

Синтез и свойства нового мономера - 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцена

В.И.Дяченко, О.А.Мельник, Л.Н.Никитин, С.М.Игумнов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
Российская Федерация, 119991, ГСП-1, Москва, В-334,
ул. Вавилова, 28, e-mail: vic-d.60@mail.ru*

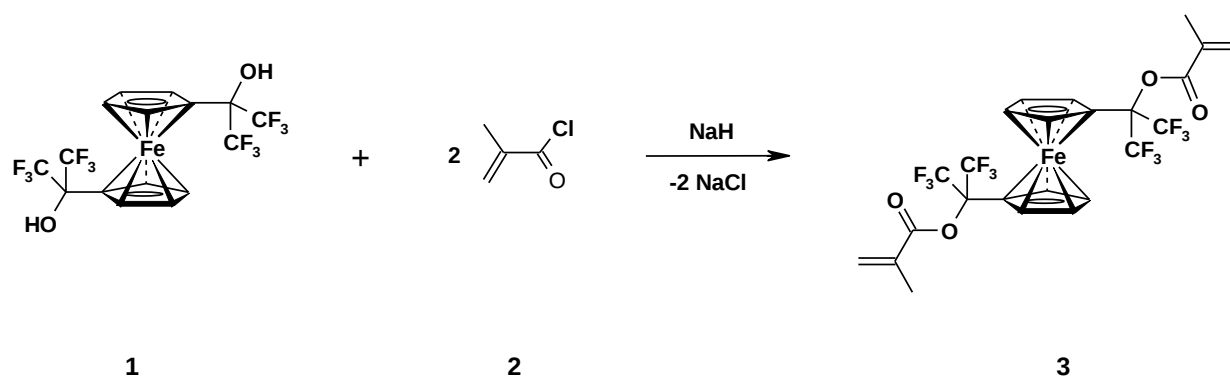
Аннотация: Реакцией 1,1'-ди(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)ферроцена и метакрилоилхлорида в присутствии гидрида натрия в безводном диметилформамиде получен 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцен. Физико-химическими методами установлено его строение, а также способность к радикальной сополимеризации с метилметакрилатом с образованием сшитых сополимеров.

Ключевые слова: 1,1'-ди(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)ферроцен, сополимеризация, 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцен, гидрофобные покрытия

Фторсодержащие полимеры, в отличие от нефторированных аналогов, обладают высокой гидро- и олеофобностью, устойчивостью к окислению, действию кислот и агрессивных сред. Благодаря этим свойствам все больше возрастает их экспансия в качестве функциональных гидрофобных покрытий в материаловедении, авиа- и автомобилестроении, текстильной промышленности, каждодневном обиходе [1]. В настоящее время, также, интенсивно развиваются исследования в области химии координационных полимеров. Особое место среди них занимают элементоорганические полимеры, имеющие в своем составе ферроценильный заместитель [2, 3]. Ферроценсодержащие полимеры широко востребованы при создании глюкозных биосенсоров [4], для получения органических полиэлектролитов [5], жидкокристаллических полимеров [6], а также композиционных материалов [7]. Ранее мы сообщали о синтезе 1-трифторметил-1-ферроцен-2,2,2-трифторэтилметакрилата [8] и получения на его основе «side-chain» (co)полимеров различного состава [9]. Показано, что незначительная его добавка (3-5%) в качестве сомономера в реакционную массу, при полимеризации метилметакрилата, приводит к существенному повышению температуры термической деструкции образующегося полиметилметакрилата [10].

Целью данной работы является получение нового фторсодержащего мономера (Схема 1), имеющего в циклопентадиенильных кольцах ферроцена две метакрилатные группы, способные вступать в реакцию сополимеризации с виниловыми мономерами, с образованием сшитых полимеров. К тому же, имея в составе своей молекулы ядро ферроцена, экранируемое двумя объемными третичными заместителями, он также способен выступать в качестве антиоксиданта, расширяющего температурные границы применения полимеров с его добавками.

Так, взаимодействием 1,1'-ди(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)ферроцена (1) с избытком хлорангидрида метакриловой кислоты (2) был получен соответствующий 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцен (3).



Реакция **1** и **2** легко осуществляется в безводном ДМФА в присутствии гидрида натрия, с образованием **3** с выходом 77% (Схема 1). Исходный для этого синтеза дикарбинол **2** получали реакцией ферроцена и гексафторацетона при катализе трифторуксусной кислотой с выходом 75%, как описано ранее [11]. Следует отметить, что карбинол **2** может быть получен и в отсутствие катализатора при длительном нагревании этих реагентов (180°C, 96 ч) [12]. Сырьем для синтеза целевого соединения **3** являются реагенты, производимые в промышленных масштабах – ферроцен, гексафторацетон и метакрилоилхлорид, что делает его вполне доступным.

