

Поступило в редакцию: ноябрь 2014

УДК 547.433; 535.32; 535.34

Оптические свойства цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилатов в «датакоммуникационной» области длин волн вблизи 0.85 мкм

В.Э. Бойко¹, С.И. Молчанова², А.В. Синько¹, В.И. Соколов², А.А. Тютюнов¹, Е.В. Хайдуков², С.М. Игумнов¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.
e-mail: boykii@mail.ru
Факс: (499) 135 5085.

²Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, ул. Святоозерская, д. 1, 140700, Шатура, Моск. обл., Россия

Аннотация. Синтезирована серия цианоперфтор- и цианохлорперфтор - алкилакрилатов, имеющих степень галогенирования 66.6%, из соответствующих кетонов. Мономеры представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью, способные к радикальной фотополимеризации. Измерены спектры поглощения и рефракции мономеров в «датакоммуникационной» области длин волн вблизи 0.85 мкм. Показано, что коэффициент поглощения мономеров составляет 0.04 – 0.09 дБ/см, показатель преломления лежит в диапазоне 1.336 - 1.457. Синтезированные мономеры могут быть использованы для формирования полимерных волноводов и других элементов интегрально – оптических устройств с использованием УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования.

Ключевые слова: цианоперфторалкилакрилаты, цианохлорперфторалкилакрилаты, коэффициент поглощения, показатель преломления, интегральная оптика.

Введение

Синтез галогенированных (фтор- и хлорсодержащих) мономеров является одной из наиболее интенсивно исследуемых областей органической и макромолекулярной химии. Среди таких мономеров большое внимание уделяется химии фторированных акрилатов. Изначально они применялись в качестве олеофобных и гидрофобных покрытий для текстильной и кожаной промышленности. Дальнейшие исследования фтор-акрилатов на основе первичных спиртов вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{R}_f$, где R_f – перфторированный радикал, выявили еще одну перспективную область их применения — в качестве прозрачных оптических материалов для приоритетного направления современной техники связи и передачи информации — волоконной и интегральной оптики [1 - 11]. Хорошие оптические свойства этих мономеров и соответствующих полимеров в сочетании с повышенной тепло- и влагостойкостью, механической твердостью и в то же время гибкостью, обуславливают их существенное преимущество по сравнению с метакрилатами (например, ПММА). В настоящее время синтезированы и запатентованы многие фторакриловые мономеры с широким спектром показателя преломления [2 - 11], что позволяет использовать их для создания оптических волокон и волноводов [12 - 16]. Исходя из вышесказанного, целесообразно синтезировать и исследовать акрилаты, содержащие третичные спиртовые перфторированные группы, а также группы с замещенными одним или несколькими фторами на хлор или циано-группы.

Синтез цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилатов

Нами разработаны методы синтеза галогенированных (фтор- и хлорсодержащих) мономеров, изготовлен ряд цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилатов, см. Рис. 1. Мономеры были получены реакцией соответствующих ацетонов с цианидом натрия, с последующим взаимодействием с акролеилхлоридом, которое приводило к образованию требуемых акрилатов. Данная реакция представляет собой одностадийный двухэтапный процесс, проводимый в ацетонитриле при 0°C.

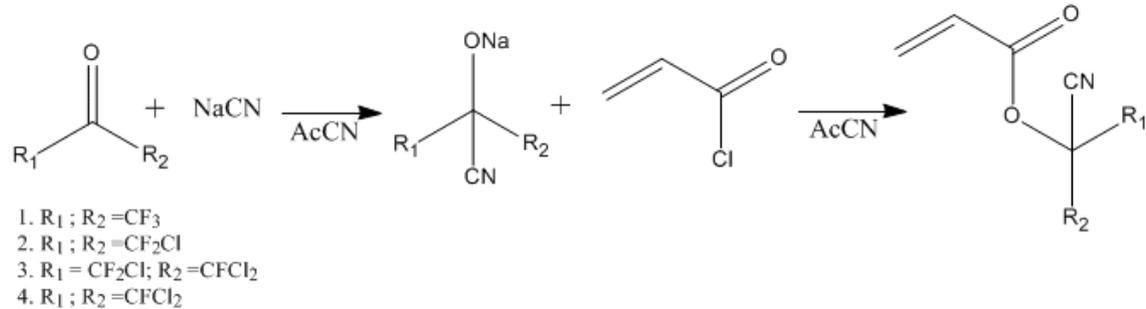


Рис. 1. Схема синтеза цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилатов.

