

УДК 541.64 :543.544

## ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИЕ N-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

О. А. Мельник, А. А. Корлюков, В. И. Дяченко

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Российская Федерация, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д.28, стр.1  
e-mail: [omel@ineos.ac.ru](mailto:omel@ineos.ac.ru)*

**Аннотация:** Взаимодействием акриламида **1** с полифторкарбонильными соединениями синтезированы стабильные CF<sub>3</sub>-содержащие N-гидроксиметилакриламида формулы **3a-c** в качестве мономеров для создания полимерных материалов различного назначения. Изучены их физико-химические свойства. Свободно-радикальной (со)полимеризацией **3a-c** в растворе получены гомо- и сополимеры, а также определены их растворимость, молекулярно-массовые характеристики и температуры стеклования.

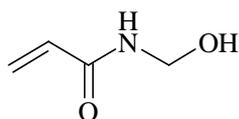
**Ключевые слова:** акриламид, полифторкетоны, эфиры трифторпировиноградной кислоты, фторсодержащие N-гидроксиметилакриламида, свободно-радикальная (со)полимеризация

Фторсодержащие полимеры обладают ценными свойствами, такими как химическая, окислительная и термическая стойкость, низкий показатель преломления, коэффициент рассеивания, диэлектрическая проницаемость и гидрофобность. Для них характерна высокая устойчивость к атмосферным воздействиям и длительный срок эксплуатации. В настоящее время они находят широкое применение в качестве покрытий, мембран топливных элементов, компонентов для литий-ионных аккумуляторов, оптических устройств, составных частей композитов и эластомеров [1-5].

Фторсодержащие амиды акриловой кислоты, а также их гомо- и сополимеры характеризуются рядом свойств, которыми не обладают их нефторированные аналоги. Перспективы использования этих соединений для самосборки различных полимерных архитектур с уникальными свойствами изложены в обзоре [6]. В работах [7, 8] описан N-(2,2,2-трифторэтил)акриламид, обладающий сильной фотолюминесценцией, смещенной в красную область. Показано, что его использование в качестве сомономера с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом приводит к образованию термочувствительных статистических сополимеров, способных переключаться как на O<sub>2</sub>, так и CO<sub>2</sub> [9, 10].

На основе N-(2,2-дифторэтил)акриламида синтезированы новые биосовместимые термочувствительные сополимеры и наногели, содержащие достаточную концентрацию магнитно-эквивалентных атомов фтора для МРТ  $^{19}\text{F}$  [11].

Из нефторированных производных акриламида особо следует отметить N-гидроксиметилакриламид (N-метилолакриламид) (Рис. 1), который на протяжении многих десятков лет используется в полимерной химии для получения полимеров и сополимеров различного состава и назначения [12, 13].



*Рисунок 1. N-Метилолакриламид.*

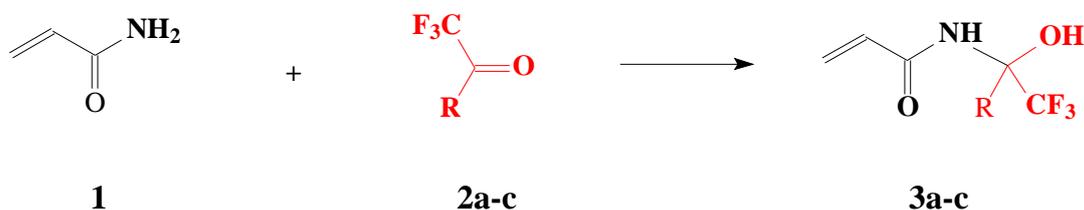
Его сополимеры нашли применение в электронике, фармацевтической и текстильной промышленности, строительстве и сельском хозяйстве [14-16]. Мировое производство этого соединения в настоящее время составляет сотни тысяч тонн в год. К сожалению, N-гидроксиметилакриламид нестабилен и при 20°C начинает разлагаться на акриламид и формальдегид, а также трансформироваться в N,N'-метиленакриламид) [17]. Поэтому для полимеризации, а также транспортировки, его, как правило, используют в виде 60%-ного водного раствора.

