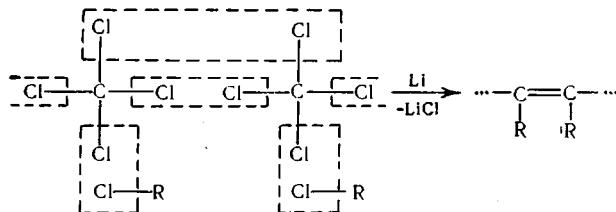


УДК 541.64 : 542.952/.954

**СОВМЕСТНОЕ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ CCl_4 И МОНОГАЛОГЕН-
ЗАМЕЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ
С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ И РАЗЛИЧНЫМИ
БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

**Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Е. Н. Байборохина,
Э. И. Бродская**

На примере фенилхлорметана мы показали [1], что дехлорирование соединений с трихлорметильной группой металлическим Li позволяет в простых условиях и с высоким выходом получать растворимые полиены. Однако возможности синтеза полиенов с различными заместителями по этому методу ограничиваются необходимостью получения исходных соединений с CCl_3 -группой. Мы предполагали, что это затруднение может быть преодолено, если проводить совместное дегалогенирование простейших полигалогензамещенных углеводородов, например CCl_4 , и моногалогензамещенных соединений по следующей принципиальной схеме:



Как сообщалось ранее [2], дехлорирование простейших полихлоруглеводородов литием в среде тетрагидрофурана (ТГФ) приводит к нерастворимым полимерам, содержащим систему сопряженных двойных и тройных связей. Введение различных боковых заместителей в такие полимеры путем добавки в реакционную среду моногалогензамещенных соединений должно обеспечить образование растворимых полимеров, что значительно расширяет возможности исследования строения и применения полимеров этого типа.

Высказанные предположения были подтверждены образованием растворимых полиенинов с соответствующими боковыми заместителями при использовании различных хлоралкилов (хлористые *n*-пропил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-декил и циклогексил) и галогенарилов (хлорбензол, бромбензол и *o*-бромпиридин).

При дегалогенировании CCl_4 в присутствии хлор- или бромбензола образуются растворимые полимеры, аналогичные по физико-химическим характеристикам (растворимость, сигнал ЭПР, электропроводность, молекулярный вес) полифенилметину, полученному при дехлорировании фенилтрихлорметана [1].

В ИК-спектрах единственным отличием этих полимеров от полифенилметина является наличие полосы ацетиленовых связей (2200 cm^{-1}) и

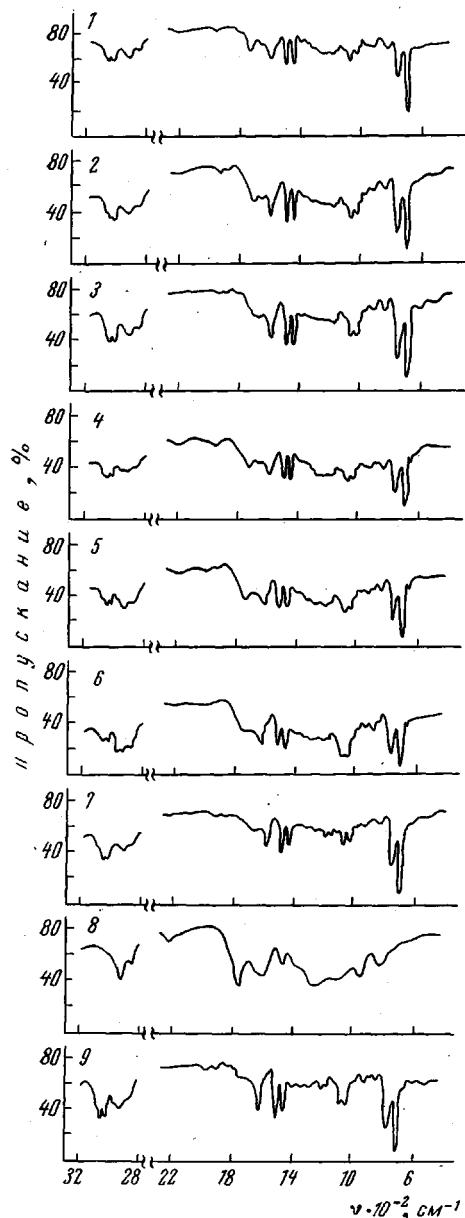


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры полимеров, полученных из различных галогенсодержащих соединений при температуре -5 (1, 4), 20 (2, 3, 5–7, 9) и -20° (8) в течение 4, 5 (1, 3, 4, 6, 8), 2, 5 (2, 5), 2 (7) и 5 час. (9)

