

Поступило в редакцию: ноябрь 2014

УДК 547.464.6; 547.433; 535.32; 535.34

Синтез и оптические характеристики пергалогенированных трет-бутил-альфа-фторакрилатов

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

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.
e-mail: tuytuynov@rambler.ru

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

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

Аннотация. Синтезированы новые пергалогенированные трет-бутил-альфа-фторакрилаты вида $CH_2=CFCO_2R$, где $R = (CF_3)_3C$, $CF_2Cl(CF_3)_2C$, $CF_3(CF_2Cl)_2C$. Измерены их спектры поглощения и рефракции в телекоммуникационных областях длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм. Показано, что коэффициент поглощения мономеров при 1.55 мкм не превышает 0.1 дБ/см, показатель преломления лежит в пределах 1.2990–1.3586.

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

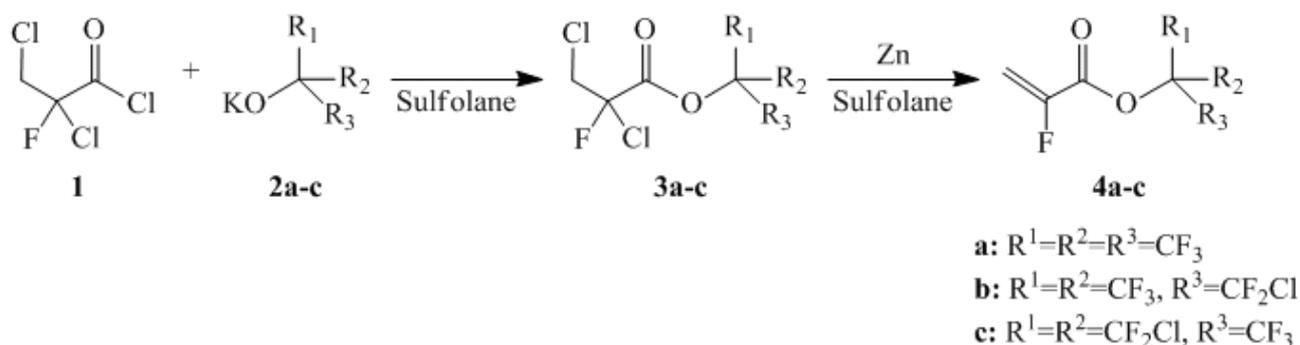
Оптические устройства на основе полимерных материалов представляют значительный интерес для создания высокоскоростных линий передачи данных [1-2]. Среди всего разнообразия полимеров, предложенных для изготовления таких устройств, полиакрилатам уделяется особое внимание. Это связано как с простотой синтеза и модификации акриловых мономеров, так и с их способностью полимеризоваться под действием УФ излучения, что делает возможным использовать их для создания интегрально-оптических устройств методами фотолитографии и прямого лазерного рисования [3-5].

Полиакрилаты, используемые для изготовления светопроводящих жил и оболочки оптических волноводов, должны иметь высокую температуру стеклования ($T_g > 110^\circ C$), термическую стабильность ($T_d > 200^\circ C$), оптическую прозрачность (< 0.07 дБ/см вблизи 1.55 мкм), незначительные изменения показателя преломления с ростом температуры ($dn/dT < 5 \cdot 10^{-5}$), механическую прочность и в тоже время гибкость, стабильность к воздействию окружающей среды [6-9]. Для получения полимеров с такими характеристиками используют различные метакрилаты или α -фторакрилаты, содержащие в эфирной части молекулы полигалогенированные алкильные и/или арильные группы [10-22].

Известно, что наиболее высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных областях длин волн обладают полимеры с наименьшим содержанием связей С-Н [4-5, 8-9, 11]. Очевидно, что среди акриловых мономеров, эфиры α -фторакриловой кислоты, полученные на основе пергалогенированных третичных спиртов, представляют особый интерес для получения полиакрилатов, имеющих максимально высокую оптическую прозрачность и максимально высокую фотополимеризационную активность среди полимеров данного типа. Целью данной работы являлась разработка методов синтеза ранее неописанных пергалогенированных трет-бутил- α -фторакрилатов и определение их оптических характеристик.

