

Поступило в редакцию: октябрь 2015

УДК 547.464.6; 547.433; 535.32; 535.34

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТРЕТИЧНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЭФИРОВ $\alpha$ -ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В.Э. Бойко<sup>ab</sup>, А.А. Тютюнов<sup>ab</sup>, А.В. Синько<sup>ab</sup>, С.М. Игумнов<sup>ab</sup>, Е.В. Хайдуков<sup>c</sup>, В.И. Соколов<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

<sup>b</sup>ЗАО НПО "Пим-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

<sup>c</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, ул. Святоозерская, д. 1, 140700, Шатура, Моск. обл., Россия

e-mail: [boykii@mail.ru](mailto:boykii@mail.ru)

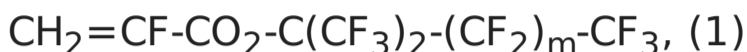
**Аннотация:** Была получена серия третичных перфторированных эфиров альфа-фторакриловой кислоты типа  $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$  где  $m = 0, 1, 3, 5$  имеющих степень фторирования от 83.3 до 90.9%. Соединения обладают высокой прозрачностью во всех трех телекоммуникационных диапазонах 0.85, 1.3 и 1.5 мкм. Показатель преломления мономеров уменьшается с ростом длины  $m$  алифатического перфторированного радикала и составляет 1.313 - 1.316.

**Ключевые слова:** Альфа-фторакрилаты, коэффициент поглощения, показатель преломления, интегральная оптика.

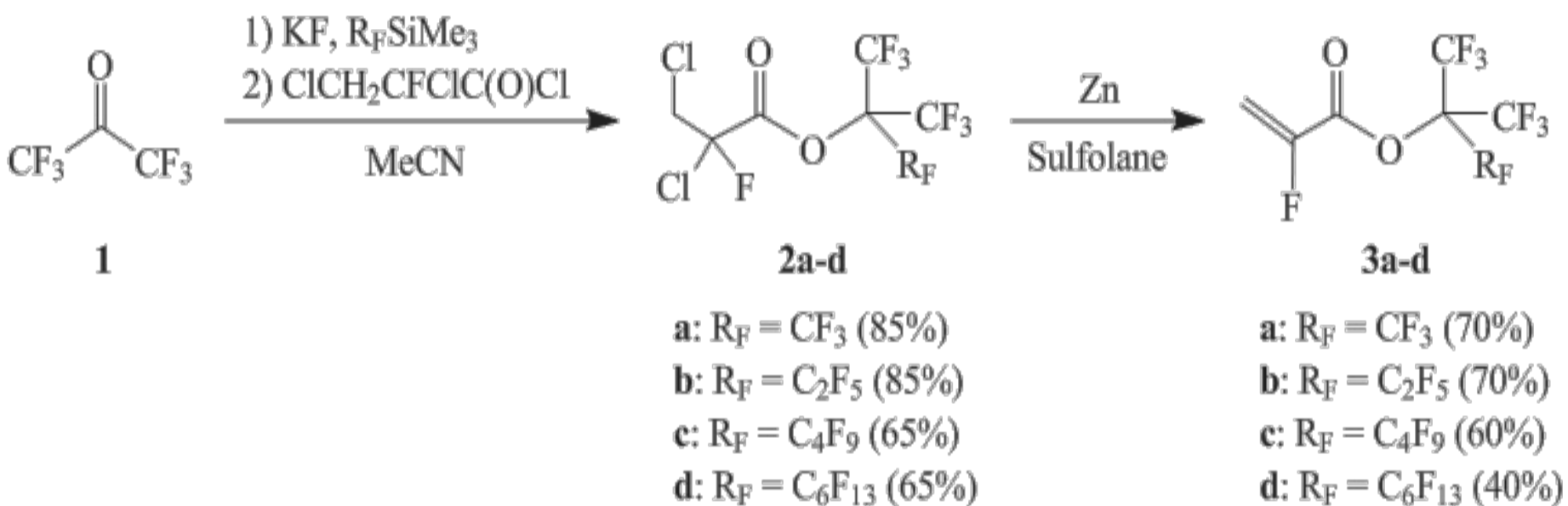
Полимеры на основе фторсодержащих акрилатов находят широкое применение в промышленности, науке и технике [1 - 17]. Одними из наиболее перспективных областей их применения являются волоконная и интегральная оптика, где акрилаты используются в качестве материалов для создания оптических волокон и волноводов, обеспечивающих высокоскоростные межсоединения в «телекоммуникационных» областях длин волн вблизи  $\lambda = 0.85, 1.3$  и  $1.55$  мкм [4 - 9, 18 - 21]. При этом наибольшей оптической прозрачностью в вышеуказанных спектральных диапазонах обладают акрилаты с минимальным содержанием С-Н связей, т.е. имеющие

максимальную степень фторирования [22 - 26].