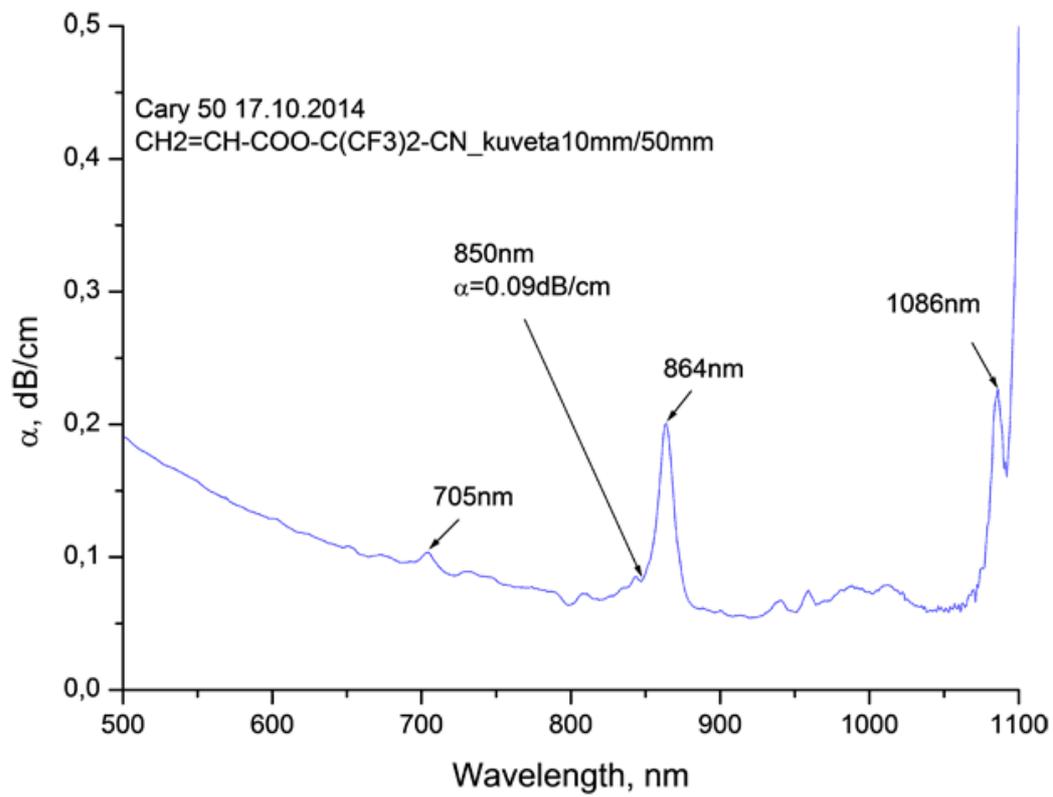
Для всех полученных мономеров были определены показатели преломления n_D и температуры кипения, см. Табл.1.

Табл. 1. Синтезированные цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилаты и их основные характеристики