Следует отметить, что из всех негалогенированных карбонильных соединений лишь формальдегид образует с акриламидом достаточно стабильное для дальнейшего использования метилольное производное (Рис. 1). В то же время констатировалось, что полифторкарбонильные соединения, такие, как полифтор(хлор)ацетон и алкильные эфиры трифторпириновинной кислоты, реагируют с амидами насыщенных, ароматических и гетероароматических карбоновых кислот, образуя стабильные *альфа*-полифторалкилзамещенные метилольные производные [18-20]. В настоящее время в литературе описан всего один пример реакции акриламида с гексафторацетоном, приводящей к образованию соединения данного строения [21].

Целью данной работы является изучение взаимодействия акриламида (**1**) с метиловым (**2a**) и этиловым (**2b**) эфирами трифторпириновинной кислоты, приводящего к образованию *альфа*-трифторметилзамещенных N-метилолакриламидов формулы (**3**), а также исследование их физико-химических свойств и особенностей полимеризации.

Установлено, что реакция акриламида **1** с метиловым **2a** или этиловым **2b** эфиром трифторпириновинной кислоты осуществляется в безводном бензоле при кратковременном

нагревании реагентов с 10%-ным избытком карбонильного соединения на протяжении 15 минут (см. Схему 1).



где R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**2a**, **3a**), CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**2b**, **3b**), CF<sub>3</sub> (**2c**, **3c**)

*Схема 1*

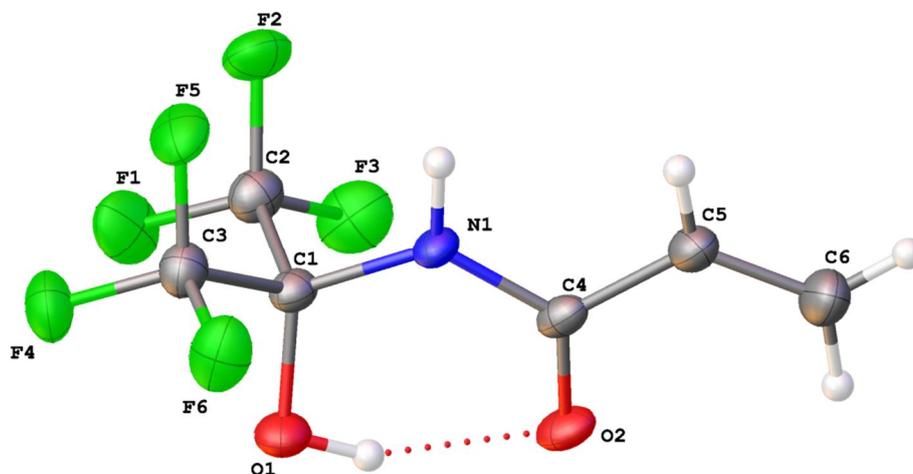
При этом выход продуктов реакции составляет 91-96%. Полученные соединения **3a** и **3b** представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных растворителях, таких как диметилформамид, этилацетат, ацетон и тетрагидрофуран (ТГФ). Следует отметить, что соединения **3a** и **3b** зарегистрированы в базе данных REGISTRY [онлайн] информационно-поисковой системы STN как RN 355155-90-7 и RN 328270-27-5 соответственно. Однако в ней не приводятся ни метод синтеза, ни экспериментальные ЯМР-спектры, ни физико-химические свойства этих соединений.

Для сравнения реакционной способности гексафторацетона **2c** и эфиров трифторпировиноградной кислоты **2a-b** в реакции с **1**, а также склонности получаемых в результате этих превращений мономеров вступать в полимеризацию, был синтезирован N-метилолакриламид **3c**. Взаимодействие **1** с **2c** также осуществляли в безводном бензоле в запаянной стеклянной ампуле при комнатной температуре на протяжении суток. После вскрытия ампулы и удаления растворителя получали спектрально чистый белый кристаллический продукт **3c** с выходом 94%. Помимо сильнополярных растворителей, мономер **3c** также растворим при нагревании в толуоле и дихлорэтаноле.

Строение соединений **3a-c** доказано данными элементного анализа, ИК-, масс- и ЯМР-спектроскопии. В отличие от N-гидроксиметилакриламида, соединения **3a-c** на воздухе при комнатной температуре на протяжении года не изменяют своих физико-химических свойств и, по данным <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F ЯМР-спектров, остаются спектрально чистыми.

