

CHROMATOGRAPHIC STUDY OF CHLOROMETHANE SORPTION IN POLY (CHLOROPRENE) AND IN ITS COPOLYMERS

F. M. HOVSEPIAN and A. V. GUEVORKIAN

The results of the study of chloromethane sorption in poly(chloroprene and in its copolymers with methyl methacrylate and methacrylic acid have been presented.

It has been shown that the introduction of acrylic monomer into a macrochain brings to a selective increase in chloroform and methylene chloride solubility coefficients.

The obtained data suggest that hydrogen containing chloromethanes form H-bond with ester and carboxyl groups of chloroprenecopolymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян Р. М., Ямпольский Ю. П., Геворкян А. В.—ВМС, 1990, т. 32, А, № 1, с. 96.
2. Yampolskiy Yu., Ovesepian R. — J. of Membrane Science, 1991, v. 55, p. 139.
3. Березкин В. Г.—Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., Наука, 1966, с. 107.
4. Gaults T. C., Paterson J. C., Holmes W. E. — Anal. Chem., 1965, v. 38, № 2, p. 241.
5. Purnell J. H. — Gas chromatography N. Y.: Wiley Ed., 1962, p. 107.
6. Braun J. M., Guille J. E. — Adv. Polym. Sci., 1976, v. 21, № 1, p. 107.
7. Bonner D. C. — Revs. Macromol. chem., 1975, v. C13, p. 263.
8. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.—Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, Наукова думка, 1976, 127 с.
9. Виздергауз М. С., Измайлов Р. И.—Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., Наука, 1970, 160 с.
10. Назарян Л. Н.—Синтез и разработка технологии получения новых хлоропренакрилатных сополимерных латексов и композиционных материалов на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1986.
11. Погаре С. Д., Дзювет Р. С.—Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966, 509 с.
12. Kreglewsky A. — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 3, p. 604.
13. Рид Р., Шервуд Т.—Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971, 762 с.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 95—97 (1993 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.322.002.2

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОБМЕНА ГАЛОГЕНА В АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Р. А. ФЕДОРОВА и Н. М. МОРИЯН

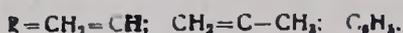
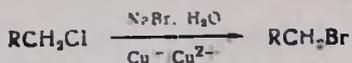
Армянский институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Поступило 30 I 1991

Ранее нами было показано, что галогениды одно- и двуххлористой меди являются хорошими катализаторами замещения хлора в аллильных галогенидах при действии бромистоводородной кислоты [1—4].

Целью настоящей работы является поиск новых аллильных и родственных систем для осуществления реакций каталитического галогенообмена, в частности, нуклеофильного замещения хлор-иона на бром-ион, позволяющего разработать удобные препаративные методы синтеза бромпроизводных.

Наши исследования позволили предложить новый способ получения аллильных бромидов из соответствующих хлоридов взаимодействием с бромистым натрием в водной среде в присутствии одно- и двуххлористой меди в качестве катализатора, исключая при этом использование дефицитной и агрессивной бромистоводородной кислоты, а также отходы в виде смеси соляной и бромистоводородной кислоты и сокращающий продолжительность процесса.



На примере превращения аллилхлорида в аллилбромид исследовалась зависимость выхода и качества полученного аллилбромида от температуры синтеза, продолжительности и мольного соотношения реагентов. Наилучшие результаты получаются при мольном соотношении аллилхлорид: натрий бромистый, 1:1 или 2:1,5 при температуре 45—56°, продолжительности синтеза 1 ч, катализаторе—однохлористой или двуххлористой меди.

Исследования, проведенные с 3-хлор-2-метил-1-пропеном и бензилхлоридом, показали, что скорость достижения равновесия во втором случае значительно ниже, чем в первом и по сравнению с аллилхлоридом, однако с применением сокатализатора триэтиламина в первом удалось ее увеличить.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты—аллилхлорид, 3-хлор-2-метилпропен и бензилхлорид—очищали путем промывки водой, сушки над хлористым кальцием с последующим фракционированием. Натрий бромистый катализатор использовали реактивной квалификации «ч».

