

Поступило в редакцию: октябрь 2015

УДК 547.464.6; 547.433; 535.32; 535.34

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТРЕТИЧНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЭФИРОВ α -ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В.Э. Бойко^{ab}, А.А. Тютюнов^{ab}, А.В. Синько^{ab}, С.М. Игумнов^{ab}, Е.В. Хайдуков^c, В.И. Соколов^c

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

^bЗАО НПО "ПиМ-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

^cИнститут проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, ул. Святоозерская, д. 1, 140700, Шатура, Моск. обл., Россия

e-mail: boykii@mail.ru

Аннотация: Была получена серия третичных перфторированных эфиров альфа-фторакриловой кислоты типа $\text{CH}_2=\text{CF-CO}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$ 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 α -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 α -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 эквимолярного количества фтористого калия с 2,3-дихлор-2-фторпропионил хлоридом, и последующим дехлорированием.

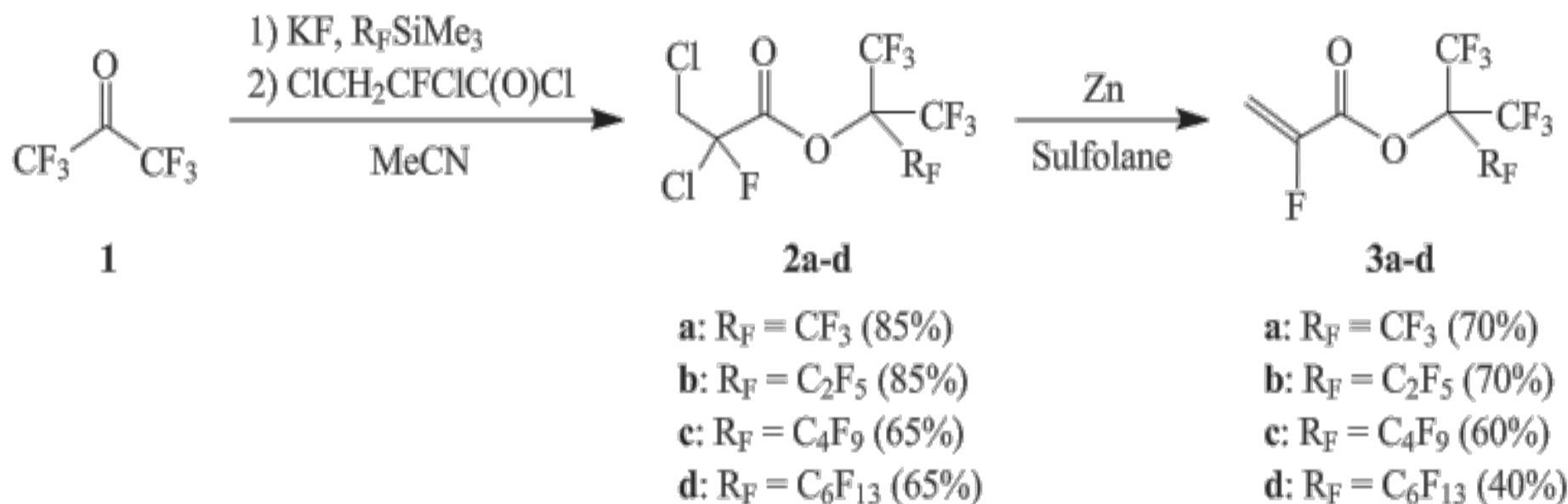
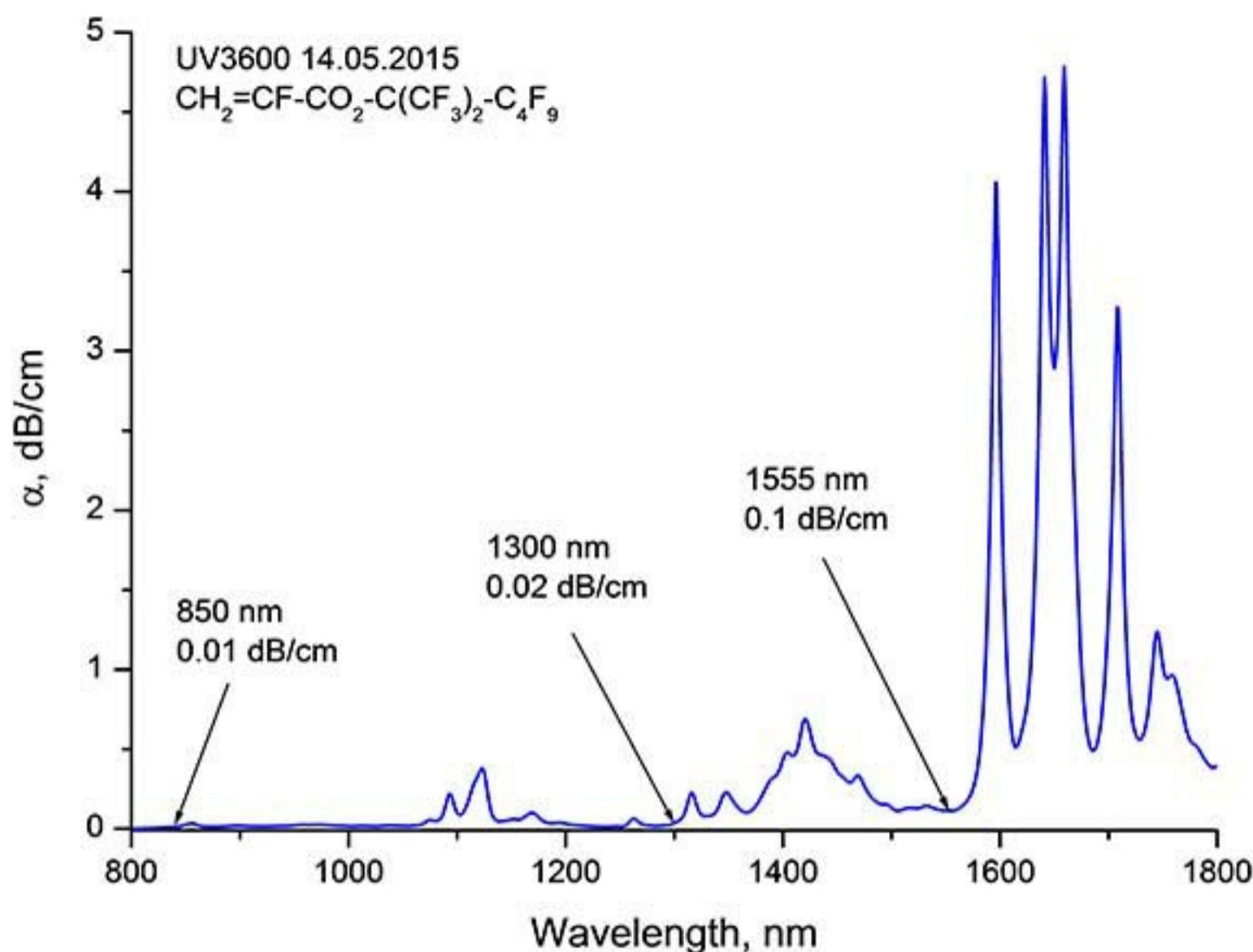