Диметакрилат **3** представляет собой кристаллическое красно-оранжевое стабильное при хранении соединение, нерастворимое в воде и растворимое практически во всех органических растворителях. Его строение доказано методом ЯМР ^1H и ^{19}F , ИК- и масс-спектроскопии, а также данных элементного анализа. В ИК-спектре **3** присутствуют полосы поглощения, соответствующие фрагментам ферроценильного ядра (полоса валентных СН-колебаний в области 3148 см^{-1} , полоса неплоских деформационных колебаний СН-связей замещенного Ср-кольца в области 854 см^{-1} , полосы в области $1023\text{--}1079\text{ см}^{-1}$, характерные для гомоаннулярных производных ферроцена, и полоса дважды вырожденного антисимметричного валентного колебания Fe-Ср в области 493 см^{-1}). Помимо этого, в спектре соединения **3** присутствуют полосы валентных колебаний C=C при 1634 см^{-1} и деформационных колебаний C=C при $969, 984\text{ см}^{-1}$. Также наблюдаются полосы поглощения сложноэфирных связей C=O и C–O в области 1755 и 1135 см^{-1} соответственно. Имеют место интенсивные полосы при $1224, 1204\text{ см}^{-1}$, характерные для CF_3 -групп, и полосы в области 2967 см^{-1} , характерные для CH_3 -групп.

Благодаря наличию в молекуле двух групп с кратной связью, диметакрилат **3** в присутствии инициатора радикальной полимеризации азоизобутиронитрила при $60\text{--}70^\circ\text{C}$, подобно 1-трифторметил-1-ферроценил-2,2,2-трифторэтилметакрилату [8], способен вступать в реакцию сополимеризации с метилметакрилатом с образованием сшитых полимеров (см. Рис.2).

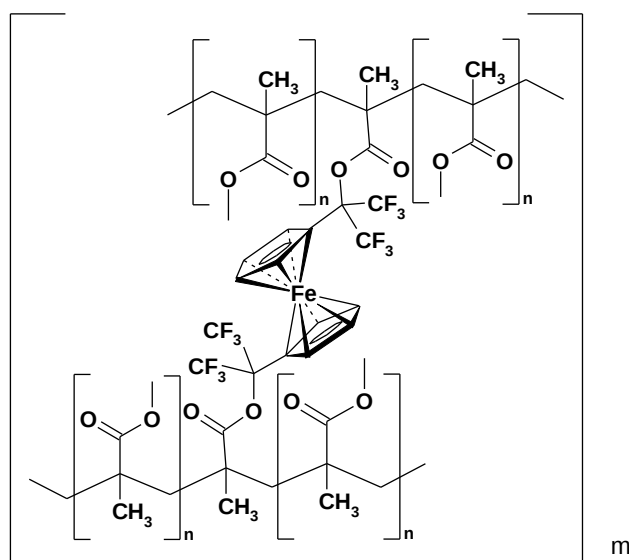


Рис.2

Установлено, что его добавка (1%) в реакционную массу приводит к повышению температуры термической деструкции (T_d), образующегося полиметиметакрилата на 50-55°C на воздухе.

Изучается возможность использования **3** для получения редиспергируемых сополимеров [13,14] с целью повышения контактного угла смачивания θ , образующихся гидрофобных покрытий [15].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F зарегистрированы на спектрометре «Bruker Avanse 400» с рабочей частотой 400,13 МГц, 376,5 МГц соответственно. Химсдвиги ^1H и приведены относительно ТМС (внутренний стандарт), ^{19}F относительно $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ - внешний стандарт.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре *Nicolet Magna-750*. Масс-спектры зарегистрированы на квадрупольном масс-спектрометре *Finnigan MAT INCOS 50* (прямой ввод, энергия ионизации 70 эВ).

