

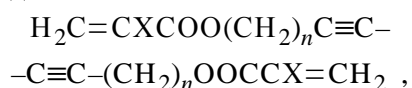
Ю.М.Сивергин, С.М.Киреева

**СИНТЕЗ ДИАЦЕТИЛЕНДИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ  
МЕТОДОМ НЕРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ**

Выявлено наличие молекулярно-массового распределения для соединений бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-изо-фталоида (МГД-и-Ф) и -орто-фталоида (МГД-о-Ф), синтезированных методом неравновесной конденсационной теломеризации. Установлены физические характеристики и ЯМР-сигналы полученных продуктов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Как показано в работах [1—5], за период с 1936 по 1990 гг. было синтезировано большое количество разнообразных соединений класса олигоэфиракрилатов (ОЭА), для которых характерно отсутствие в олигомерном блоке полимеризационноспособных групп иной химической природы, чем виниловые группы.

В 1986 году впервые были синтезированы ОЭА, содержащие в олигомерном блоке сопряженные тройные связи (диацетиленовые и другие, в частности, диацетиленовые диакрилаты (АДА) и диметакрилаты (АМА)) [5—7]. Синтез АДА и МДА осуществляли двумя способами: 1 — реакцией неравновесной конденсации ДА-гликолей с хлорангидридом акриловой (АК) или метакриловой (МАК) кислот; 2 — реакцией окислительного сочетания пропаргильных эфиров АК или МАК. Общая формула соединений имеет вид:

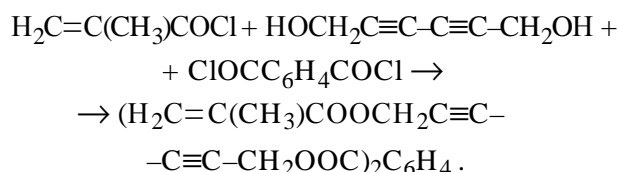


где X = H, CH<sub>3</sub>; n = 1—3. Подобными методами авторы [8] синтезировали ди(мет)акрилоилимино-1,6-гекса-диин-2,4, бис(акрилоилоксифенилен-1,4-диин-фенилен)окси-ортофталоил, ди(мет)акрилоилиминофенилен-1,4-диин и др.

В серии работ [9—20] было доказано, что трехмерная полимеризация протекает как по концевым (мет)акриловым группам, так и по ацетиленовым группам с образованием битрехмерного полимера. Присутствие двух пространственно-сшитых сеток разной химической природы оказывает определяющее влияние на комплекс свойств подобных полимеров — физических, релаксационных, термических и других свойств. Для этих полимеров характерны специфические особенности — повышенная скорость сгорания (для некоторых типов полимеров МДА до 45 см/мин), высокие значения модуля упругости (до 8—12 ГПа) и др. Описываемые соединения являются весьма перспективными для создания композиционных материалов, оптических стекол, сополимеров и др.

С целью расширения ассортимента ди(мет)акриловых диацетиленсодержащих ОЭА мы использовали метод неравновесной конденсационной теломеризации, менее изученный в отличие от метода равновесной конденсационной теломеризации, детально рассмотренного в работе [1].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Бис(метакрилоил-окси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-изо-фталоил (МГДА-и-Ф) и бис(метакрилоил-окси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-орто-фталоил (МГДА-о-Ф) были синтезированы по реакции:



**Методика синтеза МГДА-и-Ф.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружали при перемешивании 200 мл сухого метилена хлорида, 68.82 г (0.69 моль) сухого триэтиламина, 34.71 г (0.315 моль) гекса-2,4-диин-1,6-диола (ГД) и 2 г CuCl. Реакционную массу охлаждали до 258—263 К и медленно из капельной воронки прикапывали 100 мл раствора, содержащего 30.44 г (0.15 моль) дихлорангидрида изо-фталевой кислоты (ДХАФ), а затем по каплям прибавляли 32.92 г (0.315 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты (ХАМК), следя за тем, чтобы темпе-

ратура реакционной массы не превышала 268 К. После введения реагентов температуру реакционной смеси поднимали до 308—315 К и вели процесс еще 5—6 ч. Затем раствор отфильтровывали на воронке Бюхнера, переносили в делительную воронку и последовательно промывали 3 %-м раствором HCl и дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ионы SG. Далее раствор продукта сушили над прокаленным сульфатом Na и после фильтрации отгоняли хлористый метилен при давлении 1—2 мм рт.ст. и температуре 298—303 К на ротормом испарителе до постоянного веса. Выход продукта составлял 86—88 % мас. от теоретически рассчитанного. Синтезированный продукт представлял собой жидкость, окрашенную в темно-красный цвет.