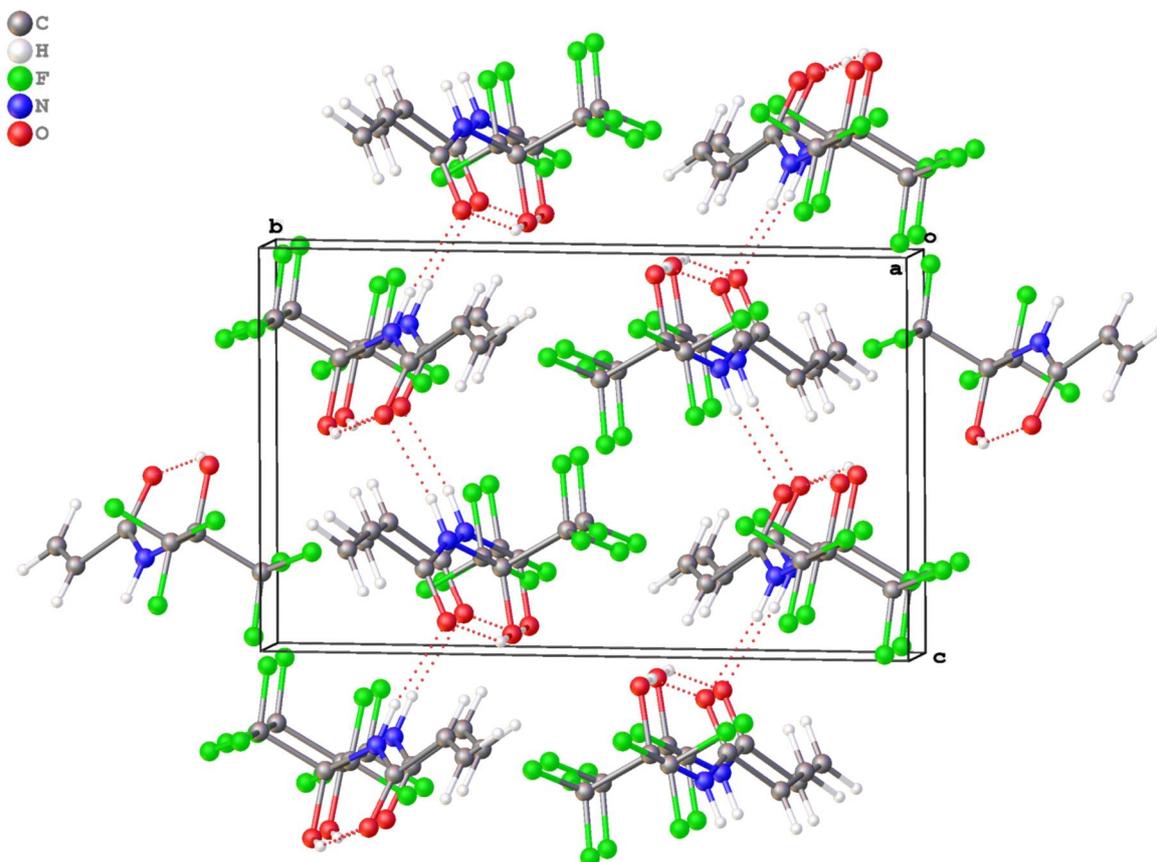
Структура молекулы **3c** изучена с помощью рентгенодифракционного исследования (Рис. 2). Акриламидный фрагмент плоский, длины связей C1-N1, C1-O1, N1-C4, C4-C5, C4-O2 и C5-C6 (1.4558(13), 1.3800(11), 1.3557(12), 1.4732(15), 1.2460(12), 1.3165(16) Å) позволяют заключить об отсутствии значимой электронной делокализации между карбонильной и винильной группами. В молекуле **3c** наблюдается сильная внутри молекулярная водородная

связь. Расстояния O1...O2 и O2...H1 равны 2.6040(11) и 1.84 Å соответственно; угол O1-H1...O2 составляет 149.5°.



**Рисунок 2.** Общий вид соединения **3с**. Неводородные атомы показаны в виде эллипсоидов анизотропных атомных смещений с вероятностью 50%.

В кристалле молекулы **3с** объединены в цепи параллельные ребру с элементарной ячейки за счет слабых водородных связей N-H...O (Рис. 3).



**Рисунок 3.** Кристаллическая упаковка **3с**.

Свободно-радикальную полимеризацию N-гидроксиметилакриламидов **3a-c** и сополимеризацию соединения **3c** с метилметакрилатом (ММА) проводили в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона в присутствии инициатора – динитрилаазобисизомасляной кислоты (ДАК) в толуоле или ТГФ при 60°C в течение 4-8 ч. Полученные (со)полимеры очищали переосаждением гексаном из растворов в органическом растворителе.

