

Рис.2. Поляризационные кривые Se (1, 3) и Se, допированного свинцом (1 ат. %) (2, 4). Состав электролитов: (а) 0,1 М  $\text{HNO}_3$ ; (б) 0,02 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,05 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Скорость развертки потенциала – 0,02 В/с

Допирование селена свинцом приводит к появлению дополнительных электронных состояний в запрещенной зоне селена, которые существенно увеличивают эффективность зарядового транспорта в объеме селена и на границе с электролитом за счет обмена зарядами с  $\nu$ -зоной селена через эти электронные состояния.

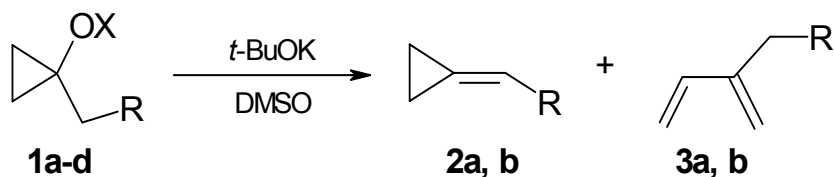
#### Литература

1. Mott N.F., Davis E. A. Electron processes in non-crystalline materials / Clarendon Press. Oxford, 1979. 435 p.

### СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-1,3-БУТАДИЕНОВ ИЗ 2-АЛКИЛАЛЛИЛБРОМИДОВ

М. В. Квач

Недавно обнаружено, что при действии *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде на сульфонаты 1-замещенных циклопропанолов **1a-d** наряду с целевыми алкилиденциклопропанами **2a, b** в качестве побочных продуктов образовывались 2-алкил-1,3-бутадиены **3a, b**, углеродный скелет которых содержал на одну метиленовую группу больше, чем у исходных сульфонатов (схема 1).



**1:** R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X=Ms (**a**); R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X=Ts (**b**); R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, X=Ms (**c**);  
 R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, X=Ts (**d**);  
**2, 3:** R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**a**); C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (**b**)

Схема 1. Взаимодействие сульфонов циклопропанолов с *трет*-бутилатом калия в ДМСО

Предложенный механизм реакции включал взаимодействие образующегося *in situ* димсил-аниона с сульфонатом циклопропанола с промежуточным образованием гомоаллильного сульфоксида **4**. Последующее отщепление метилсульфеновой кислоты в основных условиях или при повышенной температуре приводило к 2-алкилзамещенному 1,3-бутадиену (схема 2).

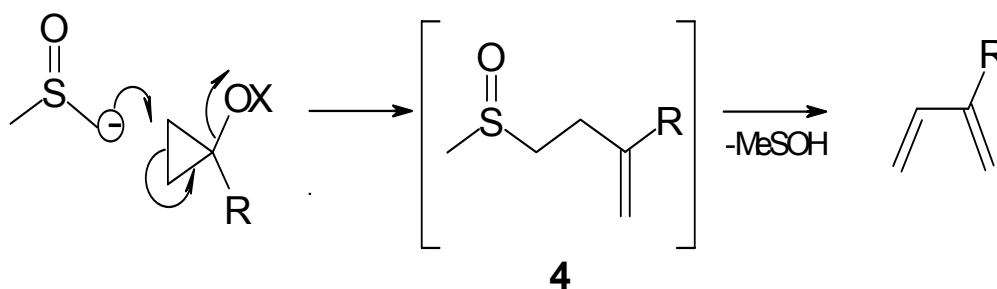


Схема 2. Механизм образования диенов из сульфонов циклопропанолов.

В настоящей работе было поставлено целью разработать метод синтеза 2-алкил-1,3-бутадиенов из легко доступных сульфонов 1-алкилзамещенных циклопропанолов [1–3] или 2-алкилаллилбромидов, получаемых из этих сульфонов [1]. В качестве реагентов, подходящих для синтеза вышеуказанных диенов, были предложены фенилметилсульфон (**5a**) и диметилсульфон (**5b**).

Взаимодействие  $\alpha$ -сульфонильных карбанионов, генерируемых *in situ* из фенилметилсульфона (или диметилсульфона) и *трет*-бутилата калия, с сульфонатами **1a, b** приводило, как и в отсутствие сульфонов **5a, b**, к смеси алкилиденциклопропана **2a**, диена **3a** и нонилэтилкетона (**6**), причем содержание диена **3a** в этих смесях не увеличивалось. В случае мезилата **1a** главным продуктом был этилкетон **6**, а в случае тозилата – алкилиденциклопропан **2a** (схема 3).

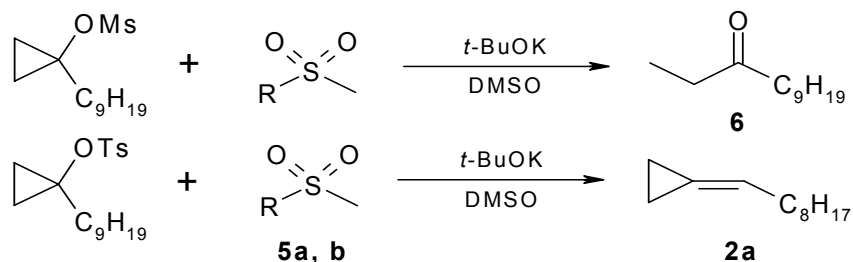


Схема 3. Взаимодействие сульфонов циклопропанола с сульфонами при использовании основания *t*-BuOK/ДМСО

Реакция сульфонов **1a, b** с литиевой или магниевой солями фенолметилсульфона в тетрагидрофуране или в смеси эфир-бензол приводила к неидентифицированной смеси продуктов.