По аналогичной методике был синтезирован МГД-о-Ф с использованием дихлорангидрида орто-фталевой кислоты вместо дихлорангидрида изо-фталевой кислоты.

Состав продукта проанализирован методом гель-проникающей хроматографии на гель-хроматографе Waters GPC-11A с рефрактометром и ИК-детекторами; использовали стандартные колонки с ультрастирогелем 100 и 500 Å или  $\mu$ -стирогелем 100, 500 и 1000 Å, элюент — ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин. Плотность  $d^{20}$  находили пикнометрическим методом, а показатель преломления  $n_D^{20}$  — на рефрактометре Carl Zeiss Jena 197521.  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры высокого разрешения растворов продуктов в дейтерированном ацетоне снимали на ЯМР-спектрометре АМВ-400 на частотах 400,16 и 100,6 мГц соответственно; значения химических сдвигов в  $\delta$ -шкале измерены относительно сигнала ТМС.

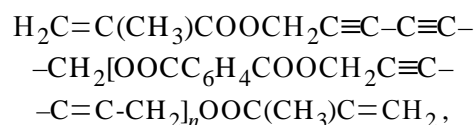
**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Массовый состав конечных полученных продуктов МГД-и-Ф и МГД-о-Ф был выявлен методом гель-хроматографического анализа (табл. 1). Как следует из таблицы, продукт не является монодисперсным, как этого и следовало ожидать для метода неравновесной конденсационной теломеризации вследствие протекания конкурирующих реакций ГД+ХАМК, ГД+ДХАФ и НО-содержащих интермедиатов (НОИМ) с этими хлорангидридами. Реакция протекает через образование комплексов  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}^-$  (I) и  $\text{SG}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CON}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}^-$  (II), взаимодействующих с ГД и НОИМ. Скорость ре-

Т а б л и ц а 1

## Молекулярный состав продукта

<i>n</i>	<i>M</i>	МГД-и-Ф	МГД-о-Ф
		% мас.	
0	246	8.6	11.0
1	486	32.9	28.6
2	726	29.5	26.5
3	966	17.2	17.7
4	1206	6.8	9.1
5	1446	3.2	4.5
>5	>1446	1.8	2.6

акции комплекса (I) с ГД и НОИМ выше скорости реакции комплекса (II) с ними, что и является причиной образования олигомеров с различной молекулярной массой (табл. 1), то есть образующийся в ходе реакции продукт — полидисперсный. Он имеет формулу, отражающую присутствие смеси олигомергомологов:



где *n* — коэффициент теломеризации. При *n* = 0 имеем мономер 1,6-диметакрилоилоксигекса-2,4-диин (МГАЦ), при *n* = 1 — целевой продукт МГД-и-Ф (или МГД-о-Ф), а при *n* > 1 — его теломергомологи (табл. 1). Теломергомологи укладываются на калибровочную зависимость  $\lg M(V_R)$  (где  $V_R$  — объем элюирования в мл), описываемую уравнением Мура:

$$V_R = 41.2 - 6.31 \lg M \quad (\text{для МГД-и-Ф}),$$

$$V_R = 43.9 - 6.95 \lg M \quad (\text{для МГД-о-Ф}).$$

Дифференциальная кривая ММР имеет вид асимметричной мономодальной кривой с максимумом вблизи  $M = 480\text{—}490$  г-моль как для МГД-и-Ф, так и для МГД-о-Ф и уширением со стороны более высоких значений *M*; для интегральных кривых ММР синтезированных продуктов характерен S-образный вид с одним перегибом в области  $M \sim 475\text{—}495$  г-моль. Были проверены три способа влияния на молекулярный состав продукта порядка загрузки реагентов в реактор: первый — раздельное введение хлорангидридов кислот после загрузки других соединений; вто-

рой — к раствору ГД и триэтиламина прикапывали смесь хлорангидридов кислот; третий — в раствор вводили все реагенты, а затем триэтиламин. Установлено, что в зависимости от порядка загрузки реагентов молекулярный состав продукта изменяется (сдвиг в сторону образования менее или более высокомолекулярных теломеромологов) и, поскольку при первом способе его состав более оптимален, мы выбрали этот способ для синтеза.