Полимеры представляют собой порошки белого цвета, растворимые в спиртах, диметилсульфоксиде, N-метил-2-пирролидоне и нерастворимые в диметилформамиде, хлороформе, бензоле. Сополимеры соединения **3c** с ММА растворимы в хлорированных органических растворителях, бензоле, толуоле. Строение (со)полимеров подтверждено методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей C-F (1230-1245, 1110-1112, 1056  $\text{cm}^{-1}$ ), N-H (3300-3200  $\text{cm}^{-1}$ ), O-H (3500-3400  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O амида (1680-1670  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O и C-O-C сложноэфирной группы полимеров **3a** и **3b** (1760-1750, 1261, 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). При этом в спектрах отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связи C=C при 1645-1655  $\text{cm}^{-1}$  и деформационных колебаний C=C (975-965  $\text{cm}^{-1}$ ), имевшиеся в ИК-спектрах исходных мономеров. В ИК-спектрах сополимеров содержатся полосы поглощения, характерные для звеньев как ММА, так и соединения **3c**: 1725 и 1144  $\text{cm}^{-1}$  (C=O и C-O ММА), 1230 и 1110  $\text{cm}^{-1}$  (CF<sub>3</sub> соединения **3c**).

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР полимеров в D<sub>6</sub>-ДМСО в области 1,47-1,75 и 1,95-2,23 м.д. содержат две группы уширенных сигналов, относящихся к CH<sub>2</sub>- и CH-фрагментам с интегральной интенсивностью 2:1 соответственно. В ПМР спектрах полимеров соединений **3a** и **3b** также имеются сигналы сложноэфирных групп с характерными химическими сдвигами и интенсивностью. Сигналы протоновфрагментов CH<sub>2</sub>= соединений **3a-c** в спектрах полимеров отсутствуют. В области 7,52-9,51 м.д. находятся уширенные сигналы, относящиеся к протонам групп O-H и N-H. Спектры <sup>19</sup>F ЯМР содержат уширенные сигналы в области -78,20 – -81,75 м.д.

Результаты синтеза (со)полимеров в растворе представлены в Таблице 1.

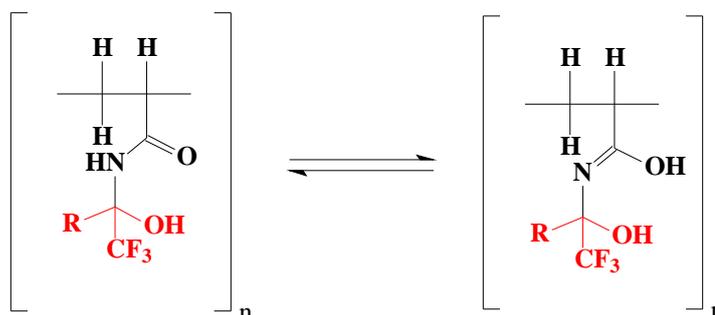
**Таблица 1.** Выход, молекулярно-массовые характеристики и температуры стеклования  $T_c$  (со)полимеров соединений **3a-c**, ( $[ДАК] = 0,5$  мас.%,  $[M] = 20$  мас.%, время реакции 8 ч,  $T = 60^\circ\text{C}$ )

Мономер	Растворитель	Выход (со)полимера, %	$M_w$ , кДа	$M_w/M_n$	$T_c$ , $^\circ\text{C}$
<b>3a</b>	ТГФ	64	153	2,17	114
<b>3b</b>	ТГФ	69	149	1,75	113
<b>3c</b>	толуол	67	145	1,54	112
<b>3c + MMA*</b> (20:80 мол. %)	-	72	320	1,20	100

\* $[ДАК] = 0,2$  масс. %, время реакции 4 ч

Выход (со)полимеров соединений **3a-c** составляет 64-72%. Методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) были оценены их молекулярно-массовые характеристики. Молекулярные массы  $M_w$  гомополимеров 145-153 кДа, а  $M_w$  сополимера **3c** с MMA равна 320 кДа. Значение коэффициента полидисперсности (со)полимеров  $M_w/M_n$  лежит в интервале 1,20-2,17, что характерно для радикальной полимеризации. По данным термомеханического анализа, температура стеклования  $T_c$  полимеров соединений **3a-c** практически не зависит от природы заместителя R и составляет 112-114 $^\circ\text{C}$ . Сополимер **3c** и MMA имеет ту же  $T_c$ , что и ПММА (100 $^\circ\text{C}$ ).

