексане.

УФ-спектры блоков с концевыми гидразиновыми группами (рис. 2) свидетельствуют о том, что с увеличением молекулярного веса максимум поглощения системой сопряжения все более смешается в длинноволновую область. При этом размытый пик поглощения наибольшего блока практически перекрывает пики поглощения более коротких блоков, что, вероятно, свидетельствует об увеличении электронной неоднородности цепи сопряжения с ростом ее длины.

Цепь, по-видимому, представляет собой набор копланарных участков разной длины [20]. Все попытки провести количественно гидразинолиз блока П-40 с концевыми гидразиновыми группами и молекулярным весом 780 не привели к положительным результатам. При прогревании с гидразином в течение 55 час. осадок сохраняется неизменным, что свидетельствует либо о полном отсутствии гидразинолиза, либо о протекании процесса с исключительно низкой скоростью.

В отличие от блока П-5 (мол. вес 440), в случае гидразинолиза блока П-1 с концевыми карбонильными группами и молекулярным весом 706 не наблюдалось гидразинолиза с образованием растворимых продуктов при прогревании его с гидразином в течение 120 час. Выделенный твердый осадок, в отличие от исходного блока, не растворялся и содержал 13,56—14,03% N, что близко к рассчитанному для звена полимера (13,50%). Это говорит об образовании в данных условиях высокомолекулярного продукта. Такое предположение подтверждается ИК-спектром продукта гидразинолиза П-1, в котором практически отсутствуют как карбонильные, так и гидразиновые группы.

Это дает основание заключить, что устойчивость блоков из гидразина и бензила к гидразинолизу растет с увеличением их молекулярного веса.

Выводы

1. Показано, что поликонденсация бензила с гидразином в уксусной кислоте приводит к образованию блоков с концевыми карбонильными группами даже при избытке гидразина, что объяснено параллельно протекающей реакцией гидразина с уксусной кислотой и понижением активности карбонильных групп в блоке.

2. Найдены условия получения из бензила и гидразина полиазиновых блоков с концевыми гидразиновыми группами.

3. В присутствии катализатора поликонденсация гидразина и бензила протекает глубоко как неосложненный равновесный процесс.

4. Устойчивость изученных полиазинов к гидразинолизу растет с увеличением их молекулярного веса.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
2 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ю. Н. Поляков, О. К. Трошкова, Высокомолек. соед., A11, 2481, 1969.
2. G. F. Alelio, J. Macromolec. Sci., A3, 439, 1969.
3. Ю. В. Коршак, Т. А. Пронюк, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, 3, 677, 1963.
4. G. F. Alelio, R. K. Schoenig, J. Macromolec. Sci., A2, 979, 1968.
5. Л. Одрит, Б. Огг, Химия гидразина, Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 62.

6. М. О. Коршун, Н. Э. Гильман, Новые методы микроанализа, Госхимиздат, 1950, стр. 46.
7. Н. Н. Чумаченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1893.
8. Ф. Прэгль, Количественный органический микроанализ, Госхимиздат, 1934, стр. 186.
9. Б. Э. Давыдов, Ю. В. Коршак, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 157, 611, 1964.
10. Ю. В. Коршак, Диссертация, 1964.
11. J. Meisenheimer, O. Dogleg, Liebigs Ann. Chem., 502, 158, 1933.
12. Г. Ф. Больщаков, В. С. Ватаго, Ф. Б. Агрест, Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений, изд-во «Химия», 1962, стр. 46.
13. N. Schapiro, Ber., 62, 2135, 1929.
14. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, ГИТЛ, 1951, стр. 377.
15. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 54.
16. В. С. Столпский, Диссертация, 1967.
17. И. Губен, Методы органической химии, т. 4, Госхимиздат, 1949, стр. 710.
18. Р. Байбл, Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, Атомиздат, 1969, стр. 161.
19. R. Stolle, Prakt. Chem., 69, 145, 1904.
20. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 5, 375.
21. R. Stolle, Prakt. Chem., 44, 175, 1891.

SYNTHESIS OF POLYAZINE BLOCKS WITH END FUNCTIONAL GROUPS

E. T. Pankratova, B. I. Tikhomirov, A. I. Yakuibchik

Summary

Even in the presence of excessive hydrazine, polycondensation of benzyl and hydrazine in acetic acid leads to formation of blocks with end carbonyl groups, which is ascribed to a simultaneous reaction of hydrazine with acetic acid and lesser activity of carbonyl groups in the block. The conditions of preparation of polyazine blocks from benzyl and hydrazine with end hydrazine groups have been established. In the presence of anhydrous aluminum chloride as catalyst, polycondensation of benzyl and hydrazine proceeds to a high degree and is an uncomplicated equilibrium process. The stability of the polyazines studied against hydrazinolysis increases with their molecular weight.