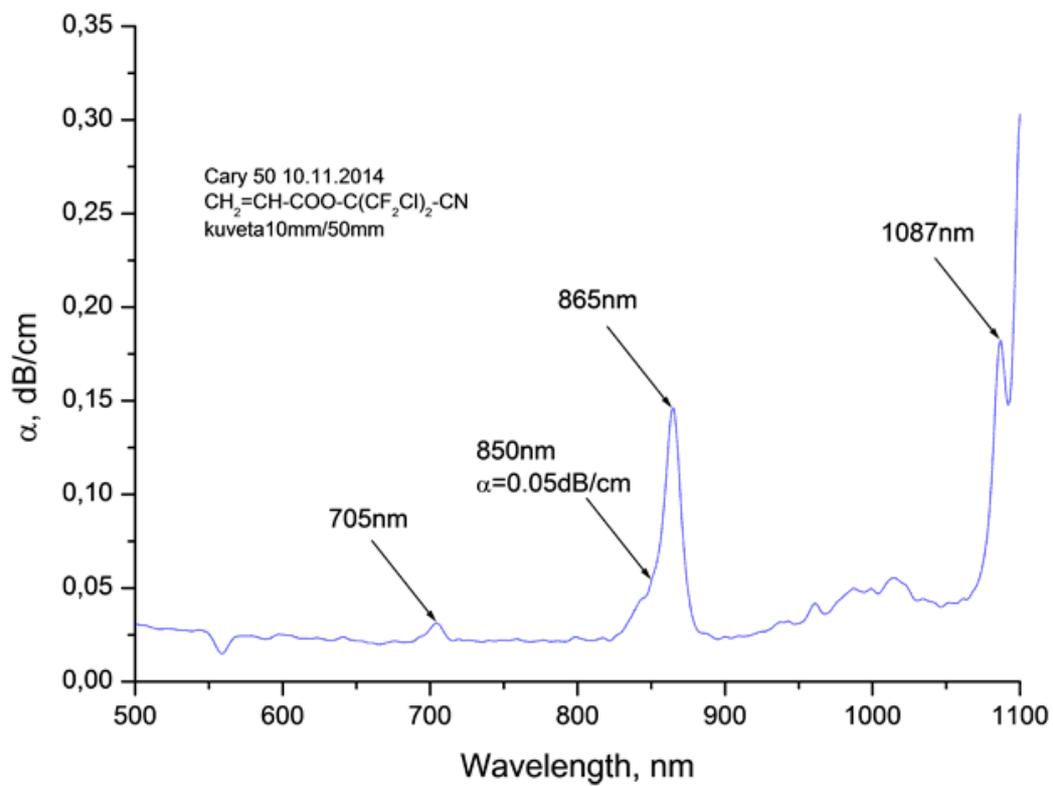
Мономер	Степень галогенирования	n_D	$T_{кип}$
$CH_2=CH-COO-C(CF_3)_2-CN$	66.6%	1.3417	127 ⁰ С при н.у.
$CH_2=CH-COO-C(CF_2Cl)_2-CN$	66.6%	1.4051	68-70 ⁰ С при 20мм.рт.ст
$CH_2=CH-COO-C(CF_2Cl)(CFCl_2)-CN$	66.6%	1.4364	90-94 ⁰ С при 20мм.рт.ст
$CH_2=CH-COO-C(CFCl_2)_2-CN$	66.6%	1.4685	116-120 ⁰ С при 20мм.рт.ст

Исследование оптических свойств мономеров вблизи 0.85 мкм

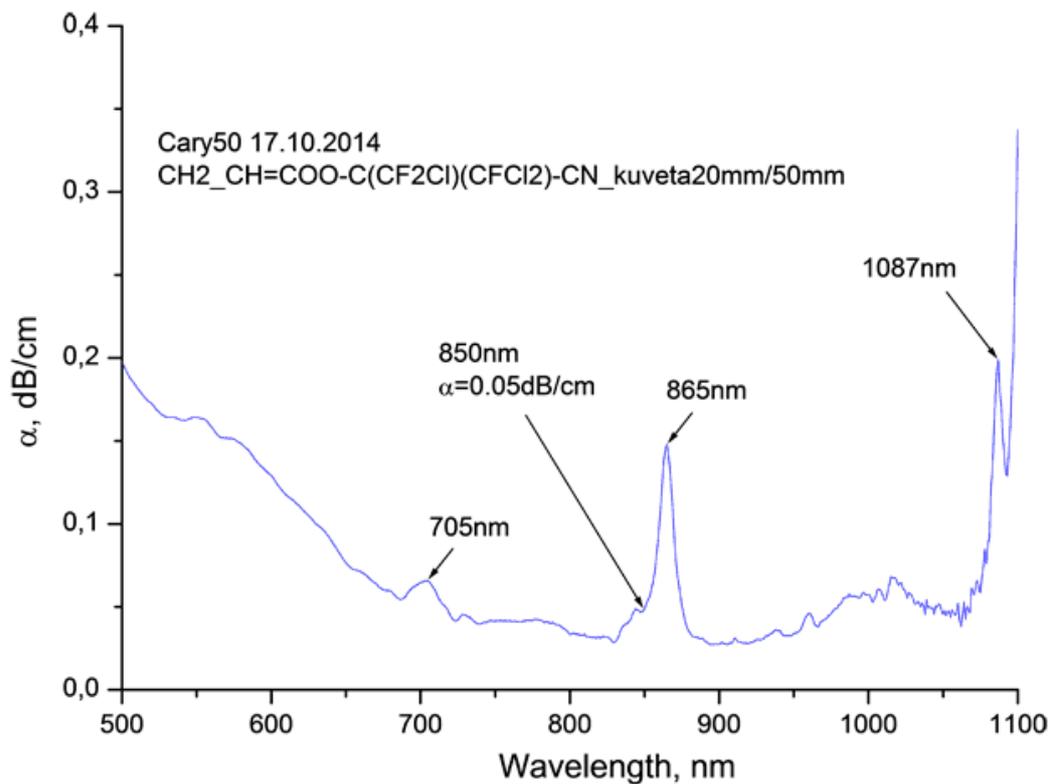
Спектры поглощения синтезированных мономеров в «датакоммуникационной» области длин волн вблизи 0.85 мкм, измеренные на спектрофотометре Cary-50, представлены на Рис. 2. Видно, что в спектрах наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями атомов, входящих в молекулу мономера, а также окна прозрачности. Линии поглощения с центрами вблизи 865 и 705 нм обусловлены комбинационными тонами, связанными с двойными С=С связями [17].