Для увеличения степени фторирования акриловых мономеров при сохранении их высокой активности в процессе радикальной УФ фотополимеризации ранее нами были разработаны методы синтеза цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилатов, а также трет-бутил-альфа-фторакрилатов [27, 28]. Следующим шагом к увеличению степени фторирования акриловых мономеров является переход к  $\alpha$ -фторакрилатам перфторированных третичных спиртов с увеличенной длиной алифатического радикала в спиртовой части эфира. Для этого нами разработан метод синтеза новых, не описанных ранее мономеров гомологического ряда

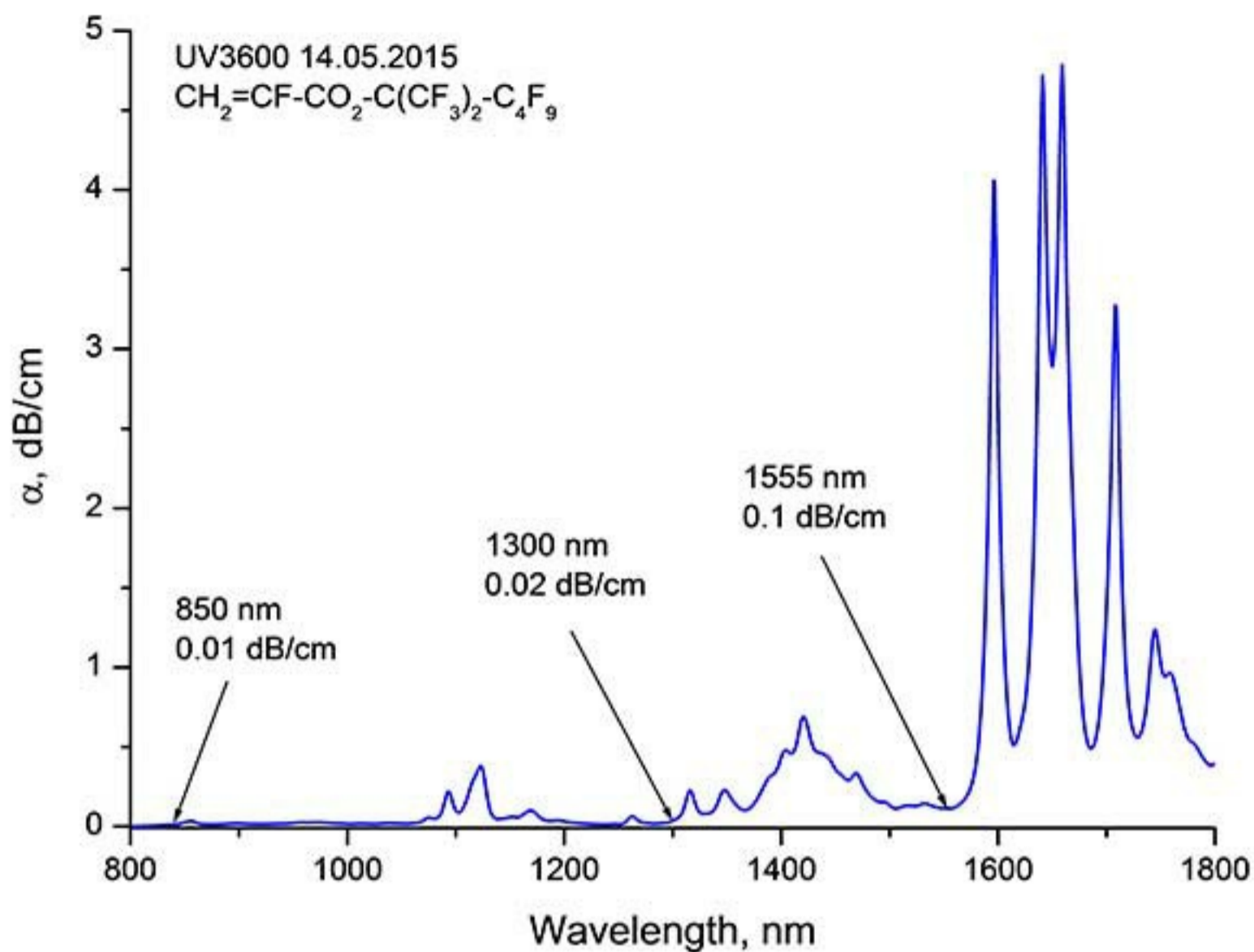


где  $m = 0, 1, 3, 5$ , имеющих степень фторирования от 83.3 до 90.9%. Синтез  $\alpha$ -фторакрилатов (1) осуществлен согласно приведенной ниже схеме 1 взаимодействием получаемых *in situ* калиевых солей перфтортретбутиловых спиртов, реакцией нуклеофильного присоединения перфторалкил(триметил)силанов к гексафторацетону в присутствии эквимольного количества фтористого калия с 2,3-дихлор-2-фторпропионил хлоридом, и последующим дехлорированием.



### Схема 1

Проведенные исследования оптических свойств мономеров показали, что синтезированные  $\alpha$ -фторакрилаты (1) обладают высокой прозрачностью во всех трех телекоммуникационных диапазонах 0.85, 1.3 и 1.5 мкм, что обусловлено их высокой степенью фторирования, достигающей 90.9%. Типичный спектр поглощения этих мономеров, выраженный в дБ/см, представлен на Рис. 1. Видно, что коэффициент затухания составляет 0.01 дБ/см ( $\lambda = 850$  нм), 0.02 дБ/см ( $\lambda = 1300$  нм) и 0.1 дБ/см ( $\lambda = 1550$  нм) соответственно.



Показатель преломления  $n_D$  на длине волны  $\lambda = 589.3$  мкм и средняя дисперсия  $n_F - n_C$  мономеров (1) были измерены с помощью рефрактометра Аббе ИРФ454-Б2М и представлены в Табл. 1. Как следует из Табл. 1, показатель преломления мономеров уменьшается с ростом длины  $m$  алифатического перфторированного радикала (т.