

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} 1,4380 [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. 1415.

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

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

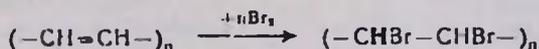
УДК 678.765.2+678.765.5

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 галонидов кислот и других реагентов с целью модификации ПА и разработки (нахождения) технологических методов получения ряда новых полимеров.

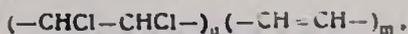
Было найдено, что присоединение брома происходит практически количественно и приводит к образованию желтого полимера следующей структуры:



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

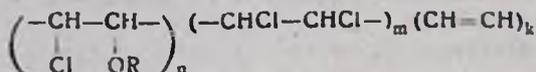
Продуктов допирования при плюсовых температурах не обнаружено. Йод начинает обратимо присоединяться частично к двойной связи полиена уже при 0°. Полученный при 20° полимер синне-черного цвета содержит йода порядка 60% в виде $(-\text{CHJ}-)_n$ -групп и J_2^- в виде комплекса с полиеном.

В случае хлора присоединение начинается уже при -50° и происходит по ионному механизму. При этом получается полностью растворимый полимер в виде белого порошка, не горючего и не токсичного, содержащего до 70% хлора (M_n от 10^2 до $1,2 \cdot 10^5$), по свойствам близкого к хлоркаучукам (аллопрен, пергут, ХСП, ХНК), следующей структуры:



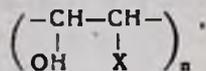
где n/m от 20 до 3.

При галондировании полиацетилена в среде спиртов происходит взаимодействие последнего с промежуточным карбкатионом с образованием полимера с предпочтительной структурой хлорэфиров:



В случае взаимодействия полиацетилена с такими кислотами Льюиса, как AlCl_3 , SnCl_4 , WCl_6 , при плюсовых температурах наряду с допированием образуются галондированные структуры до полного хлорирования полиацетилена.

Реакции водородных кислот H_2SO_4 и HNO_3 и HClO_4 приводят к образованию сульфо-, нитрозамещенных и других растворимых полимеров или к водорастворимым полиспиртам следующей структуры:



где x —остаток кислоты, нитро-, сульфо- и другие группы.

Количественное определение микроструктуры полученных полимеров проводилось методом ПМР и ИК с привлечением методов функционального анализа и др.

Таким образом, нами разработаны дешевые и экологически чистые технологические методы получения ряда новых функциональных полимеров, приемлемых в промышленных технологических процессах.

А. А. МАТНИШЯН

Центр исследований микроструктур
и тонких пленок „Энергия“, Ереван

Получено 22 IV 1993