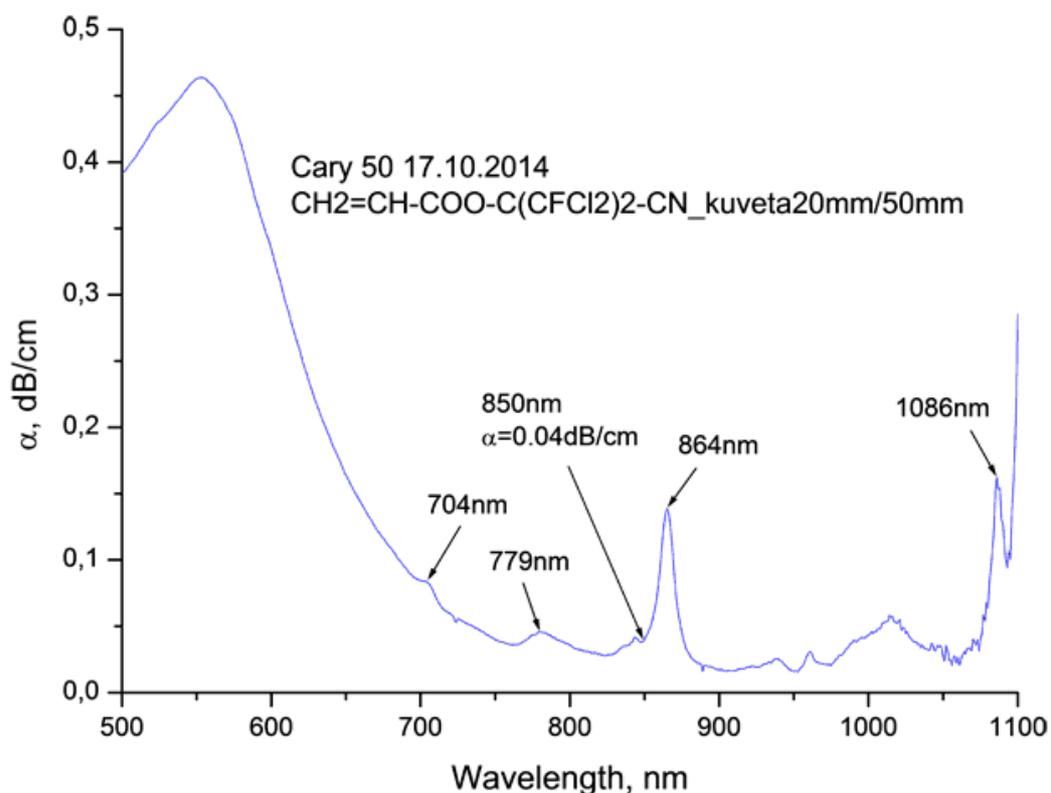
a)



b)



в)



г)

Рис. 2. Спектры поглощения мономеров $CH_2=CH-COO-C(CF_3)_2-CN$ (а), $CH_2=CH-COO-C(CF_2Cl)_2-CN$ (б), $CH_2=CH-COO-C(CF_2Cl)(CFCl_2)-CN$ (в), $CH_2=CH-COO-C(CFCl_2)_2-CN$ (г) в «датакоммуникационной» области длин волн вблизи 0.85 мкм.