Ранее было показано [22], что аналогичные **3a-c** метилольные производные, полученные реакцией гексафторацетона с ацетамидом или формамидом, легко образуют с ионами щелочноземельных металлов и лантаноидами стабильные кристаллические комплексы.



Где R =  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  (**3a**),  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (**3b**),  $\text{CF}_3$  (**3c**)

**Рисунок 4.** Лактим-лактаменная таутомерия в полимерной матрице.

По-видимому, полученные нами полимеры, являясь по своей природе бидентатными лигандами (см. Рис. 2), также способны обладать этим свойством.

Таким образом, синтезированные (со)полимеры на основе мономеров **3a-c** могут служить матрицей для создания целого ряда композиционных, ион- и электропроводящих материалов.

### Экспериментальная часть

Использованы промышленно-доступные исходные реагенты - акриламид [CAS 79-06-1], гексафторацетон 98% [CAS 684-16-2], метиловый эфир трифторпировиноградной кислоты 98% [CAS 13089-11-7], этиловый эфир трифторпировиноградной кислоты 98% [CAS 13089-18-0]. MMA (*Aldrich*, 99%) перегоняли при пониженном давлении.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  записаны в  $\text{D}_6\text{-DMSO}$  (сополимеров с MMA - в  $\text{CDCl}_3$ ) на приборе *Bruker Avance 300* (300 и 282 МГц соответственно). Химические сдвиги в ЯМР-спектрах приведены в шкале  $\delta$  (м.д.) относительно ТМС в качестве внутреннего стандарта (спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ) и  $\text{CCl}_3\text{F}$  в качестве внешнего стандарта (спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). Константы спин-спинового взаимодействия приведены в герцах. ИК-спектры сняты на Фурье-спектрометре *Bruker Vertex 70v* (разрешение  $4\text{ см}^{-1}$  в режиме нарушенного полного внутреннего отражения) с использованием приставки PIKE Glady ATR с алмазным рабочим элементом. ЖХ-МС-анализ полученных соединений проведен на высокоэффективном жидкостном хроматографе- масс-спектрометре *Shimadzu LCMS-2020* с использованием метода ионизации DUIS и ацетонитрила (градиент ВЭЖХ 99,9+%, Chem-Lab) в качестве подвижной фазы и растворителя.

### Рентгенодифракционное исследование

Кристаллы **3c** моноклинные (пространственная группа  $\text{P}2_1/\text{n}$ ), брутто-формула  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_6\text{NO}_2$ ,  $a = 8.5937(7)$ ,  $b = 12.9117(11)$ ,  $c = 9.1073(8)$  Å,  $\beta = 115.812(3)$ ,  $V = 909.72(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.731\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $F(000) = 472$ ,  $M = 237.11$ . Для измерений был использован монокристалл (бесцветная призма  $0.21 \times 0.24 \times 0.38$  мм), интенсивности 14254 рефлексов были измерены на дифрактометре *Bruker D8 QUEST* при 100К, ( $\phi$  и  $\omega$ -сканирование, микрофокусный рентгеновский источник,  $\lambda[\text{MoK}\alpha] = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.205\text{ мм}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 66.442^\circ$ ). После усреднения эквивалентных отражений и введения поправки на поглощение 3452 независимых отражения ( $R_{\text{int}} = 0.0343$ ) были использованы для решения и уточнения структуры. Структура была решена с помощью метода двойного пространства и уточнена по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода были рассчитаны исходя из геометрических соображений и уточнены с наложением ограничений. Окончательные параметры расходимости:  $R_1 = 0.0382$ , (2068 отражений с  $I > \sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0909$

(по всем отражениям), GOF = 0.981. Структура решена и уточнена с помощью программ ShelXT [23] и ShelXL [24]. Рисунки общего вида молекулы и кристаллической упаковки выполнены с помощью программы OLEX2 [25].

Полная информация о структуре **3c** (включая измеренные величины структурных факторов) депонирована в Кембриджскую базу данных (номер депонирования 2266028) и может быть получена по веб-адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

Молекулярные массы (со)полимеров определены методом ГПХ в N-метил-2-пирролидоне со скоростью потока 1 мл/мин при 25°C на приборе *Knauer Smartline*, оборудованном колонкой Phenomenex Phenogel (300x7.8 мм, 5 мкм) 10E4A. Калибровка колонки проведена по стандартам полистиролов. Детектор – рефрактометр. Температуры стеклования определены методом термомеханического анализа на приборе *TMA Q400* фирмы TA Instruments (зонд диаметром 2,54 мм, нагрузка 100 г) при скорости нагревания образца 5 град/мин в интервале температур 20–250°C.

