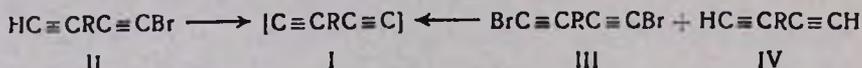


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ  
 ПО РЕАКЦИИ ХОДКЕВИЧА-КАДИО

Нами показана возможность синтеза диацетиленовых полимеров I гомополиконденсацией смешанных бромацетиленов II или гетерополиконденсацией *бис*-бромацетиленов (III) с  $\alpha, \omega$ -диацетиленовыми соединениями (IV) в условиях реакции Ходкевича-Кадио по схеме:



Для этой цели нами были получены и охарактеризованы исходные бромацетиленовые мономеры II и III. Так, из IV гипобромидным методом приготовлены:

II.  $R = (\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$ ; выход 51,2%; т. кип. 58,5°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4929;  $d_4^{20}$  1,4234. Найдено:  $MR_D$  41,45, %: C 41,41; H 3,70; Br 39,15.  $C_7H_7O_2Br$ . Вычислено:  $MR_D$  41,57, %: C 41,41; H 3,47; Br 39,36.

II.  $R = [\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{CH}_2$ ; выход 23,0%; т. кип. 64°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4688;  $d_4^{20}$  1,1997. Найдено:  $MR_D$  60,14; %: C 50,86; H 5,85; Br 30,97.  $C_{11}H_{15}O_2Br$ . Вычислено:  $MR_D$  60,05; %: C 50,98; H 5,83; Br 30,84.

III.  $R = (\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$ ; 34,1%; т. кип. 97,5°/1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5285;  $d_4^{20}$  1,7701. Найдено:  $MR_D$  49,09; %: C 29,58; H 2,21; Br 56,81.  $C_7H_6O_2Br_2$ . Вычислено:  $MR_D$  49,39; %: C 29,82; H 2,15; Br 56,69.

III.  $R = [\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{CH}_2$ ; выход 64,8%; т. кип. 92°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4970;  $d_4^{20}$  1,4639. Найдено:  $MR_D$  67,58; %: C 39,18; H 4,28; Br 47,77.  $C_{11}H_{14}O_2Br_2$ . Вычислено:  $MR_D$  67,51; %: C 39,08; H 4,17; Br 47,28.

Поликонденсацию II, а также III с IV осуществляли в среде этилового спирта в присутствии катализатора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и акцептора НВ пропиламина при 18—20°. При этом образуются растворимые в ацетоне, бензоле, тетрагидрофуране и диметилформамиде полимеры диацетиленового ряда в виде каучукоподобных масс темного цвета (см. табл.), в то время как обычная окислительная дегидрополиконденсация (по Глазеру) *бис*-пропаргиловых соединений приводит к нерастворимым полимерам [I].

В ИК спектрах полученных полимеров имеются следующие полосы поглощения: 3319 ( $\equiv\text{CH}$ ), 2123 ( $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2221 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), подтверждающие их строение.

Таблица

Диациетиленовые полимеры, полученные по реакции Ходкевича—Кадио

Исходные компоненты	Выход полимера, %	[ $\eta$ ] в бензоле при 20°	Анализ, %				
			С		Н		
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
II, R=(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	57,3	0,063*	67,76	68,85	5,21	4,95	
III, R							
	IV, R						
(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	90,2	0,084*	68,55	68,85	4,80	4,95
(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	76,6	0,081	69,34	71,98	7,31	6,71
[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	83,3	0,083	69,82	71,98	6,83	6,71
[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	92,7	0,065	73,57	74,13	8,14	7,92

\* В диметилформамиде.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Прогресс полимерной химии, „Наука“, М. 1969, стр. 87.

Л. А. АКОПЯН  
Э. В. ОВАКИМЯМ  
С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии  
АН Арм. ССР