На Рис. 3 приведены дисперсионные зависимости показателя преломления этих мономеров, измеренные на созданном в ИПЛИТ РАН спектроскопическом рефрактометре [18]. Видно, что мономеры имеют нормальную дисперсию вблизи 0.85 мкм. Оптические свойства синтезированных мономеров суммируются в Табл. 2.

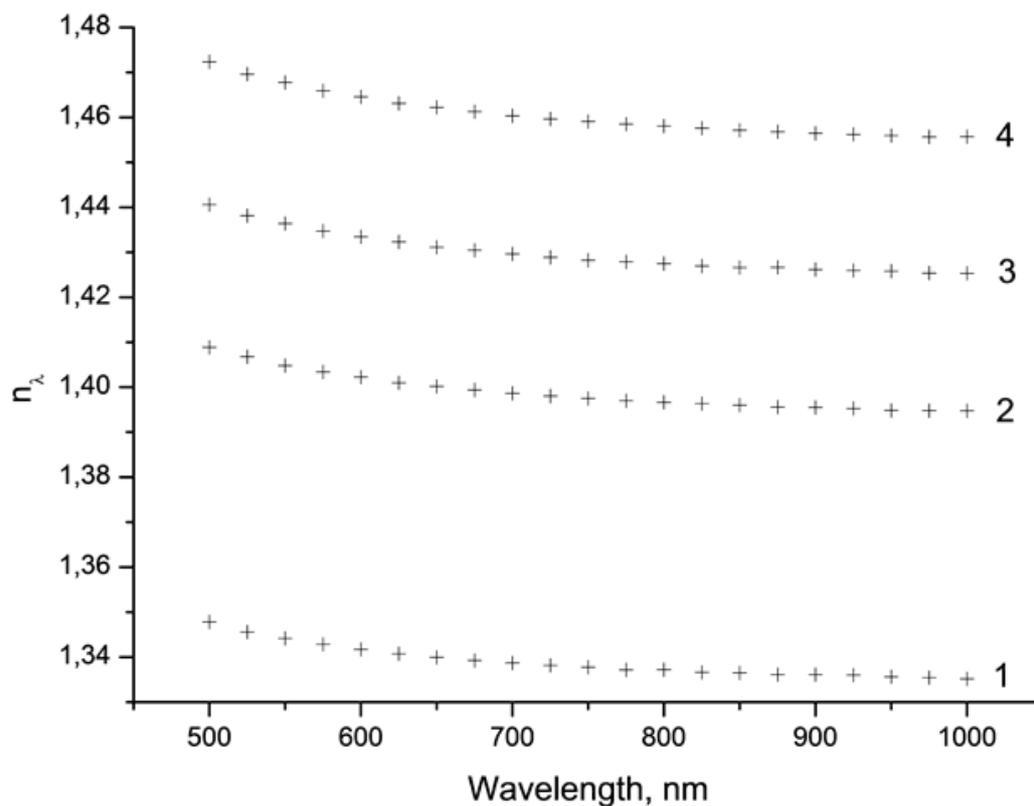


Рис. 3. Дисперсионные зависимости показателя преломления мономеров $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CN}$ (1), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2-\text{CN}$ (2), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CFCl}_2)-\text{CN}$ (3), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CFCl}_2)_2-\text{CN}$ (4) вблизи 0.85 мкм, измеренные на спектроскопическом рефрактометре при 20 °С.

Табл. 2. Оптические свойства цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилатов на «датакоммуникационной» длине волны $\lambda = 0.85$ мкм.