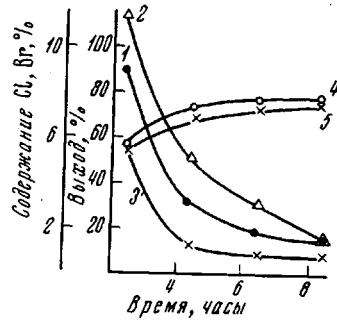


Рис. 2

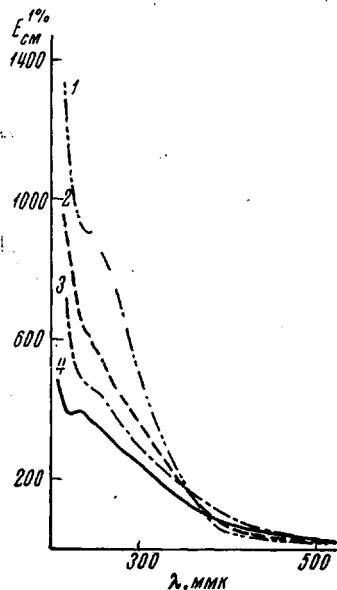


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости содержания галогена в полимере и выхода (% от теоретич.) от продолжительности реакции при дегалогенировании CCl_4 в присутствии галогенфенилов:

1, 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 2, 3, 5 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; содержание Cl в полимере (1, 2), Br в полимере (3, 5), выход полимера (4, 5)

Рис. 3. Электронные спектры полимеров с боковыми ароматическими заместителями, полученных различными способами:

1 — полимер, полученный термической полимеризацией дифенилацетилена [6]; 2 — полифенилметин, полученный при дехлорировании фенилтрихлорметана (опыт 6, табл. 1); 3 — полимер, полученный при дехлорировании CCl_4 в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (опыт 2, табл. 1); 4 — полимер, полученный при дегалогенировании CCl_4 в присутствии о-бромпиридина

Таблица 1
Характеристика полимеров с фенильными боковыми заместителями, полученных при дегалогенировании различных веществ

Опыт, №	Исходные вещества	Мольные соотношения	Условия опыта		Выход полимера, % от теоретич.	Результаты элементарного анализа				\bar{M}_n
			температура, °С	время, часы		C	H	Cl	Br	
1	CCl ₄ + C ₆ H ₅ Cl	1:3	-5	4,5	17	68,21 68,07	3,75 3,63	24,73 24,43	-	6000
2	CCl ₄ + C ₆ H ₅ Cl	1:3	25	4,5	71	83,62 84,14	5,78 5,49	3,17 3,08	-	9500
3	CCl ₄ + C ₆ H ₅ Br	1:3	-5	4,5	24	67,00 66,86	3,23 3,43	17,17 17,74	5,44 5,50	4000
4	CCl ₄ + C ₆ H ₅ Br	1:3	25	4,5	65	80,30 80,03	5,75 5,59	5,02 5,05	1,21 1,04	6500
5	CCl ₄ + C ₆ H ₅ CCl ₃	1:2	25	2	91	85,12 85,04	5,3? 5,58	2,86 2,92	-	5000
6	C ₆ H ₅ CCl ₃	--	25	5	83	92,48 92,20	5,94 5,88	нет	-	9000
7	CCl ₄	--	-20	4,5	74	41,08 40,73	1,49 1,56	45,79 46,03	-	--

полосы симметричных валентных колебаний этиленовых групп (1710 см^{-1}) [3], характерных для продуктов поликонденсации CCl₄ (рис. 1). Кроме того, наблюдается уширение полосы 1600 см^{-1} вследствие наложения на узкую полосу валентных колебаний бензольных колец широкой полосы поглощения полиеновой цепи, не содержащей ароматических заместителей.