Ход реакции, а также чистоту и идентичность синтезированных соединений контролировали методом ГЖХ на приборе «Цвет-100М». Разделение проводилось на аналитических колонках 1000 × 2 мм неподвижная фаза «Arcizon L» 15% и OV—17(5%) на носителе «Сели» и «Chromaton N—AW», скорость газа—носителя (гелий) 30—50 мл/мин, температура разделения 40—150°.

Аллилбромид. Смесь 99,5 г (1,3 моля) аллилхлорида, 206 г (2 моля) бромистого натрия, 1 г (0,01 моля) однохлористой меди и 150 мл воды перемешивали 1 ч при 40—56°, затем отделяли органический слой и сушили прокаленным поташом или хлористым кальцием. Перегонкой получили 94,4 г (82,6%) бромистого аллила (сохранение основного вещества по ГЖХ 99%), т. кип. 71—71,5°/680 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4654, d_4^{20} 1,3980 [5].

3-Бром-2-метил-1-пропен. Аналогично вышеописанному из 108,6 г (1,2 моля) 3-хлор-2-метил-1-пропена, 206 г (2 моля) бромистого натрия, 1 г (0,01 моля) однохлористой меди и 150 мл воды при 70—90° в течение 2 ч получили 75 г (80%) *3-бром-2-метил-1-пропена (содержание основного вещества по ГЖХ 98%), т. кип. 90—92,5°/680 мм, n_D^{20} 1,4692, d_4^{20} 1,3480 [6].

Бензилбромид. Аналогично из 152 г (1,2 моля) бензилбромида, 205 г (2 моля) бромистого натрия, 1 г (0,01 моля) однохлористой меди, 1 мл (0,01 моля) триэтиламина и 150 мл воды при 110—112° в течение 3 ч получили 125 г (89%)* бензилбромида (содержание основного вещества ГЖХ 99%), т. кип. 101—102°/20 мм, n_D^{20} 1,5752, d_4^{20} 1,4389 [7].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мурадян А. Г., Морлян Н. М., Габриелян С. М., Баданян Ш. О.—ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1122.
2. Мурадян А. Г., Габриелян С. М., Морлян Н. М., Мардоян М. К., Баданян Ш. О.—Промышленность Армении, 1973, № 11, с. 21.
3. Авт. свид. 350777 (1972), СССР, Мурадян А. Г., Габриелян С. М., Морлян Н. М.—Бюлл. изобр., 1972, № 27.
4. Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Баданян Ш. О.—Арм. хим. ж., 1975, т. 38, № 8, с. 633.
5. Kamm O., Marvel C. S. — Organic Synthesis, 1941, Coll. 1, p. 25.
6. Pines H., Strehlau D. R., Irtatleff V. N. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 5521.
7. Kharasch M. S., Margolis E. T., White P. C., Mayo F. R. — J. Am. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 1475.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 97—98 (1993 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

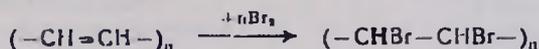
УДК 678.765.2+678.765.5

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Нами получен дешевый и доступный стереорегулярный полиацетилен из ацетиленов в присутствии катализаторов—солей переходных металлов с высоким выходом, с регулируемой \bar{M}_n и МВР и количеством sp^3 -дефектов.

На основе этого полиацетиленов исследовались реакции присоединения галогенов кислот и других реагентов с целью модификации ПА и разработки (нахождения) технологических методов получения ряда новых полимеров.

Было найдено, что присоединение брома происходит практически количественно и приводит к образованию желтого полимера следующей структуры:



*—Здесь и далее выходы считали на вошедший в реакцию галогенид.