Мономер	Коэффициент поглощения, дБ/см	Показатель преломления	Дисперсия $d_\lambda = dn/d\lambda$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CN}$	0.09	1.3365	$-1.0 \cdot 10^{-5}/\text{нм}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2-\text{CN}$	0.05	1.3960	$-1.3 \cdot 10^{-5}/\text{нм}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CFCl}_2)-\text{CN}$	0.05	1.4266	$-1.3 \cdot 10^{-5}/\text{нм}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CFCl}_2)_2-\text{CN}$	0.04	1.4572	$-1.5 \cdot 10^{-5}/\text{нм}$

Как видно из Табл. 2, коэффициент поглощения мономеров на длине волны $\lambda = 0.85$ мкм лежит в пределах 0.04 - 0.09 дБ/см, показатель преломления меняется от 1.336 до 1.457. Повышение степени хлорирования приводит к увеличению рефракции мономеров, см. Рис. 4.

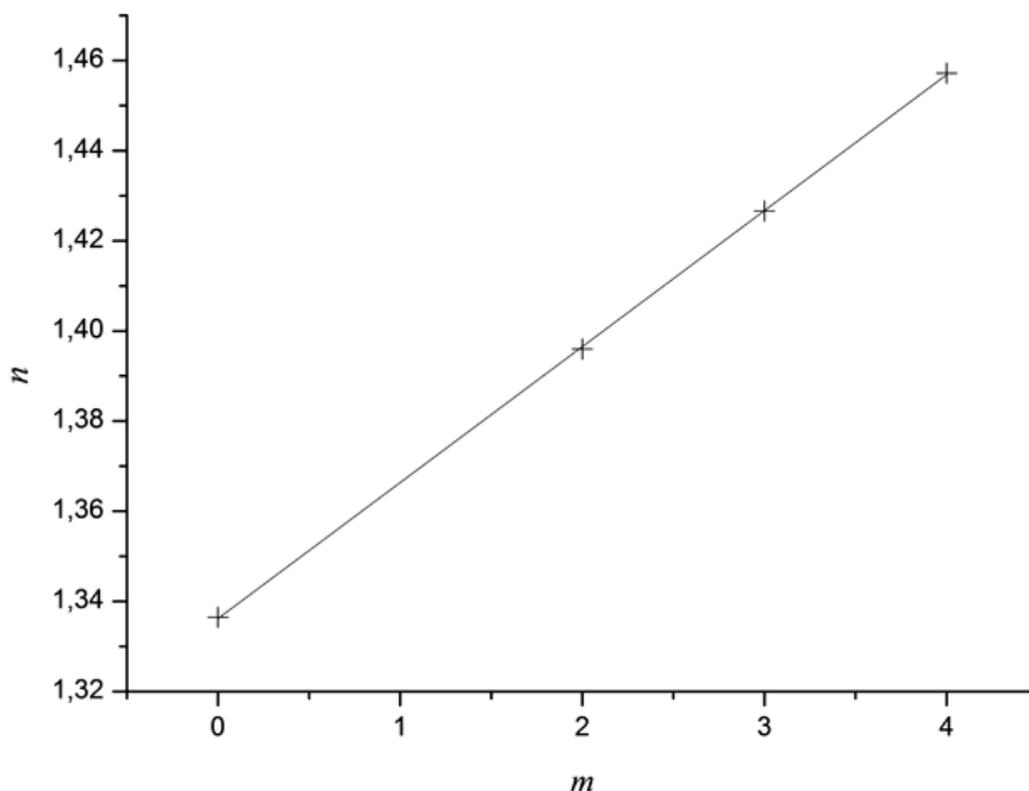


Рис. 4. Зависимость показателя преломления $n(\lambda = 0.85\text{мкм})$ галогенированных акрилатов, представленных в Табл. 4, от количества атомов хлора m в молекуле мономера (крестики). Сплошная линия – линейная аппроксимация по методу наименьших квадратов.

Пленкообразующие свойства мономеров

Синтезированные мономеры способны к радикальной фотополимеризации и пленкообразованию. Поэтому они могут быть использованы для формирования полимерных волноводов и других элементов интегрально – оптических устройств методами УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования [19].