е. с увеличением степени фторирования) и составляет 1.313 - 1.316, что является рекордно низким значением для УФ фотоотверждаемых акрилатов. Показатели преломления гомополимеров, изготовленных из мономеров (1), несколько выше и лежат в пределах 1.343 - 1.349. Это связано с усадками и изменением химической структуры вещества в процессе радикальной полимеризации (раскрытием двойных  $C=C$  связей, образованием макромолекул полимера из молекул мономера и т.д.).

**Табл. 1.** Показатель преломления  $n_D$  на длине волны  $\lambda = 589.3$  мкм и средней дисперсия  $n_F - n_C$  фторсодержащих  $\alpha$ -фторакриловых мономеров (1), измеренные при 20°C.

Химическая формула	Степень фторирования, %	$n_D$
$CH_2=CF-COO-C(CF_3)_3$	83.3	$1.3160 \pm 0.0002$

$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)-\text{CF}_3$	85.7	$1.3156 \pm 0.0002$
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$	88.9	$1.3148 \pm 0.0002$
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$	90.9	$1.3137 \pm 0.0002$

Синтезированные  $\alpha$ -фторакриловые мономеры (1) обладают высокой активностью в процессе радикальной УФ фотополимеризации, которая может быть инициирована без добавления каких – либо фотоинициаторов под действием УФ излучения с длиной волны короче 260 нм. Данные мономеры пригодны для изготовления оптических волноводов методами прямого лазерного рисования или УФ фотолитографии.

### Экспериментальная часть

ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  спектры записаны на спектрометре “Bruker AVANCE-300” при 300 и 282 MHz соответственно, внешний стандарт  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги для  $^1\text{H}$  спектров приведены в м.д. относительно тетраметилсилана. Химические сдвиги спектров  $^{19}\text{F}$  приведены в м.д. относительно  $\text{CFCl}_3$ . Чистота мономеров определялась методом газо-жидкостного хроматографического анализа (ГЖХ) на хроматографе Shimadzu 2010+, колонка Restek RTX-1701 (США) 14% цианопропилфенил, 86% полисилоксан, длина 30 м, 0,32 мм ID, 1 m df, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель азот.