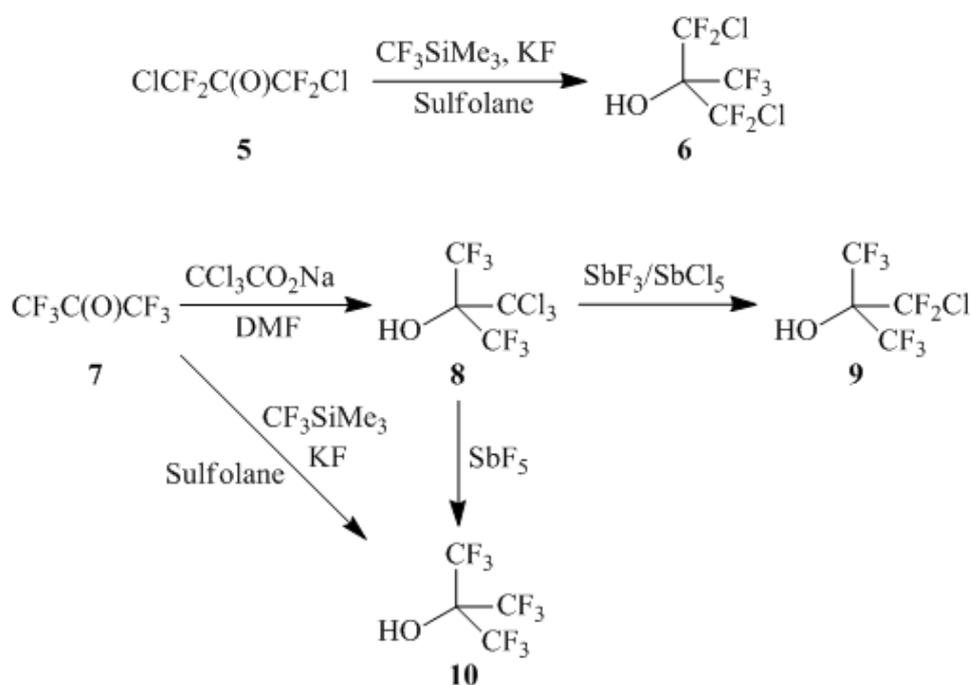
Синтез α -фторакрилатов **4a-c** осуществлен по методу [7] реакцией хлорангидрида (**1**) с алкоглятами третичных спиртов **2a-c** с последующим дехлорированием образующихся сложных эфиров **3a-c** (см. Схему 1):