Экспериментальная часть

2-циано-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ил акрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CN}$. В трехгорлой колбе объемом 500 мл к 200 мл сухого ацетонитрила при перемешивании добавляют 16г цианида натрия, затем реакционную смесь охлаждают до 0°C и барботируют 50 г 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-она. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C . Далее реакционную смесь охлаждают до 0°C и добавляют по каплям 32.5г хлорангидрида акриловой кислоты. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C . Затем реакционную смесь выливают в воду. Нижний слой отделяют, сушат сульфатом магния, фильтруют и перегоняют в вакууме. Получают 43 г 2-циано-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ил акрилата в виде бесцветной жидкости. Выход 58%. Чистота 98%. Ткип = 127°C . Элементный анализ (рассчит. %): С, 34.03; Н, 1.22; F, 46.13; N, 5.67; элементный анализ (получ. %): С, 34.0; Н, 1.32; F, 46.06; N, 5.67.

1,3-дихлор-2-циано-1,1,3,3-тетрафторпропан-2-ил акрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2-\text{CN}$. В трехгорлой колбе объемом 500 мл к 200 мл сухого ацетонитрила при перемешивании добавляют 19г цианида натрия, затем реакционную смесь охлаждают до 0°C и по каплям добавляют 70г 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетрафторпропан-2-она. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C . Далее реакционную смесь охлаждают до 0°C и добавляют по каплям 42г хлорангидрида акриловой кислоты. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C . Затем реакционную смесь выливают в воду. Нижний слой отделяют, сушат сульфатом магния, фильтруют и перегоняют в вакууме. Получают 85г 1,3-дихлор-2-циано-1,1,3,3-тетрафторпропан-2-ил акрилата в виде бесцветной жидкости. Выход 86%. Чистота 99.3%. Ткип = $68-70^\circ\text{C} / 20\text{мм.рт.ст}$. Элементный анализ (рассчит. %): С, 30.03; Н, 1.08; F, 27.14; N, 5.00; элементный анализ (получ. %): С, 30.0; Н, 1.1; F, 27.1; N, 5.06.

1,1,3-трихлор-2-циано-1,3,3-трифторпропан-2-ил акрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CFCl}_2)-\text{CN}$. В трехгорлой колбе объемом 500 мл к 250 мл сухого ацетонитрила при перемешивании добавляют 24г цианида натрия, затем реакционную смесь охлаждают до 0°C и

по каплям добавляют 98г 1,1,3-трихлор-1,3,3,-трифторпропан-2-она. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C. Далее реакцию смесь охлаждают до 0°C и добавляют по каплям 55г хлорангидрида акриловой кислоты. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C. Затем реакцию смесь выливают в воду. Нижний слой отделяют, сушат сульфатом магния, фильтруют и перегоняют в вакууме. Получают 99г 1,1,3-трихлор-2-циано-1,3,3,-трифторпропан-2-ил акрилата в виде бесцветной жидкости. Выход 73%. Чистота 98.6%. Ткип = 90-94°C / 20мм.рт.ст. Элементный анализ (рассчит. %): С, 28.36; Н, 1.02; F, 19.23; N, 4.72; элементный анализ (получ. %): С, 28.28; Н, 1.1; F, 19.27; N, 4.67.

1,1,3,3-тетрахлор-2-циано-1,3,-дифторпропан-2-ил акрилат $CH_2=CH-COO-C(CFCl_2)_2-CN$. В трехгорлой колбе объемом 500 мл к 250 мл сухого ацетонитрила при перемешивании добавляют 24г цианида натрия, затем реакцию смесь охлаждают до 0°C и по каплям добавляют 104г 1,1,1,3-тетрахлор-1,3,-дифторпропан-2-она. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C. Далее реакцию смесь охлаждают до 0°C и добавляют по каплям 54,5г хлорангидрида акриловой кислоты. Перемешивают дополнительно 30 мин при 0°C и 1.5 часа при 20°C. Затем реакцию смесь выливают в воду. Нижний слой отделяют, сушат сульфатом магния, фильтруют и перегоняют в вакууме. Получают 113г 1,1,3,3-тетрахлор-2-циано-1,3,-дифторпропан-2-ил акрилата в виде бесцветной жидкости. Выход 80%. Чистота 97%. Ткип = 116-120°C / 20мм.рт.ст. Элементный анализ (рассчит. %): С, 26.87; Н, 0.97; F, 12.14; N, 4.48; элементный анализ (получ. %): С, 26.75; Н, 1.07; F, 12.1; N, 4.56.