#### Общий метод синтеза фторакриловых мономеров

К суспензии фтористого калия (30 г, 0,516 моль) в ацетонитриле (200 мл) при перемешивании и температуре  $-30 \div -25^\circ\text{C}$  прибавляют газообразный гексафторацетон (85 г, 0,512 моль) и  $\text{R}_\text{F}\text{SiMe}_3$  (0,512 моль). После завершения экзотермической реакции, в результате которой температура реакционной смеси поднимается до  $0 \div 5^\circ\text{C}$ , смесь перемешивают при  $15 \div 20^\circ\text{C}$  в течение 2-3 часов, охлаждают до  $0 \div 5^\circ\text{C}$  и добавляют по каплям  $\text{ClCH}_2\text{CFCl}(\text{O})\text{Cl}$  (92 г, 0,513 моль). Смесь перемешивают при  $15 \div 20^\circ\text{C}$  в течение 2-3 часов, выливают в воду, нижний слой отделяют, промывают четыре раза водой, добавляют  $\text{P}_2\text{O}_5$  (15 г) и перегоняют в вакууме (10-0,5 Торр). Продукт дополнительно очищают повторной перегонкой.

#### 1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил-2,3-дихлор-2-фторпропаноат (2a).

т.кип.  $50-52^\circ\text{C}/15$  Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ :  $4,0 \div 4,2$  (м,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ :  $-125,4$  (м, 1F,  $\text{CFCl}$ ),  $-71,7$  (м, 9F,  $\text{CF}_3$ ).

#### 1,1,1,3,3,4,4,4-Октафтор-2-(трифторметил)бут-2-ил-2,3-дихлор-2-фторпропаноат (2b).

т.кип.  $73-75^\circ\text{C}/15$  Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ :  $3,9 \div 4,2$  (м,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ :  $-125,4$  (м, 1F,  $\text{CFCl}$ ),  $-118,5$  (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-81,8$  (м, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-69,0$ ,  $-68,6$  (м, 6F,  $\text{CF}_3$ ).

**1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Додекафтор-2-(трифторметил)гекс-2-ил-2,3-дихлор-2-фторпропаноат (2с).**

т.кип. 110-113°C/15 Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 3,9÷4,1 (м,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ : -127,8 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -125,3 (м, 1F,  $\text{CFCl}$ ), -122,2 (с, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -113,8 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -83,5 (м, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -68,6, -68,2 (м, 6F,  $\text{CF}_3$ ).

**1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Гексадекафтор-2-(трифторметил)октан-2-ил-2,3-дихлор-2-фторпропаноат (2d).**

т.кип. 100-103°C/0,5 Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 4,0÷4,2 (м,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ : -127,3 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -125,4 (м, 1F,  $\text{CFCl}$ ), -122,2 (м, 4F,  $\text{CF}_2$ ), -121,5 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -113,8 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -83,6 (м, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -68,6, -68,2 (м, 6F,  $\text{CF}_3$ ).

К суспензии цинковой пыли (9,81 г, 0,15 г-атом) активированной добавлением триметилхлорсилана (1 мл) в сульфолане (50 мл) в вакууме 10-0,5 Торр при перемешивании и температуре 30-40°C по каплям добавляется сложный эфир **2a-d** (0,1 моль), продукт реакции отгоняется в охлаждаемый до 0°C приемник. Полученный продукт дополнительно очищается ректификацией. Чистота полученных мономеров по ГЖХ составляет 96-99%.

**1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил-2-фторакрилат (3a).**

т.кип. 19-20°C/15 Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 5,7÷6,2 (м,  $\text{CH}_2=$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ : -119,4 (м, 1F, CF), -71,7 (м, 9F,  $\text{CF}_3$ ).

**1,1,1,3,3,4,4,4-Октафтор-2-(трифторметил)бут-2-ил-2-фторакрилат (3b).**

т.кип. 28-30°C/15 Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 5,7÷6,2 (м,  $\text{CH}_2=$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ : -119,4 (м, 1F, CF), -118,5 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -81,8 (м, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -69,0, -68,6 (м, 6F,  $\text{CF}_3$ ).

**1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Додекафтор-2-(трифторметил)гекс-2-ил-2-фторакрилат (3с).**

т.кип. 70-71°C/15 Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 5,7÷6,2 (м,  $\text{CH}_2=$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ : -127,8 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -122,2 (с, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -119,4 (м, 1F, CF), -113,8 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -83,5 (м, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -68,6, -68,2 (м, 6F,  $\text{CF}_3$ ).