Схема 1

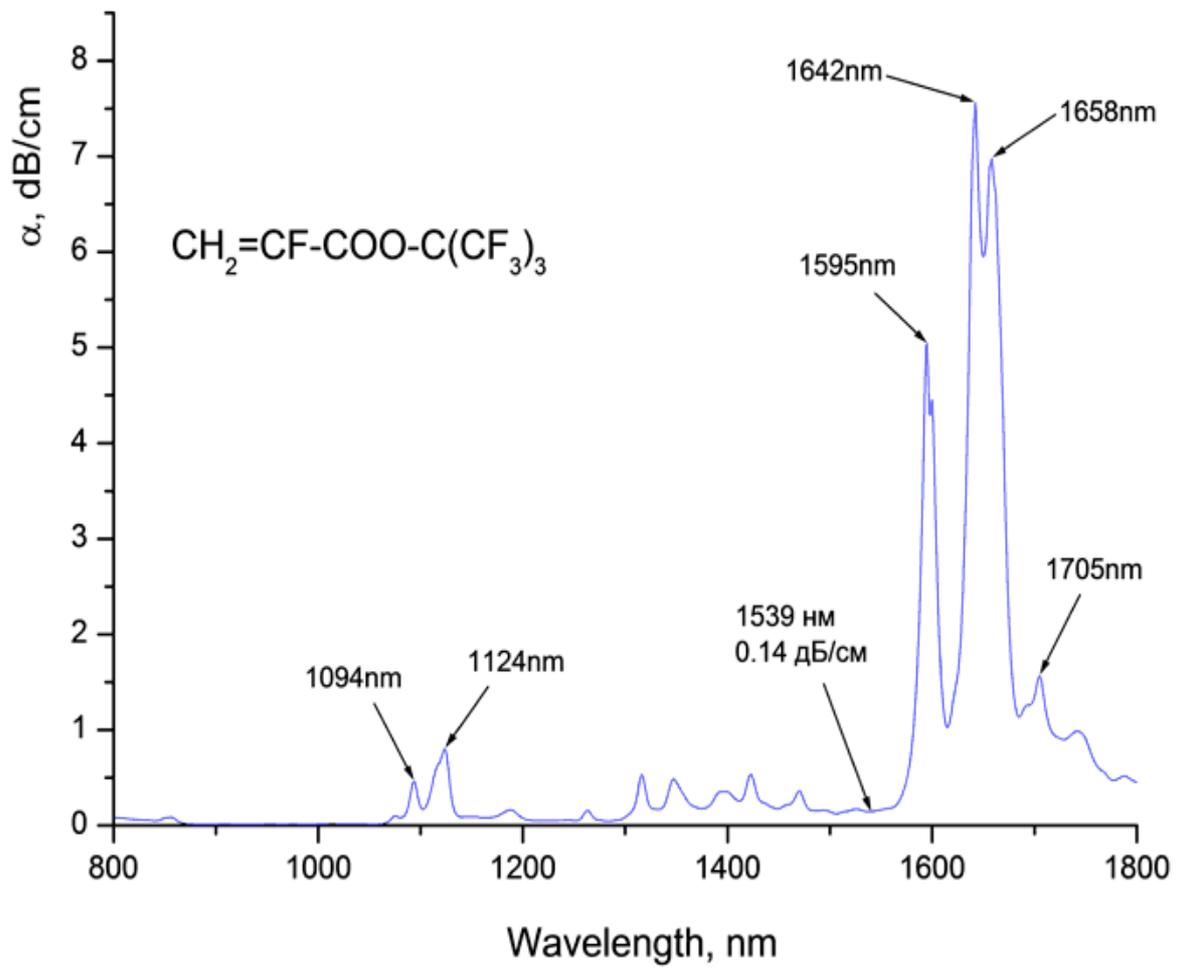


Спирты **6**, **9**, **10** были описаны ранее [23-24]; схема их получения приведена ниже (см. Схему 2):