### **Метилловый эфир 2-акрилоиламино-2-гидрокси-3,3,3-трифторпропионовой кислоты (3a)**

В стеклянную трехгорлую коническую колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой с нагревом, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 0,71 мг (10 ммоль) акриламида и 12 мл безводного бензола. Включали нагрев и перемешивание. По достижении раствором акриламида температуры 80°C в него в один прием прибавляли 1,74 г (11 ммоль) метилового эфира трифторпировиноградной кислоты и кипятили реакционную смесь на протяжении 10 минут. Затем нагрев и перемешивание отключали. При самопроизвольном снижении температуры выпадал обильный осадок. Для полноты кристаллизации продукта реакционную массу оставляли на ночь при 20°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали бензолом и сушили на стеклянном фильтре воздухом до постоянного веса. Получали 2,2 г белого кристаллического вещества **3a**. Выход 97%, т. пл. 125-126°C (бензол).

**Найдено, %:** С 36,94; Н 3,57; F 25,02.  $C_7H_8F_3NO_4$ . **Вычислено, %:** С 37,02; Н 3,55; F 25,09.

**Масс-спектр, m/z:** 227 [ $M^+$ ].

**Спектр ЯМР  $^1H$**  (300 МГц,  $D_6$ -DMSO,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 9,53 (с, 1H, NH), 7,99 (с, 1H, OH), 6,39 (дд, 1H, CH,  $^3J_{H-N(цис)}=12$ ,  $^3J_{H-N(транс)}=9$ ), 6,17 (дд, 1H,  $H_2C=$ ,  $^3J_{H-N}=12$ ,  $^2J_{H-N}=3$ ), 5,73 (дд, 1H,  $H_2C=$ ,  $^3J_{H-N}=9$ ,  $^2J_{H-N}=3$ ), 3,70 (с, 3 H,  $OCH_3$ ).

**Спектр ЯМР  $^{19}F$**  (282 МГц,  $D_6$ -DMSO,  $\delta$ , м.д., J/Гц): -78,83 (с, 3F,  $CF_3$ ).

### **Этиловый эфир 2-акрилоиламино-2-гидрокси-3,3,3-трифторпропионовой кислоты (3b)**

В стеклянную грушевидную колбу, снабженную магнитной мешалкой с нагревом, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 0,35 г (5 ммоль) акриламида и 6 мл безводного бензола. Включали нагрев и перемешивание. По достижении 80°C в колбу в один прием прибавляли 1,0 г (5,9 ммоль) этилового эфира трифторпириновинной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 15 мин, затем нагрев и перемешивание отключали и давали смеси самопроизвольно охладиться до 20°C. При этом наблюдали образование белого осадка. Реакционную массу оставляли на ночь при комнатной температуре, на следующий день выпавший осадок отфильтровывали, промывали бензолом и сушили на стеклянном фильтре до постоянного веса. Получали 1,1 г белого кристаллического вещества **3b**. Выход 91%, т. пл. 96- 97°C (бензол).

**Найдено, %:** С 39,94; Н 4,29; F 23,43; N 5,82.  $C_8H_{10}F_3NO_4$ . **Вычислено, %:** С 39,84; Н 4,18; F 23,63; N 5,81.

**Масс-спектр, m/z:** 241 [ $M^+$ ].

**Спектр ЯМР  $^1H$**  (300 МГц,  $D_6$ -DMSO,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 9,50 (с, 1H, NH), 7,88 (с, 1H, OH), 6,39 (дд, 1H, CH,  $^3J_{H-H(цис)} = 15$ ,  $^3J_{H-H(транс)} = 9$ ), 6,16 (дд, 1H,  $H_2C=$ ,  $^3J_{H-H} = 15$ ,  $^2J_{H-H} = 3$ ), 5,72 (дд, 1H,  $H_2C=$ ,  $^3J_{H-H} = 9$ ,  $^3J_{H-H} = 3$ ), 4,17 (м, 2H,  $OCH_2$ ,  $^3J_{H-H} = 60$ ), 1,17 (т, 3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{H-H} = 60$ ). **Спектр ЯМР  $^{19}F$**  (282 МГц,  $D_6$ -DMSO,  $\delta$ , м.д.): - 78,73 (с, 3F,  $CF_3$ ).