Содержание фенильных групп в полученных полимерах было определено по оптической плотности полосы поглощения монозамещенного бензольного ядра при 750 см^{-1} . В качестве эталона использовали полимер дифенилацетилена — политолан. Полученные результаты показали, что при комнатной температуре и трехкратном избытке галогенбензола по отношению к CCl₄ содержание фенилметиновых групп мало зависит от продолжительности реакции и характера используемого галогенбензола и составляет 45—65%.

С увеличением продолжительности реакции наблюдалось некоторое увеличение содержания ароматического компонента, причем в случае бромбензола содержание ароматических групп в полимере в одних и тех же условиях реакции всегда несколько выше, чем при использовании хлорбензола, что, по-видимому, обусловлено большей реакционной способностью бромбензола в реакциях с Li и литийорганическими соединениями [4].

Как видно из рис. 2, с увеличением продолжительности реакции одновременно с ростом выхода полимера понижается содержание галогенов в полимере *, что, по-видимому, связано как с ростом молекулярного веса, так и с внутримолекулярным дегалогенированием.

Повышение температуры до -5° приводит к значительному уменьшению выхода и среднечисленного молекулярного веса \bar{M}_n образующегося полимера, а также степени дегалогенирования (табл. 1). Одновременно в ИК-спектрах наблюдается возрастание интенсивности поглощения ацетиленовых связей (2200 см^{-1}) и увеличение полуширины полосы поглощения двойных связей при 1600 см^{-1} , что свидетельствует о преобладающем

* Присутствие некоторого количества Br в полимере, полученном в присутствии C₆H₅Br, объясняется обменной реакцией с образующимся в реакционной среде LiBr.

Таблица 2

Состав и выход полимеров, полученных при совместном дегалогенировании CCl_4 и α -бромпиридина(Соотношение $\text{CCl}_4 : \text{BrC}_5\text{H}_4\text{N} : \text{TGF} = 1 : 3 : 10$, время реакции 6 час.)

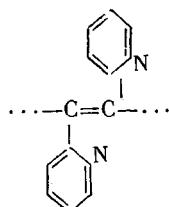
Опыт, №	Темпера- туря реакции, °C	Выход полиме- ра, % от теоре- тич.	Содер- жание группы $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ в полимере, вес. % *	Результаты элементарного анализа, %				
				C	H	Cl	Br	N
1	40	44	81	65,69 65,65	4,49 4,44	4,98 5,13	1,77 1,55	13,18 12,90
2	Тот же полимер в форме хлоргидрата			56,46 56,35	4,58 4,75	17,32 17,62	1,90 1,61	10,66 10,58
3	20	30	70	65,12 66,26	4,32 4,29	6,28 6,25	1,23 1,29	11,08 11,09
4	Тот же полимер в форме хлоргидрата			57,57 57,56	4,79 4,68	18,18 18,34	1,20 1,22	9,92 10,20

* Рассчитано по элементарному составу с учетом O, определенного по разности.

участии CCl_4 в поликонденсации (рис. 1). Это, по-видимому, объясняется значительным понижением реакционной способности галогенбензолов в реакциях с Li и литийорганическими соединениями с уменьшением температуры, тогда как CCl_4 легко образует полимер даже при температурах ниже -20° .

Как и следовало ожидать, продукты совместного дегалогенирования CCl_4 и галогенбензолов по элементарному составу и ИК-спектрам являются промежуточными между полимерами, образующимися по отдельности из CCl_4 и фенилтрихлорметана, и аналогичны полимеру, полученному из смеси CCl_4 и фенилтрихлорметана (см. табл. 1 и рис. 1).

CCl_4 и α -бромпиридин образуют при совместном дегалогенировании полимер черного цвета, растворимый в реакционной смеси, но теряющий растворимость после осаждения и высушивания. Однако после перевода в солевую форму действием HCl полимер становится растворимым в воде и спирте и устойчив при хранении. Высокое содержание звеньев с пиридильным заместителем (табл. 2) свидетельствует о том, что в этом случае реакция, по-видимому, протекает преимущественно с образованием полиена



ИК-спектры этих полимеров подтверждают указанную структуру: наблюдаются полосы поглощения ароматических колец пиридина при 1600 , 1500 и 1400 cm^{-1} и полоса 780 cm^{-1} , характерная для α -замещенного пиридина. В солевой форме проявляется широкая полоса в области $2400 - 3600$ и полоса 1630 cm^{-1} , обусловленные NH-группами. В отличие от полимеров, полученных в присутствии галогенбензолов, в ИК-спектре пиридилисодержащего полимера не наблюдаются колебания связи $\text{C} \equiv \text{C}$.