Схема 1

Проведенные исследования оптических свойств мономеров показали, что синтезированные α -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 С=С 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 α -фторакриловых мономеров (1), измеренные при 20°C.

Химическая формула	Степень фторирования, %	n_D
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	83.3	1.3160 ± 0.0002

<chem>CH2=CF-COO-C(CF3)2-(CF2)-CF3</chem>	85.7	1.3156 ± 0.0002
<chem>CH2=CF-COO-C(CF3)2-(CF2)3-CF3</chem>	88.9	1.3148 ± 0.0002
<chem>CH2=CF-COO-C(CF3)2-(CF2)5-CF3</chem>	90.9	1.3137 ± 0.0002

Синтезированные α -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 ^1H , ^{19}F спектры записаны на спектрометре “Bruker AVANCE-300” при 300 и 282 MHz соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены в м.д. относительно тетраметилсилана. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно 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 $0\div5^\circ\text{C}$, смесь перемешивают при $15\div20^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов, охлаждают до $0\div5^\circ\text{C}$ и добавляют по каплям $\text{ClCH}_2\text{CFClC(O)Cl}$ (92 г, 0,513 моль). Смесь перемешивают при $15\div20^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов, выливают в воду, нижний слой отделяют, промывают четыре раза водой, добавляют P_2O_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 (2а).

т.кип. $50\div52^\circ\text{C}/15$ Торр

ЯМР ^1H δ: 4,0÷4,2 (м, CH_2Cl); ЯМР ^{19}F δ: -125,4 (м, 1F, CFCl), -71,7 (м, 9F, CF_3).