**1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Гексадекафтор-2-(трифторметил)октан-2-ил-2-фторакрилат (3d).**

т.кип. 60-63°C/0,5 Торр

ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 5,7÷6,2 (м,  $\text{CH}_2=$ ); ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\delta$ : -127,3 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -122,2 (м, 4F,  $\text{CF}_2$ ), -121,5 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -119,4 (м, 1F, CF), -113,5 (м, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -83,6 (м, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -68,9, -68,4 (м, 6F,  $\text{CF}_3$ ).

### Список литературы

1. Акира О., Такахиро К. Заявка 60-78941 Япония//РЖХим. 1986, 7Н67.
2. Акира О., Такахиро К. Заявка 60-78942 Япония//РЖХим. 1987, 7Н68.
3. Акира О., Такахиро К. Заявка 60-78943 Япония//РЖХим. 1986, 7Н69.
4. Bosc O., Boutevin B., Pietrasanta Y., Rousseau A. Заявка 2623510 Франция// РЖХим. 1990, 4С588.
5. Jja S., Koji N., Maseru M., Takashi I. Заявка 61-121005 Япония//С. А. 1986. V. 105, 192481.
6. Takashi I., Katsuhiko S., Ryuji M. et al. Заявка 61-240205 Япония//С. А. 1987. V. 106, 139496.
7. Tategami Y., Fujii K., Furuta M., Tamura T. Заявка 60-250309 Япония//С. А. 1986. V. 104, 226030 п.
8. Joshiharu T., Katsuramaru T., Motonobu F., Tashibubnu T. Заявка 61-208006 Япония// С. А. 1987. V. 106, 68407.
9. Shigeru M., Masahiko O. Заявка 61-86448 Япония//С. А. 1986. V. 105, 157727.
10. Акира О., Нобуюки Т., Такахиро К- Заявка 58-196218 Япония//РЖХим. 1985, 8Ф50.
11. Akira O., Kazuo I. Пат. 158113 Европа//С. А. 1985. V. 104, 89225.
12. Akira O., Tahashi Y., Naoaki I., Yasyfumi U. Пат. 180913 Европа//С. А. 1986. V. 105, 154307.
13. Акира О., Наоси Я., Каотэру И., Харуси У. Заявка 62-127306 Япония//РЖХим. 1988, 17Т122.
14. Акира О., Наофуми Я., Наонки И., Ясуся У. Заявка 61-111309 Япония//РЖХим. 1987, 100630.
15. Акира О., Нобуюки Т. Заявка 61-141711 Япония//РЖХим. 1987, 12Т402.
16. Акира О., Нобуюки Т. Заявка 61-186924 Япония//РЖХим. 1987, 20Т366.
17. Сё Я-, Сигэаки К., Акира О., Кадзуо И. Заявка 62-33110 Япония//РЖХим. 1988,
18. Богуславская Л. С, Самарина А. В., Лебедева В. И. и др. ЦПлост. массы. 1988. N 12. С. 15.
19. Akira O., Nobuyuki T., Sakahiro K. Пат. 128516 Европа//С. А. 1985. V. 102. 185964 h
20. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Пат. 128517. Европа//С. А. 1985. V. 102, 115070 g.
21. Акира О., Такахиро Т., Такахиро К- Заявка 60-118808 Япония//РЖХим. 1987, 4161.
22. Rouge D., Gault H. /Compt. rend. 1960. V. 251. P. 95.
23. Sedlak J. Пат. 3075002 США//С. А. 1963. V. 59. 5027 h.
24. Bergmann E. D., Shahak /./J. Chem. Soc. 1960. P. 5261.
25. Ueda M., Yasawa M. //Fluorine chem. and its application. 1985. N 10. P. 1862.
26. Tolman V., Spronglova P. //Ibid. 1983. V. 48. P. 319.
27. Бойко В.Э., Молчанова С.И., Синько А.В., Соколов В.И., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В. , Игумнов С.М. // Fluorine notes, Номер 6(97) 2014
28. Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Синько А.В., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Хайдуков Е.В., Соколов В.И. // Fluorine notes, Номер 6(97) 2014

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. С.М. Игумновым