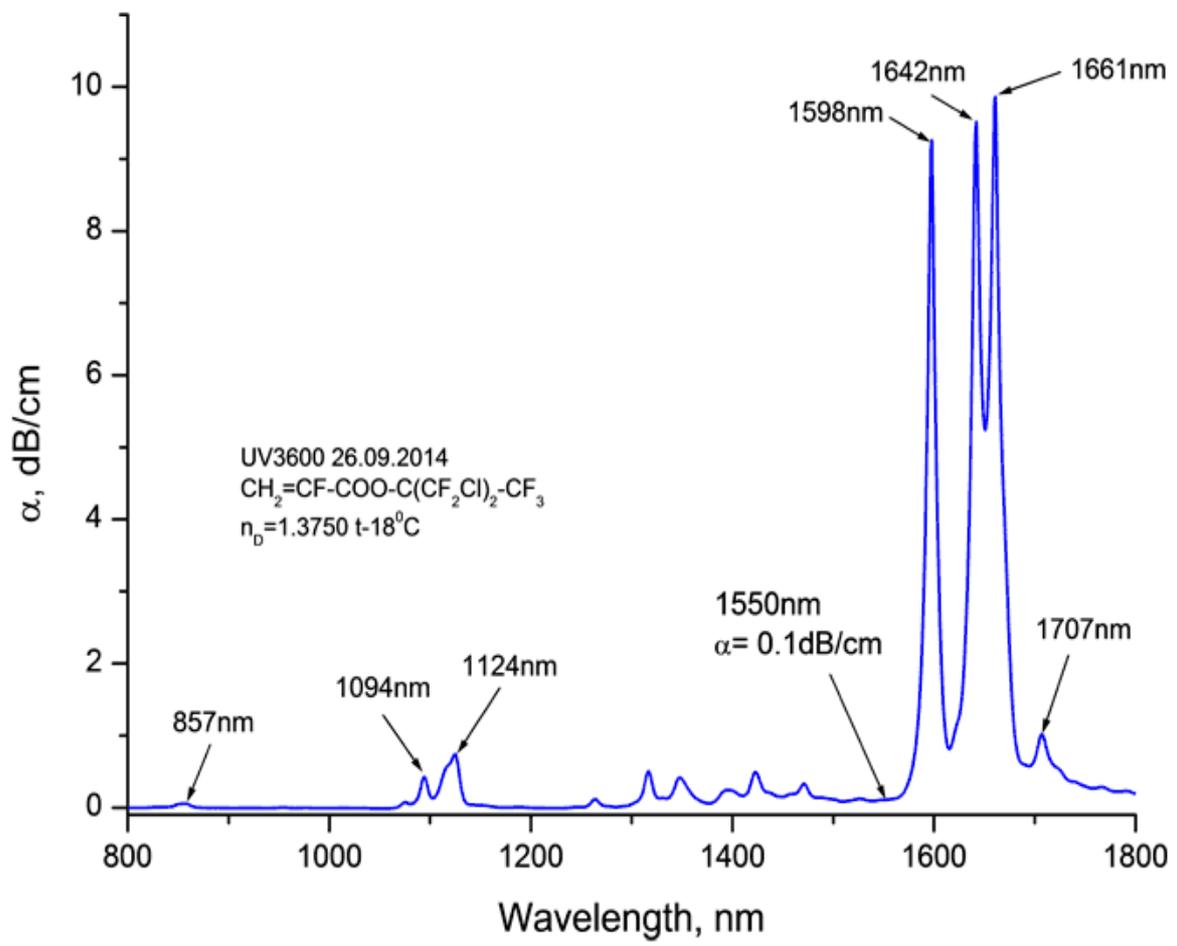
Схема 2



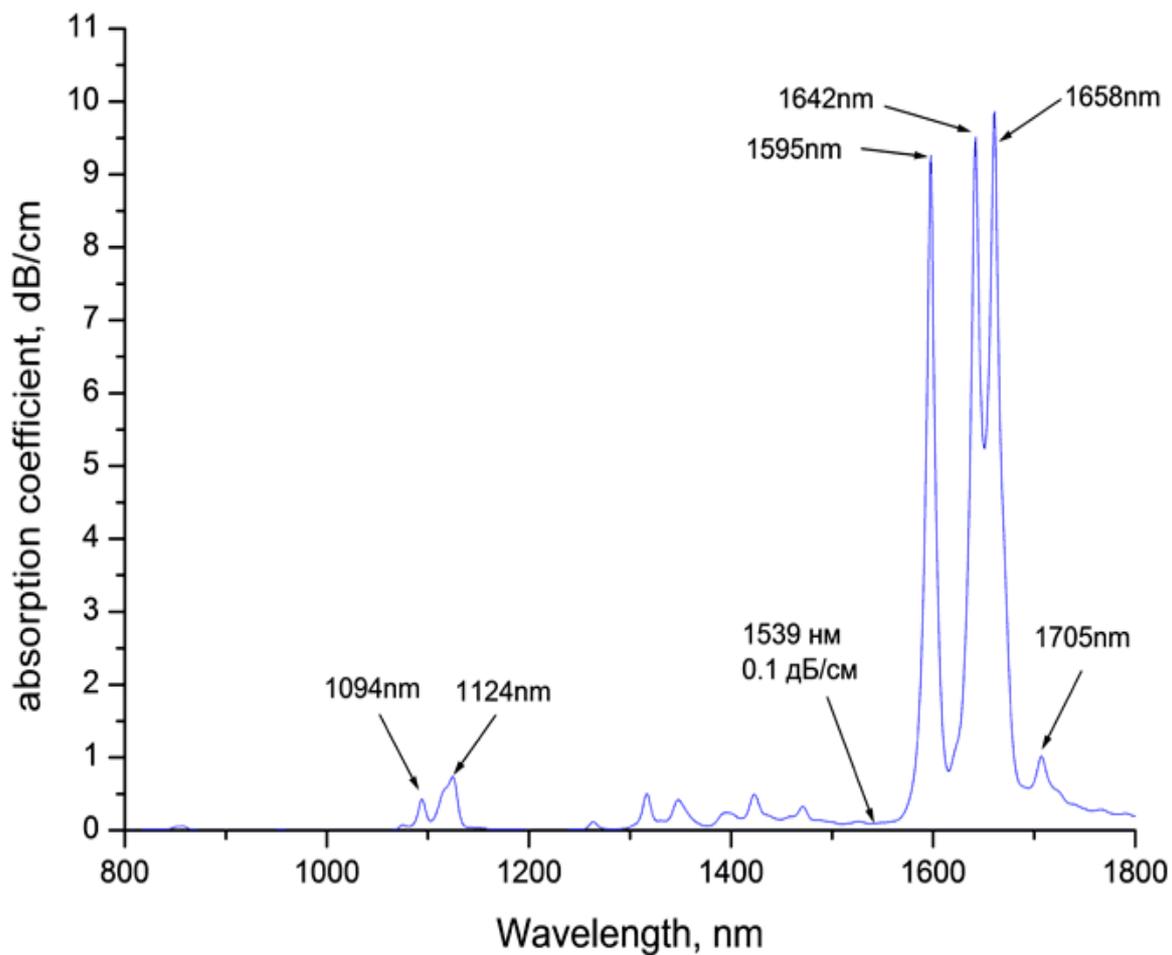
Спектры поглощения синтезированных мономеров в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм, измеренные на спектрофотометре Shimadzu UV3600, представлены на Рис. 1. В спектрах наблюдаются полосы поглощения, а также окна прозрачности. Коэффициент поглощения мономеров вблизи 1.55 мкм составляет 0.1 дБ/см.