Действием бромида магния в эфире на мезилат 1-нонилциклопропанола (**1a**) по известной методике был получен 2-нонилаллилбромид (**7**), который использовался как исходное соединение в дальнейших исследованиях.

Реакция аллилбромида **7** с литиевой или магниевой солями сульфонов **5a, b** наряду с целевым продуктом нуклеофильного замещения давала несколько неидентифицированных побочных продуктов. Выход же искомым гомоаллильных сульфонов **8a, b** не превышал 50 %.

Использование купратных реагентов, полученных по методике [1], привело к увеличению выхода гомоаллильных сульфонов **8a, b** и исчезновению побочных продуктов (схема 4).

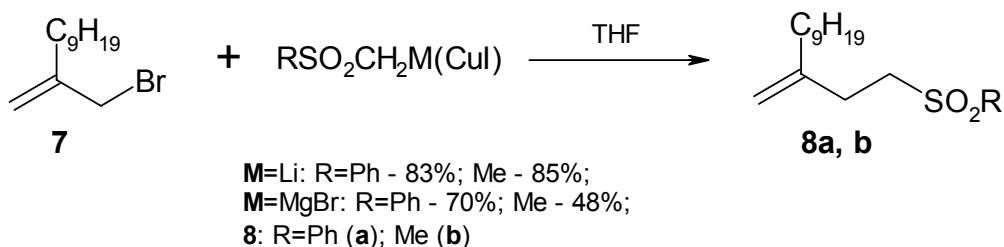


Схема 4. Взаимодействие соединения **7** с купратными реагентами сульфонов

Отщепление метил- или фенилсульфиновой кислоты приведет к образованию диена. Такого рода реакции известны и описаны в литературе [1, 2].

Было также реализовано одностадийное превращение аллильного бромида **7** в диен **3a**. Оно осуществлялось путем введения в реакцию аллилбромида **7**, сульфонов **5a** или **5b** и *tert*-бутилата калия в диметилсульфоксиде. В результате превращения образовывалась смесь трех продуктов: целевого диена **3a**, *tert*-бутилового эфира **9** и *бис*-аллилового эфира **10** в разных соотношениях в зависимости от использованного сульфона (схема 5). Выход выделенного из смеси диена **3a** при использовании фенолметилсульфона составил 50 %.

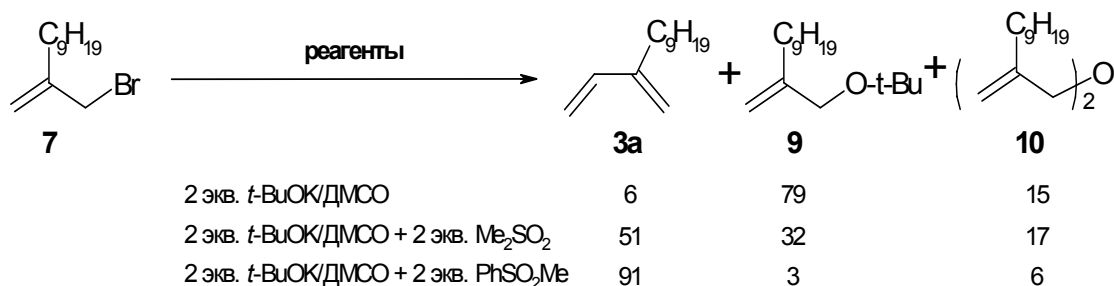


Схема 5. Зависимость соотношения продуктов реакции от используемых реагентов

Таким образом, в результате этой работы с высокими выходами получены гомоаллильные сульфоны **8a, b**, которые могут быть превращены в соответствующий диен. Также найден путь к одностадийному превращению 2-алкилзамещенных аллильных бромидов в 2-алкил-1,3-бутадиены.

### Литература

1. Kulinkovich O. G., Sviridov S. V., Vasilevski D. A. // *Synthesis*. 1991. № 3. P. 234.
2. Kulinkovich O. G.; de Meijere A. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 8. P. 2789–2834.
3. Sato F., Urabe H., Okamoto S. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 8. P. 2835–2886.
4. Kozyrkov Yu. Yu., Kulinkovich O. G. // *Synlett*. 2002. № 3. P. 443–446.
5. Julia M., Blasioli C. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976. № 11–12. P. 1941–1946.
6. Herve du Penhoat C., Julia M. // *Tetrahedron*. 1986. V. 42. № 17. P. 4807–4816.
7. Chabardes P., Décor J. P., Varagnat J. // *Tetrahedron*. 1977. V. 33. № 21. P. 2799–2805.

## РАДИАЦИОННОЕ СШИВАНИЕ ГИДРОЛИЗАТА НИТРОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т. Г. Климец

### Введение

В последние годы усилился интерес к водорастворимым сополимерам акриламида (АА) с акрилатом натрия (Na-АК) или калия, которые могут быть получены различными способами, в том числе и путем щелочного гидролиза полиакрилонитрильного (ПАН) волокна нитрон Д [1–4].

Влияние концентрации водного раствора продуктов щелочного гидролиза ПАН волокна на процесс их радиационного сшивания до настоящего времени остается практически не изученным. Это не позволяет выбрать оптимальную концентрацию раствора, облучаемого с целью получения полиэлектролитного гидрогеля (ПЭГГ) с максимальным содержанием полимера и минимальными затратами на облучение.