УФ-спектры продуктов совместного дегалогенирования CCl_4 с галогенбензолами (рис. 3) аналогичны спектрам полифенилметина [4] и политолана, но отличаются несколько большим батохромным спадом и боль-

щим поглощением в длинноволновой области, что объясняется большей длиной участков сопряжения в полученных полимерах [5] за счет включения в цепь сопряжения олефиновых и ацетиленовых связей, образующихся при поликонденсации CCl_4 . Пиридилсодержащий полимер дает аналогичный спектр, но с более выраженным максимумом в области 260 мкм, обусловленный ароматическими группами.

Продукт совместного дехлорирования CCl_4 и хлорбензола фракционировали методом дробного осаждения, используя бензол в качестве растворителя.

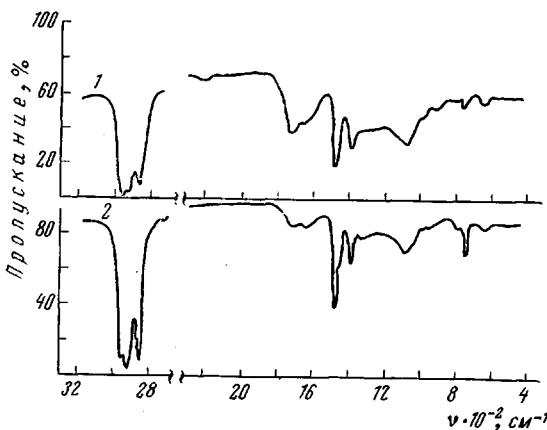


Рис. 4. ИК-спектры полимеров, полученных при дехлорировании CCl_4 в присутствии $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (1) и $n\text{-C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (2)

Рис. 5. Электронные спектры полимеров, полученных при дехлорировании CCl_4 в присутствии различных хлористых алкилов:

1 — $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$, 2 — $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (опыт 8, табл. 3), 3 — $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (опыт 5, табл. 3), 4 — хлористый циклогексил, 5 — $n\text{-C}_5\text{H}_7\text{Cl}$, 6 — $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$

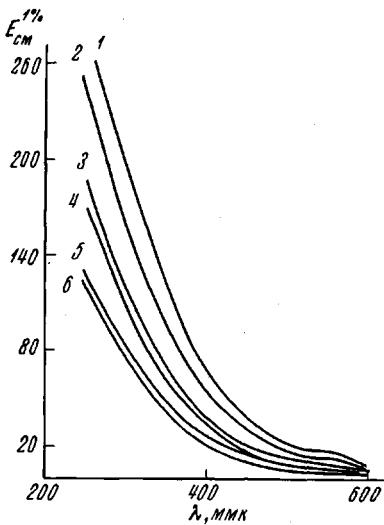


Рис. 5

рителя и метанол в качестве осадителя. Было выделено десять фракций с M_n от 7500 до 30 000. По ИК- и УФ-спектрам полученные фракции существенно не отличаются друг от друга. В УФ-спектре наблюдается лишь понижение поглощения с увеличением M_n .

Таким образом, результаты фракционирования показывают, что полученный полимер однороден по составу.

Введение хлоралкилов в реакционную смесь при дехлорировании CCl_4 , так же как и введение галогенбензолов, приводит к образованию растворимых полиенинов. Спектры полученных полимеров отличаются от продукта дехлорирования CCl_4 лишь присутствием сильных полос поглощения алкильных групп в области 700 см^{-1} ($(\text{CH}_2)_n$) и при 1380, 1460, 2800—3000 см^{-1} (рис. 4).

В табл. 3 приведены характеристики полимеров в зависимости от условий реакции и применяемого хлоралкила.