1,1'-Ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцен (3). К 1,04 г (2 ммоль) карбинола **2** в 5 мл безводного диметилформаида при температуре 20°C и перемешивании порциями прибавляют 0,08 г (2,5 ммоль) 60%-ного гидрида натрия в вазелиновом масле. По окончании выделения водорода к полученному раствору прибавляют 5 мг ионола и затем по каплям 0,29 г (2,5 ммоль) метакрилоилхлорида, поддерживая при этом температуру 20°C. Реакционную смесь перемешивают 2 ч, после чего выливают в 20 мл холодной воды. Продукт реакции экстрагируют петролейным эфиром (2x20 мл), экстракт сушат безводным сульфатом натрия и упаривают в вакууме. Соединение **3** очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – гексан. Получают 0,9 г красно-оранжевого масла, кристаллизующегося при охлаждении. Выход 77%. $R_f=0,55$ (CHCl_3), т. пл. 45–46°C (петролейный эфир).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6,19 (уш. с, 1H, =CH₂); 5,73 (уш. с, 1H, =CH₂); 4,49 (уш. с, 8H, 2C₅H₄); 1,95 (уш. с, 6H, 2CH₃). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –6,28 (с). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 654 [M]⁺ (100), 586 (34), 570 (10), 226 (27), 195 (19), 69 (7). Найдено, %: С 44,33; Н 2,71; F 34,78. С₂₄H₁₈F₁₂FeO₄. Вычислено, %: С 44,06; Н 2,77; F 34,85. Интенсивный молекулярный ион 654 [M]⁺(100) соединения **3** свидетельствует о его стабильности, в том числе за счет экранирования CF_3 -группами, а также способности вступать в редокс-процессы благодаря обратимому изменению валентности железа (Fe^{2+})/(Fe^{3+}), без изменения геометрии молекулы.

Выводы

Синтезирован новый мономер – 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцен и изучены его физико-химические свойства. На примере метилметакрилата показана его способность к свободнорадикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, приводящая к образованию сшитых сополимеров. Незначительная его добавка (1%) в реакционную массу приводит к повышению температуры термической деструкции T_d , образующегося полиметиметакрилата на 50-55°C на воздухе.

Возможность использования **3** для получения редиспергируемых полимеров с целью повышения контактного угла смачивания θ , образующихся гидрофобных покрытий изучается.

Благодарности

Авторы благодарят Центр структурных исследований ИНЭОС РАН им.А.Н.Несмеянова, Москва за снятие ЯМР ^1H , ^{19}F , ИК- и масс-спектров, а также выполнение элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-29-05334-офи-м)

Литература

1. Соединения фтора. Синтез и применение, ред. Н. Исикава, перевод с яп., М.: Мир, **1990**.
2. D. Wohrle, A. Pomogailo. Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties. Weinheim: Wiley, **2003**, 667 p.
3. W.A. Amer, L. Wang, A.M. Amin, L. Ma, H. Yu. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2010**, 20, 605-615.
4. (a) J. Gun, O. Lev, *Anal. Chim. Acta.*, 1996, 336, 95-106; (b) J. Gun, O. Lev, *Anal. Lett.* 1996, 29, 1933-1938].
1. 5. Ye Gao and Jean'ne M. Shreeve, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 5(1), p.974–983.
5. S. Senthil, P. Kannan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39, 14, p.2396-2403.
6. Игумнов С.М., Дяченко В.И., Мельник О.А., Соколов В.И., Никитин Л.Н. // Глава 11 в книге Фторполимерные материалы, ред. В.М. Бузник, *Издательство НТЛ, г. Томск, 634050, пл. Новособорная, 1*, ISBN 978-5-89503-596-2, **2017**, с.472-503
7. В.И. Дяченко, Л.Н. Никитин, О.А. Мельник, С.М. Перегудова, А.С. Перегудов, С.М. Игумнов, А.Р. Хохлов. *Fluorine notes*, **2011**, 79(6).
8. О.А. Мельник, В.И. Дяченко, Л.Н. Никитин, И.В. Благодатских, М.И. Бузин, С.М. Перегудова, Я.С. Выгодский, С.М. Игумнов, А.Р. Хохлов. *Доклады академии наук*, **2012**, 443(6), 692-695.
9. О.А. Мельник, В.И. Дяченко, Л.Н. Никитин, И.В. Благодатских, М.И. Бузин, Г.Ю. Юрков, Я.С. Выгодский, С.М. Игумнов, В.М. Бузник. *Высокомолек. соединения, серия А*, **2013**, 55 (11), 1315–1320.
10. В.И. Дяченко, А.Ф. Коломиец, А.В. Фокин. *Тезисы доклада V Всесоюзной конференции по металлоорганической химии*, Рига, **1991**.
11. V. Albrow, A.J. Blake, A. Chapron, C. Wilson, S. Woodward. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1731–1742.

12. С.Ю. Тузова, А.Ю. Николаев, Л.Н. Никитин, А.А. Пестрикова, И.Ю. Горбунова, Журнал неорганической химии, 2015, том 60, № 6, с. 800-805.
13. С.Ю. Тузова, А.А. Пестрикова, Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, И.Ю. Горбунова, Е.М. Антипов, Кузьмина М.М., патент РФ 2017 г. № 2610512
14. С.Ю. Тузова, А.А. Пестрикова, Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, патент РФ 2017 г. № 2618253.

Recommended for publication by Prof. Sergei R. Sterlin