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

т.кип. $73\div75^\circ\text{C}/15$ Торр

ЯМР ^1H δ: 3,9÷4,2 (м, CH_2Cl); ЯМР ^{19}F δ: -125,4 (м, 1F, CFCl), -118,5 (м, 2F, CF_2), -81,8 (м, 3F, CF_3), -69,0, -68,6 (м, 6F, 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 (2c).

т.кип. 110-113°C/15 Торр

ЯМР ^1H δ: 3,9÷4,1 (м, CH_2Cl); ЯМР ^{19}F δ: -127,8 (м, 2F, CF_2), -125,3 (м, 1F, CFCI), -122,2 (с, 2F, CF_2), -113,8 (м, 2F, CF_2), -83,5 (м, 3F, CF_3), -68,6, -68,2 (м, 6F, 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 ^1H δ: 4,0÷4,2 (м, CH_2Cl); ЯМР ^{19}F δ: -127,3 (м, 2F, CF_2), -125,4 (м, 1F, CFCI), -122,2 (м, 4F, CF_2), -121,5 (м, 2F, CF_2), -113,8 (м, 2F, CF_2), -83,6 (м, 3F, CF_3), -68,6, -68,2 (м, 6F, 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 ^1H δ: 5,7÷6,2 (м, $\text{CH}_2=$); ЯМР ^{19}F δ: -119,4 (м, 1F, CF), -71,7 (м, 9F, CF_3).

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

т.кип. 28-30°C/15 Торр

ЯМР ^1H δ: 5,7÷6,2 (м, $\text{CH}_2=$); ЯМР ^{19}F δ: -119,4 (м, 1F, CF), -118,5 (м, 2F, CF_2), -81,8 (м, 3F, CF_3), -69,0, -68,6 (м, 6F, CF_3).

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

т.кип. 70-71°C/15 Торр

ЯМР ^1H δ: 5,7÷6,2 (м, $\text{CH}_2=$); ЯМР ^{19}F δ: -127,8 (м, 2F, CF_2), -122,2 (с, 2F, CF_2), -119,4 (м, 1F, CF), -113,8 (м, 2F, CF_2), -83,5 (м, 3F, CF_3), -68,6, -68,2 (м, 6F, 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 ^1H δ: 5,7÷6,2 (м, $\text{CH}_2=$); ЯМР ^{19}F δ: -127,3 (м, 2F, CF_2), -122,2 (м, 4F, CF_2), -121,5 (м, 2F, CF_2), -119,4 (м, 1F, CF), -113,5 (м, 2F, CF_2), -83,6 (м, 3F, CF_3), -68,9, -68,4 (м, 6F, 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, 4C588.
5. Jjaa S., Koji N., Maseru M., Takashi I. Заявка 61-121005 Япония//С. А. 1986. В. 105, 192481.
6. Takashi I., Katsuhiko S., Ryuji M. et al. Заявка 61^240205 Япония//С. А. 1987. В. 106, 139496.
7. Tategami Y., Fujii K., Furuta M., Tamura T. Заявка 60-250309 Япония//С. А. 1986. В. 104, 226030 п.
8. Joshiharu T., Katsuramaru T., Motonobu F., Tashibubnu T. Заявка 61-208006 Япония// С. А. 1987. В. 106, 68407.
9. Shigeru M., Masahiko O. Заявка 61-86448 Япония//С. А. 1986. В. 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. В. 104, 89225.
12. Akira O., Tahashi Y., Naoaki I., Yasyfumi U. Пат. 180913 Европа//С. А. 1986. В. 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., Кадзую И. Заявка 62-33110 Япония//РЖХим. 1988,
18. Богуславская Л. С, Самарина А. В., Лебедева В. И. и др. ЦПласт. массы. 1988. N 12. С. 15.
19. Akira O., Nobuyuki T., Sakahiro K. Пат. 128516 Европа//С. А. 1985. В. 102. 185964 h
20. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Пат. 128517. Европа//С. А. 1985. В. 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. В. 251. Р. 95.
23. Sedlak J. Пат. 3075002 США//С. А. 1963. В. 59. 5027 h.
24. Bergmann E. D., Shahak J./J. Chem. Soc. 1960. Р. 5261.
25. Ueda M., Yasawa M.//Fluorine chem. and its application. 1985. N 10. Р. 1862.
26. Tolman V., Spronglova P./Ibid. 1983. В. 48. Р. 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