#### *N*-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметилэтил)акриламид (**3c**)

В стеклянную ампулу на 50 мл помещали 2,13 г (30 ммоль) акриламида и 30 мл безводного бензола, приготовленного азеотропной отгонкой воды и последующей перегонкой. Ампулу охлаждали смесью ацетона и сухого льда до -78°C и конденсировали в нее 7,5 г (45 ммоль) гексафторацетона (т. кип. -28°C). Затем ее запаивали, давали самопроизвольно нагреться до 20°C и выдерживали на протяжении 1 суток в этих условиях. Ампулу снова охлаждали до -78°C, вскрывали, нагревали до комнатной температуры, конденсируя при этом избыток гексафторацетона в ловушку. Реакционную массу переносили из ампулы в коническую колбу и упаривали на роторном испарителе. Остаток в виде белого кристаллического вещества извлекали из колбы на фильтровальную воронку и промывали холодным петролейным эфиром. Получали 6,7 г белого кристаллического спектрально чистого соединения **3c**. Выход 94%, т. пл. 48-49°C.

**Найдено, %:** С 30,17; Н 2,28; F 47,96.  $C_6H_5F_6NO_2$ . **Вычислено, %:** С 30,39; Н 2,13; F 48,08.

**Масс-спектр, m/z:** 237 [ $M^+$ ].

**Спектр ЯМР  $^1\text{H}$**  (300 МГц,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 9,58 (уш.с, 1H, NH), 9,47 (с, 1H, OH), 6,51 (дд, 1H, CH,  $^2J_{\text{H-H}}=18$ ,  $^3J_{\text{H-H}}=12$ ), 6,27 (дд, 1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{H-H}}=18$ ,  $^2J_{\text{H-H}}=3$ ), 5,82 (дд, 1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{H-H}}=12$ ,  $^2J_{\text{H-H}}=3$ ).

**Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$**  (282 МГц,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): - 78,20 (с, 6F,  $2\text{CF}_3$ ).

***Получение полиметилового эфира  
2-акрилоиламино-2-гидрокси-3,3,3-трифторпропионовой кислоты***

К раствору 2,30 г соединения **3a** в 11 мл ТГФ прибавляли 0,012 г (0,5 масс. %) ДАК в качестве инициатора полимеризации. Приготовленную реакционную массу фильтровали в стеклянную ампулу, которую затем заполняли аргоном, запаивали и помещали в термостат. Температура полимеризации  $60^\circ\text{C}$ . Через 8 ч ампулу вынимали, охлаждали и вскрывали. Полученный полимер очищали переосаждением из раствора в ТГФ в гексан, многократно промывали гексаном и сушили в вакууме при  $40^\circ\text{C}$  в течение 72 ч. Выход полимера (белый порошок) 1,47 г (64%).

**Найдено, %:** С 37,24; Н 3,38; F 24,89; N 6,22. **Вычислено, %:** С 37,02; Н 3,55; F 25,09; N 6,17.

**Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): -78,28 – -79,78 (уш.с, 3F,  $\text{CF}_3$ ).

***Получение полиэтилового эфира  
2-акрилоиламино-2-гидрокси-3,3,3-трифторпропионовой кислоты***

Синтезировали аналогично вышеописанному способу из 2,55 г соединения **3b**, 12 мл ТГФ и 0,013 г (0,5 масс. %) ДАК. Выход полимера 1,76 г (69%).

**Найдено, %:** С 40,05; Н 4,03; F 23,31; N 5,96. **Вычислено, %:** С 39,84; Н 4,18; F 23,63; N 5,81.

**Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): -78,76 – -80,09 (уш.с, 3F,  $\text{CF}_3$ ).

***Получение поли[(N-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметилэтил)акриламида]***

Синтезировали аналогично вышеописанному способу из 2,79 г соединения **3c**, 13 мл толуола и 0,014 г (0,5 масс. %) ДАК. Выход полимера 1,87 г (67%).