Содержание алкильных радикалов в полимерах определяли по интенсивности полосы, характерной для $-\text{CH}_2$ -группы, в области 2960 см^{-1} в сравнении с эталонами — соответствующими хлоралкилами — в бензоле. Количество алкильных заместителей, рассчитанное по данным элементарного анализа, в некоторых случаях дает завышенные результаты, так как поликонденсация самого CCl_4 приводит к образованию Н-содержащего полимера [2] вследствие введения в макромолекулу некоторого количества Li.

Таблица 3

Характеристика полимеров, полученных при совместном дехлорировании CCl_4 и монохлоралкилов
 (Мольное соотношение $\text{CCl}_4 : \text{Li} = 1 : 6$, концентрация CCl_4 0,1 м/60 мл ТГФ)

Опыт, №	Исходный хлоралкил	Условия опыта			Выход, % от теоретич.	Результаты элементарного анализа, %			Содержание алкилов *, вес. %		Растворимость **			M_n	Результаты бромирования	
		температура, °C	время, часы	мольное соотношение CCl_4 : хлоралкил		C	H	Cl	по ИК-спектрам	по элементарному составу	дихлоран	C_6H_6	CHCl_3		бромное число	содержание Br в продукте бромирования, %
1	$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$	30	20	1:3	52	79,85 79,81	9,15 8,97	3,84 3,86	—	54	p	p	p	11000	95,3	41,94 41,81
2	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	30	20	1:3	24	83,28 83,13	11,63 11,61	Следы	64	76	ч	p	p	3000	63	—
3	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	30	7	1:1,5	16	81,42 81,01	10,51 10,53	0,94 0,94	52	68	ч	p	ч	6500	65	25,49 25,48
4	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$	30	7	1:1,5	26	83,01 82,89	10,93 11,17	0,77 0,85	56	72	ч	p	p	4000	60,3	—
5	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	30	7	1:3	42	83,51 83,23	11,81 11,82	0,76 0,93	88	80	ч	p	p	6000	46	27,72 28,05
6	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	30	7	1:1,5	35	81,47 81,18	10,92 10,93	1,00 1,07	—	73	н	ч	ч	--	53,4	—
7	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	30	7	1:0,75	32	75,46 75,57	9,05 9,41	5,61 5,67	—	61	н	н	н	--	56,1	—
8	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	0	4	1:3	34	78,55 78,88	10,77 10,49	6,61 6,31	74	71	p	p	p	3300	35	—
		20	16													
9	Хлористый циклогексил	30	7	1:1,5	40	82,19 82,15	9,49 9,31	2,17 2,31	—	65	p	p	p	5500	103	34,40 33,33

* Рассчитано с учетом O.

** p — растворим; н — нерастворим; ч — частично растворим.

С увеличением длины алкильного остатка и его содержания в полимере последний становится более эластичным и даже маслообразным. При повышении температуры реакции и соотношения $\text{RCl} : \text{CCl}_4$ уменьшается содержание Cl и увеличивается содержание алкильных радикалов в полимере.

Как видно из сопоставления опытов 5—7 (табл. 3), при понижении соотношения $\text{RCl} : \text{CCl}_4$, ниже некоторого предела образующийся полимер становится нерастворимым.

Высокая ненасыщенность полученных полимеров подтверждается результатами определения бромного числа (по Мак-Иллинею в течение 24 час., см. табл. 3).

В УФ-спектрах всех алкилсодержащих полимеров наблюдается характерный для полисопряженных систем батохромный спад, протяженность которого до 500 мк свидетельствует о наличии участков сопряжения сравнительно большой длины [5] (рис. 5). Эти продукты дают также качественную реакцию на полиены, образуя окрашенные комплексы со SbCl_3 в среде хлороформа.

Продукты совместного дегалогенирования CCl_4 с галогенарилами и хлоралкилами обладают характерными для полимеров с системой сопряжения свойствами.

В спектрах ЭПР они дают узкий синглет, соответствующий концентрации парамагнитных частиц $10^{17} - 10^{18} \text{ г}^{-1}$, ΔH — от 4,5 до 7 эв и имеют электропроводность $10^{-14} - 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 20° с энергией активации проводимости 0,6—1,5 эв.

Как показал анализ, в полученных полимерах присутствует 4—8% O и до 3% H_2O , что характерно для полиенов и объясняется их гигроскопичностью, образованием комплексов с O_2 и частичным окислением.