a)



b)



c)

Рис. 1. Спектры поглощения мономеров $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ (а), $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2$ (б) и $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)$ (в) вблизи 1.55 мкм.

Дисперсионные зависимости показателя преломления мономеров измерены на созданном в ИПЛИТ РАН спектроскопическом рефрактометре [25], см. Рис. 2. Мономеры имеют нормальную дисперсию, их показатель преломления на длине волны $\lambda=1.55$ мкм составляет 1.2990 (**4a**), 1.3288 (**4b**) до 1.3586 (**4c**), и повышается с увеличением числа атомов хлора.

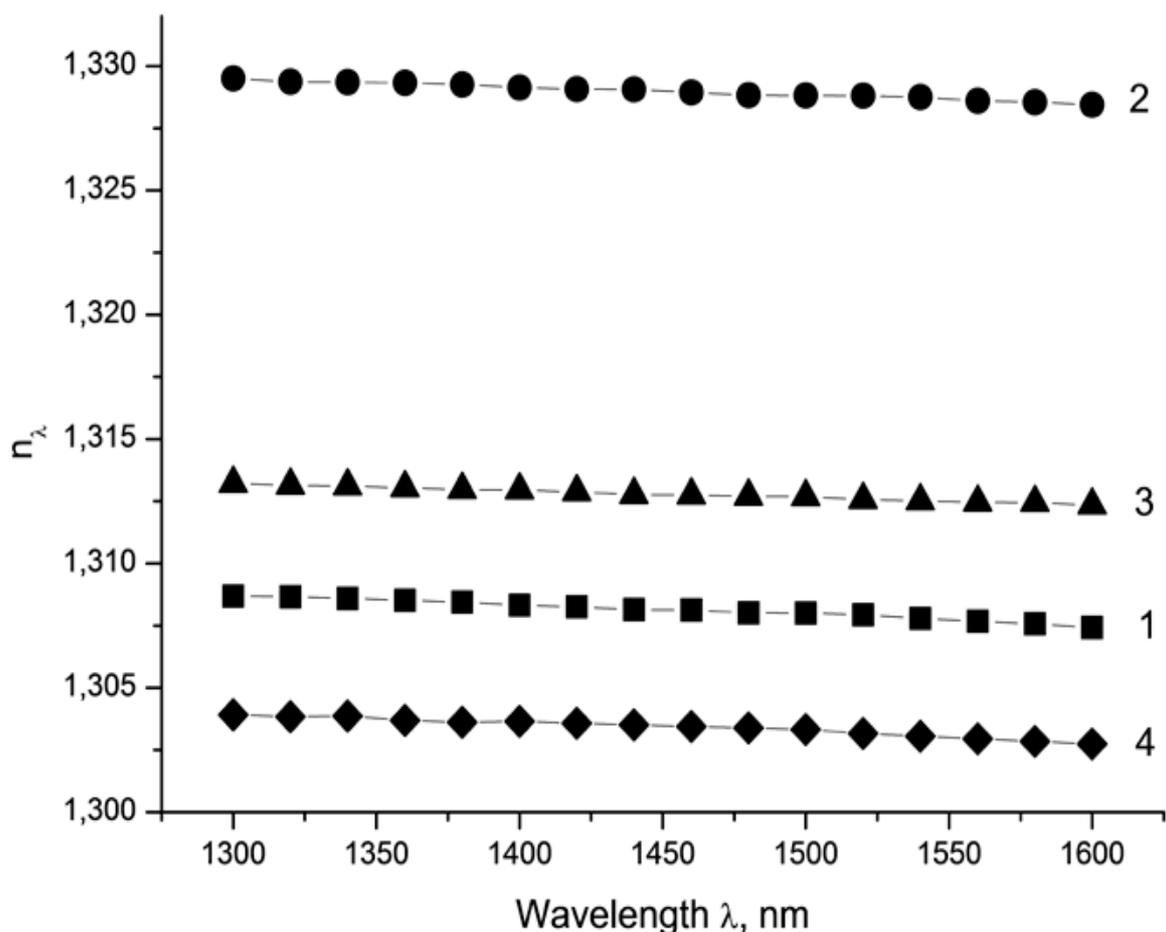


Рис. 2. Показатели преломления n_{λ} галогенированных акриловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ (1), $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2$ (2), $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{CF}_3$ (3) в ближней ИК области спектра, измеренные при 20°C .

Синтезированные мономеры способны к радикальной фотополимеризации и пленкообразованию. Они могут быть использованы для формирования полимерных волноводов и других элементов интегрально-оптических устройств методами контактной УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H , ^{19}F спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 300 и 282 МГц, соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя (δ 7.26) и даются в м.д. относительно ТМС. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CFCl_3 . Слабополярные сдвиги имеют положительное значение.

Синтез соединений **1**, **6**, **9**, **10** описан ранее [7, 23-24]. Алкоголяты третичных спиртов **2a-c** получены по известному методу [26].

Сложные эфиры **3a-c** получены взаимодействием хлорангидрида **1** с алкоголями **2a-c** в сульфолане при $20-50^\circ\text{C}$, с последующей отгонкой продукта реакции из реакционной смеси в вакууме 10-15 Торр и дополнительной очисткой **3a-c** перегонкой.

1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил 2,3-дихлор-2-фторпропаноат (3a). Т.кип. $50-52^\circ\text{C}$ (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-Хлор-1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил 2,3-дихлор-2-фторпропаноат (3b). Т.кип. $67-68^\circ\text{C}$ (10 Торр). ЯМР ^1H δ : 3.8÷4.1 (м, CH_2Cl); ЯМР ^{19}F δ : -125.4 (м, 1F, CFCl), -70.0

(с, 6F, CF₃), -59.5 (с, 2F, CF₂Cl).

1,3-Дихлор-1,1,3,3-тетрафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил 2,3-дихлор-2-фторпропаноат (3с). Т.кип. 200-205°C. ЯМР ¹H δ: 3.8÷4.1 (м, CH₂Cl); ЯМР ¹⁹F δ: -124.5 (м, 1F, CFCl), -67.2 (м, 3F, CF₃), -56.8 (м, 4F, CF₂Cl).

Общий метод синтеза пергалогенированных трет-бутил-α-фторакрилатов 4а-с.

К суспензии цинковой пыли (9.81 г, 0.15 г-атом) активированной добавлением триметилхлорсилана (1 мл) в сульфолане (50 мл) в вакууме 10-15 Торр при перемешивании и температуре 30-40°C по каплям добавляется сложный эфир **3а-с** (0.1 моль), продукт реакции отгоняется в охлаждаемый до 0°C приемник. Полученный продукт дополнительно очищается ректификацией в вакууме 10-15 Торр. Выход очищенного продукта 70-75%. Чистота полученных мономеров по ГЖХ составляет 98-99%.

1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил 2-фторакрилат (4а).
CH₂=CF₂CO₂C(CF₃)₃. Т.кип. 19-20°C(15 Торр). ЯМР ¹H δ: 5.7÷6.2 (м, CH₂=); ЯМР ¹⁹F δ: -119.4 (м, 1F, CFCl), -71.7 (м, 9F, CF₃).

1-Хлор-1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил 2-фторакрилат (4б).
CH₂=CF₂CO₂C(CF₃)₂CF₂Cl. Т.кип. 33.5-34°C(10 Торр). ЯМР ¹H δ: 5.5÷6.0 (м, CH₂=); ЯМР ¹⁹F δ: -118.7 (м, 1F, CF), -69.6 (м, 6F, CF₃), -59.1 (м, 2F, CF₂Cl).