Заключение

Синтезированы новые галогенированные мономеры на основе цианоперфтор- и цианохлорперфторалкилакрилатов. Мономеры имеют низкий коэффициент поглощения (0.04 – 0.51 дБ/см) и широкий спектр показателей преломления (от 1.336 до 1.457) в «датакоммуникационной» области длин волн вблизи 0.85 мкм. Мономеры способны к радикальной фотополимеризации и могут использоваться для создания различных интегрально – оптических устройств методами УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-12265 (в части синтеза галогенированных мономеров) и гранта № 13-07-00976 (в части исследования оптических свойств мономеров вблизи 0.85 мкм).

Список литературы

1. Богуславская Л.С., Самарина А.В., Лебедева В. И. и др. Пласт. массы. 1988. № 12. С.15.
2. Салахетдинова З.С., Головенко В.Н., Цыпкина Г.В., Синеоков А.П. Основной органический синтез и нефтехимия. 1978. № 9. С. 57.
3. Akira O., Nobuyuki T., Sakahiro K. Пат. 128516 Европа С. А. 1985. V. 102. 185964 h.
4. Akira O., Nobuyuki T., Takahiro K. Пат. 128517. Европа С. А. 1985. V. 102, 115070 g.
5. Акира О., Такахиро Т., Такахиро К. Заявка 60-118808 Япония РЖХим. 1987, 4161. 1574
6. Bosc O., Boutevin B., Pietrasanta Y., Rousseau A. Заявка 2623510 Франция РЖХим. 1990, 4С588.
7. Jjaa S., Koji N., Maseru M., Takashi I. Заявка 61-121005 Япония С. А. 1986. V. 105, 192481.
8. Takashi I., Katsuhiko S., Ryuji M. et al. Заявка 61 240205 Япония С. А. 1987. V. 106, 139496.
9. Tategami Y., Fujjia K., Furuta M., Tamura T. Заявка 60-250309 Япония С. А. 1986. V. 104, 226030 п.
10. Joshiharu T., Katsuramaru T., Motonobu F., Tashibubnu T. Заявка 61-208006 Япония С. А. 1987. V. 106, 68407.
11. Shigeru M., Masahiko O. Заявка 61-86448 Япония С. А. 1986. V. 105, 157727.
12. W. Groh, "Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers", Macromol. Chem., Vol. 189, pp. 2861-2874, 1998.
13. Zhou M. Optical Engineering, **41**, 1631 (2002).
14. Eldada L. Optical Engineering, **40**, 1165 (2001).
15. Erdogan T. J. of Lightwave Technology, **15**, 1277 (1997).
16. Sokolov V.I., Mishakov G.V., Panchenko V.Ya., Tsvetkov M.Yu. Optical Memory and Neural Networks (Information Optics), **16**, 67 (2007).
17. Молчанова С.И., Китай М.С., Соколов В.И., Троицкая Е.В. «Оптические свойства фторсодержащих акриловых мономеров и полимеров в телекоммуникационной области длин волн вблизи 0,85 мкм». Сборник докладов XII Международной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул в лазерных, плазменных и нано-технологиях», Ершово, Московская область, 2008, с. 209-214.
18. В.И. Соколов, М.С. Китай, Г.В. Мишаков, С.И. Молчанова, В.Я. Панченко, И.В. Соколова. «Спектроскопический рефрактометр для диапазона длин волн 375-1150 нм». ПТЭ, № 1, с. 157-158, 2011.
19. С.М. Игумнов, В.И. Соколов, В.К. Меньшиков, О.А. Мельник, В.Э. Бойко, В.И. Дьяченко, Л.Н. Никитин, Е.В. Хайдуков, Г.Ю. Юрков, В.М. Бузник. «Фторсодержащие мономеры и полимеры со специальными свойствами для интегральной оптики и фотоники», Доклады Академии наук, Химия, Т. 446, № 3, с. 288 – 293, 2012.