Интересно, что в противоположность полимерам алкилацетиленов [7], которые быстро светлеют на воздухе и становятся диамагнитными, полученные нами полиенины сравнительно устойчивы при хранении на воздухе: содержание O в них в течение 1 месяца возрастает лишь на 1—2%, а гигроскопичность понижается (элементарный состав при этом существенно не изменяется); сигнал ЭПР и окраска полимеров также сохраняются. Это, по-видимому, связано со стабилизирующим влиянием электроноакцепторных ацетиленовых и хлорэтиленовых групп, присутствующих в цепи сопряжения, и с отсутствием значительного числа атомов H при двойных связях полиеновой цепи.

Рис. 6. ЯМР-спектры полимеров, полученных при дегалогенировании CCl_4 в присутствии различных моногалогензамещенных соединений:
1 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 2 — $n\text{-C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$, 3 — $n\text{-C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$
(a — при большом усилении)

становятся диамагнитными, полученные нами полиенины сравнительно устойчивы при хранении на воздухе: содержание O в них в течение 1 месяца возрастает лишь на 1—2%, а гигроскопичность понижается (элементарный состав при этом существенно не изменяется); сигнал ЭПР и окраска полимеров также сохраняются. Это, по-видимому, связано со стабилизирующим влиянием электроноакцепторных ацетиленовых и хлорэтиленовых групп, присутствующих в цепи сопряжения, и с отсутствием значительного числа атомов H при двойных связях полиеновой цепи.

Дополнительные подтверждения предполагаемой структуры полимеров, образующихся при дегалогенировании CCl_4 в присутствии различных веществ, были получены при исследовании продуктов методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (рис. 6). В полимерах с фенильными заместителями, так же как и в полифенилметине, наблюдается интенсивный сигнал протонов ароматических групп в области 6—8 м.д. и очень слабый широкий сигнал в области 2—4 м.д., который, по-видимому, обусловлен присутствием в макроструктуре незначительного количества насыщенных H-содержащих групп вследствие побочных реакций лития и литийорганических соединений, на возможность которых указывалось ранее [1, 2]. В по-

литолане наблюдается только сигнал в области 6–8 м.д. и отсутствуют сигналы в других областях на всем протяжении спектра.

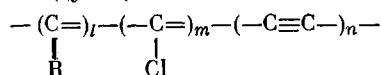
Для пиридилисодержащего полимера в солевой форме в спектре ЯМР, кроме широкого сигнала протонов пиридинового кольца (7,5–9 м.д.), наблюдается широкий сигнал в области 3–4 м.д., относящийся к NH-группам пиридиновой соли.

В спектрах ЯМР алкилзамещенных полимеров содержится интенсивный широкий сигнал $-\text{CH}_3$ - и CH_2 -групп алкилов в области 0,5–3 м.д.

Протяженный спад этого сигнала в слабое поле, по-видимому, объясняется наличием двойной связи при атоме С, к которому присоединен алкил. В области, характерной для олефиновых протонов (5–6 м.д.), наблюдается широкий и очень слабый сигнал, проявляемый лишь при большом усилении. Соотношение площадей сигналов показало, что на одну группу $=\text{CH}$ приходится около 20 алкильных радикалов.

Таким образом, анализ ЯМР-спектров полимеров с ароматическими и алифатическими заместителями, полученных на основе CCl_4 , показал, что содержание атомов Н в основной цепи макромолекулы весьма незначительно и, кроме того, в образовании макромолекулы практически не принимает участие ТГФ.

Совокупность полученных данных подтверждает образование полимеров преимущественно следующего состава:



Экспериментальная часть

CCl_4 и ТГФ (х. ч.) обезвоживали и очищали по общепринятым методикам. Хлорбензол, бромбензол, α -бромпиридин, фенилтрихлорметан, хлористые n -пропил, n -гексил, n -гептил, n -децил и циклогексил (х.ч.) перед употреблением перегоняли.