1,3-Дихлор-1,1,3,3-тетрафтор-2-(трифторметил)пропан-2-ил 2-фторакрилат (4с).
CH₂=CF₂CO₂C(CF₂Cl)₂CF₃. Т.кип. 62.5-63°C(10 Торр). ЯМР ¹H δ: 5.5÷6.0 (м, CH₂=); ЯМР ¹⁹F δ: -118.2 (м, 1F, CF), -67.1 (м, 3F, CF₃), -56.7 (м, 4F, CF₂Cl).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (РНФ) 14-19-01659.

Список литературы

1. W. Daum, J. Krauser, P.E. Zamzow, O. Ziemann. POF – polymer optical fibers for data communication. ISBN 3-540-42009-6, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **2002**.
2. O. Ziemann, J. Krauser, P.E. Zamzow, W. Daum. POF Handbook – Optical Short Range Transmission Systems. 2nd Edition. ISBN 978-3-540-76628-5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
3. H. Ma, A.K.-Y. Jen, L.R. Dalton *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1339-1365.
4. M. Zhou *Optical Engineering*, **2002**, 41, 1631-1643.
5. Y. Koike, K. Koike *J.Pol.Sci: Part B: Pol.Phys.*, **2011**, 49, 2-17.
6. T. Kaino, Y. Katayama *Pol.Engin. and Sci., Mid-Sept.*, **1989**, 29, 1209-1214.
7. L.S. Boguslavskaya, I.Yu. Panteleeva, T.V. Morozova, A.V. Kartashov, N.N. Chuvatkin *Russ.Chem.Rev.*, **1990**, 59, 906-917.
8. B. Boutevin, A. Rousseau, D. Bosc *J.Pol.Sci: PartA: Pol.Chem.*, **1992**, 30, 1279-1286.
9. A. Rousseau, B. Boutevin *AIP Conf.Proc.*, **2004**, 709, 214-232.
10. Japan Patent **1974**, №49-129545.
11. T. Kaino *J.Pol.Sci.: Part A: Pol.Chem.*, **1987**, 25, 37-46.
12. T. Sakagami, N. Murayama US Patent **1988**, №4,775,590.
13. H. Teng, L. Yang, F. Mikes, Y. Koike, Y. Okamoto *Polym.Adv.Technol.*, **2007**, 18, 453-457.
14. A. Tagaya, T. Harada, K. Koike, Y. Koike, Y. Okamoto, H. Teng, L. Yang *J.Appl.Pol.Sci.*, **2007**, 106, 4219-4224.
15. D. Zhou, H. Teng, K. Koike, Y. Koike, Y. Okamoto *J.Pol.Sci.: Part A: Pol.Chem.*, **2008**, 46, 4748-4755.
16. K. Koike, F. Mikes, Y. Koike, Y. Okamoto *Polym.Adv.Technol.*, **2008**, 19, 516-520.
17. K. Koike, F. Mikes, Y. Okamoto, Y. Koike *J.Pol.Sci.: Part A: Pol.Chem.*, **2009**, 47, 3352-3361.
18. K. Koike, T. Kado, Z. Satoh, Y. Okamoto, Y. Koike *Polymer*, **2010**, 51, 1377-1385.
19. J.-M. Cracowski These Docteur, Universite du Maine, U.F.R. Sciences et Techniques, **2008**.
20. J.-M. Cracowski, V. Montembault, I. Hardy, D. Bosc, B. Ameduri, L. Fontaine *J.Pol.Sci: Part A: Pol.Chem.*, **2008**, 46, 4383-4391.
21. J.-M. Cracowski, V. Montembault, D. Bosc, B. Ameduri, F. Odobel, L. Fontaine *J.Pol.Sci:PartA:Pol.Chem.*, **2009**, 47, 1403-1411.

22. W. Yao, Y. Li, X. Huang *Polymer*, **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.036>.
23. R.E.A. Dear *Synthesis*, **1970**, 361-362.
24. Yu.V. Zeifman *Bull.Russ.Acad. of Sci., Div. of chem. sci.*, **1992**, 41, 370-373.
25. V.I. Sokolov, M.S. Kitai, G.V. Mishakov, S.I. Molchanova, V.Ya. Panchenko, I.V. Sokolova *PTE*, **2011**, 157-158.
26. F.J. Pavlik US Patent **1972**, №3668233A.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии проф. С.Р. Стерлиным