**Найдено, %:** С 30,68; Н 2,06; F 47,73; N 6,08. **Вычислено, %:** С 30,39; Н 2,13; F 48,08; N 5,90.

**Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): -78,20 – -80,25 (уш.с, 6F,  $2\text{CF}_3$ ).

***Получение сополимера метилметакрилата и  
N-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметилэтил)акриламида  
при исходном соотношении мономеров 80:20 мол. %***

Аналогично из 1,32 г ММА, 0,92 г соединения **3c** и 0,0045 г (0,2 масс. %) ДАК после нагревания при  $60^\circ\text{C}$  в течение 4 ч получали прозрачный твердый бесцветный сополимер. Его

очищали переосаждением из раствора в ТГФ в гексан, многократно промывали гексаном и сушили в вакууме при 40°C в течение 72 ч. Выход 1,61 г (72%). Соотношение звеньев в сополимере 83:17 мол. % (определено по содержанию фтора).

**Найдено, %:** С 47,87; Н 6,03; F 14,60; N 1,88. **Вычислено, %:** С 45,95; Н 5,45; F 16,79; N 2,06.

**Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): -81,00 – -81,75(уш.с, 6F, 2CF<sub>3</sub>).

### Выводы

Синтезированы фторсодержащие N-гидроксиметилакриламиды, которые могут быть эффективно использованы в качестве мономеров для получения полимерных композиционных и ионогенных материалов различной архитектуры с газоразделительными, электропроводящими и иными функциональными свойствами. Наличие в составе соединений **За-с** помимо двойной связи N-гидроксиметиламидной группы также позволяет рассматривать их применение в качестве швистелей. Методом свободно-радикальной (со)полимеризации получены (со)полимеры этих соединений и определены их молекулярно-массовые и термические характеристики.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Авторы благодарят М. М. Ильина за определение молекулярно-массовых характеристик полимеров, Е. С. Афанасьева за термомеханический анализ.

### Список литературы

1. Фторполимеры, под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, **1975**, 448 с.
2. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Jones, T. Davidson. Fluoropolymers: Synthesis and Applications. New York: Plenum Publishers, **1999**, V. 1-2.
3. Фторполимерные материалы, под ред. В. М. Бузника. Изд-во НТЛ, г. Томск, **2017**, 600 с.
4. B. Améduri, B. Boutevin. Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam, Elsevier, **2004**, 231-348.
5. B. Améduri, The promising future of fluoropolymers. Macromol. Chem. Phys, **2020**, 221(8), 1900573.
6. M. Guerre, G. Lopez, B. Améduri, M. Semsarilar, V. Ladmiral, Polym. Chemistry, **2021**, 12(27), 3852-3877.

7. Halpern et al., U.S. Atomic Energy Comm., WADC-TR 54-264, **1954**, 74.
8. J. Longetal., Chemistry - AnAsianJournal, **2021**, 16(17), 2426-2430.
9. L. Lei, Qi Zhang, S. Shuxian, Z. Shiping, Polym. Chemistry, **2016**, 7(34), 5456-5462.
10. W. Steglich et al., Chemische Berichte, **1974**, 107, 1488-1498.
11. K. Kolouchova, O. Sedlacek, D. Jiraket al., Biomacromolecules, **2018**, 19(8), 3515-3524.
12. H. Feuer, U. E. Lynch, J. Am. Chem. Soc., **1953**, 75(20), 5027-5029.
13. Патент КНР 112939799А, **2021**.
14. L. Ma, Y. Zhang, X. Wang et al., J. Applied Electrochemistry, **2021**, 51(2), 131-141.
15. M. Arslan et al., Polym. Bulletin, **2021**, 78(3), 1535-1550.
16. F. K. Baysak, N. Isiklan, J. Applied Polym. Sci., **2022**, 139(16), 51976.
17. Л. Л. Гурьева, А. И. Ткачук, Я. И. Эстринидр., Высокомолекулярные соединения, Серия А, **2008**, 50(3), 446-455.
18. Патент США 3324178, **1967**.
19. S. N. Osipov, A. F. Kolomiets, A. V. Fokin, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Sciences, **1988**, 3, 122-126.
20. A. Yu. Aksinenko, A. N. Pushin, V. A. Sokolov, Russian Chemical Bulletin, **2002**, 51(11), 2136-2138.
21. Патент США 3549705, **1970**.
22. C. MacDonald, C. J. Willis, Can. J. Chem., **1973**, 51, 732-740.
23. Sheldrick G. M., Acta Cryst. A 71, **2015**, 3-8.
24. Sheldrick G. M., Acta Cryst. C 71, **2015**, 3-8.
25. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J, Howard J. A. K., Puschmann H., J. Appl. Cryst., **2009**, 42, 339-341.