Совместное дегалогенирование CCl_4 и хлоралкилов или галогенбензолов. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода азота и термометром, помещали 0,1 M CCl_4 (15,4 г), 0,3 M моногалогенсодержащего соединения и 60 мл ТГФ. После продувания смеси азотом в течение 15 мин. термостатирования при непрерывном токе азота и перемешивания добавляли свежеприготовленную стружку лития такими порциями, чтобы температура реакционной смеси не превышала заданную. Все необходимое количество Li — 0,6 M (4,2 г) — вводили в течение 1 часа. Через 4–20 час. полимер осаждали метанолом, фильтровали, затем очищали пятикратным переосаждением из бензола в метанол и сушили в вакууме при 40° над P_2O_5 .

Совместное дегалогенирование CCl_4 и α -бромпиридина. Полимер получали так же, как описано выше. Полимер из реакционной смеси осаждали в ацетон, очищали пятикратным переосаждением из 30%-ной HCl в ацетон и сушили. Перевод полимера в основную форму осуществляли путем осаждения водного раствора солевой формы в 5%-ной KOH, затем отфильтровывали, промывали в аппарате Сокслета водой в течение 48 час. и сушили.

Совместное дехлорирование CCl_4 и фенилтрихлорметана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода азота и термометром, помещали 7,7 г (0,05 M) CCl_4 , 19,55 г (0,1 M) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ и 100 мл ТГФ. После продувания смеси азотом при 25° добавляли 2,8 г (0,4 M) свежеприготовленной стружки Li в течение 1 часа. Затем загустевшую реакционную смесь выливали в метанол, осадок отфильтровывали. При последующей обработке бензолом полученный полимер растворялся лишь частично. Растворимую часть, которая составляла ~ 20%, переосаждали пять раз из бензола в метанол и сушили в вакууме при 40° над P_2O_5 .

Электропроводность полимеров измеряли в вакууме (10^{-3} мм) с помощью усилителя У-1-2 при напряжении 50 в. Образцы запрессовывали в кварцевый капилляр под давлением ~ 100 кГ/см².

Молекулярный вес определяли методом обратной эбуллиоскопии (термисторный микрометод).

ИК-спектры получали на спектрофотометре UR-10. Полимеры запрессовывали в таблетки с KBr (5 мг на 400 мг KBr).

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4А в 0,1%-ном диоксановом или водном (в случае α -бромпиридина) растворе.

ЯМР-спектры снимали на приборе JNM-3-H-60, используя в качестве растворителей D_2O (для пиридилисодержащих полимеров) и CCl_4 .

Выводы

1. Показана возможность получения полимеров с системой сопряженных связей и различными боковыми заместителями путем совместного дегалогенирования CCl_4 и моногалогензамещенных соединений — хлористых алкилов (*n*-пропил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-децил и циклогексил) и галогенарилов (хлорбензол, бромбензол и α -бромпиридин).

2. Полученные полимеры растворимы, имеют M_n от 3000 до 11 000, электропроводность — 10^{-14} — $10^{-15} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и дают характерный для полимеров с системой сопряжения сигнал ЭПР.

3. ИК-, УФ- и ЯМР-спектры и результаты анализа показывают, что в присутствии моногалогенуглеводородов образуются полимеры с системой сопряженных двойных и тройных связей — полиеныны, а в присутствии α -бромпиридина — полимер, близкий по строению к полиену с пиридинильной группой у каждого углеродного атома основной цепи (полипиридилемитину).

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
20 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., A11, 2609, 1969.
2. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Л. М. Романова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1606.
3. Е. В. Соболев, В. Т. Александров, Ж. структ. химии, 4, 527, 1963.
4. Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия, цезия, Изд-во АН СССР, 1949.
5. А. И. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Часер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 1727, 1968.
6. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
7. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., 5, 1354, 1963.

CODEHALOGENATION OF CCl_4 AND MONOHALOSUBSTITUTED COMPOUNDS AS A METHOD OF SYNTHESIS OF POLYMERS WITH A SYSTEM OF CONJUGATED BONDS AND VARIOUS SIDE SUBSTIUENTS

*Yu. G. Kryazhev, V. B. Petrinska, E. N. Baiborodina,
E. I. Brodskaya*

Summary

It is shown that polyenyynes with various side substituents can be prepared by codehalogenation of CCl_4 and monohalosubstituted compounds (alkyl chlorides-*n*-propyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl and cyclohexyl, and aryl halides-chlorobenzene, bromobenzene and α -bromopyridine).