Для продуктов найдено:  $d^{20} = 1.192$  (МГД-и-Ф) и  $1.2502$  г/см<sup>3</sup> (МГД-о-Ф),  $n_D^{20} = 1.5422$  (МГД-и-Ф) и  $1.559$  (МГД-о-Ф); МГАЦ, один из компонентов, имеет  $d^{20} = 1.09$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20} = 1.521$ ; для МГД-и-Ф-1 оценка дала  $d^{20} = 1.239$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20} = 1.565$ . Очевидны меньшие значения этих параметров для МГАЦ, что вполне естественно; оценочные значения этих показателей для МГД-и-Ф-1 отличаются от значений для продукта примерно на 3—5 %, что приемлемо.

ЯМР-исследование продуктов показало (табл. 2) соответствие молекулярного строения предполагавшемуся, соединения содержат метакрилатные, фталатные, сопряженные диацетиленовые и сложноэфирные группы. В случае ПМР-спектров сигнал протонов группы  $-\text{OCH}_2$  сдвинут в

Т а б л и ц а 2

<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C химические сдвиги олигомеров бис(метакрилоил-окси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-изо-фталоида и бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-орто-фталоида

$\delta^1\text{H}$ , м.д.		Группа	$\delta^{13}\text{C}$ , м.д.		Группа
МГД-и-Ф	МГД-о-Ф		МГД-и-Ф	МГД-о-Ф	
1.93	1.93	$\alpha\text{-CH}_3$	18.26	18.63	$\alpha\text{-CH}_3$
4.91	4.91	$\text{OCH}_2$ мет	52.9	53.3	$\text{OCH}_2$ фтал
5.15	5.51	$\text{OCH}_2$ фтал	53.71	54.42	$\text{OCH}_2$ мет
5.7	5.7	$\text{H}_A$	70.42	71.15	$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$
6.11	6.11	$\text{H}_B$	75.33	75.53	$-\text{C}\equiv$
7.65	7.63	$\text{H}_{\text{ар.мета}}$	126.85	126.92	$\text{H}_2\text{C}=\text{}$
8.21	7.72	$\text{H}_{\text{ар.2 орто}}$	129.91	132.42	$\text{C}_{\text{ар. мета}}$
8.55	—	$\text{H}_{\text{ар.1 орто}}$	130.27	—	$\text{C}_{\text{ар. 1 орто}}$
			131.21	133.14	$\text{C}(\text{COO})$
			135.13	130.43	$\text{C}_{\text{ар. 2 орто}}$
			136.58	136.99	$=\text{C}<$
			165.38	166.93	$\text{C}=\text{O}_{\text{фтал}}$
			166.87	167.22	$\text{C}=\text{O}_{\text{мет}}$

сторону низкого поля по сравнению с сигналом для его насыщенного аналога, а это обусловлено тем, что протоны группы  $\text{CH}_2$  не компланарны с диацетиленовой группой, лежат в одной плоскости с карбонильной группой, то есть они более экранированы. Сигналы протонов  $\text{H}_A$  и  $\text{H}_B$  также сдвинуты в сторону низкого поля вследствие экранирующего действия диацетиленовой группы. Константы взаимодействия для них равны:  $J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 1.7$ ,  $J_{\text{H}_A\text{CH}_3} = 1.7$ ,  $J_{\text{H}_B\text{CH}_3} = 1.0$  Гц. Характер сигналов для СН-протонов фенильного ядра позволяет предположить сильное взаимодействие в этой системе.

Из <sup>13</sup>C-спектров следует, что сигнал  $(-\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)$  сдвинут в сторону высокого поля. Фракционный состав анализируемых продуктов в ЯМР-спектрах проявляется в усложненной форме линий и их уширении вследствие влияния конформационных, стереохимических и других причин для образцов с набором теломеромологов. Область спектров ЯМР, отражающая химические сдвиги для ароматических углеродов МГД-и-Ф и МГД-о-Ф, как и ожидалось, отличается (орто- и мета-замещение). В табл. 2 указано орто- и мета-положение по отношению к  $\text{C}_{\text{ар. COO}}$ . Для МГАЦ типичны спектры <sup>13</sup>C с  $\delta$  18.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $-\text{OCH}_2$ ), 70.3 ( $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ ), 73.7 ( $-\text{C}\equiv$ ), 126.7 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 135.5 ( $=\text{C}<$ ), 166.2 ( $\text{COO}$ ) м.д., то есть наблюдаем (табл. 2) близкое сходство значений  $\delta$  для одинаковых групп. Для МГД-и-Ф-1 оценочный ЯМР <sup>13</sup>C спектр содержит линии с  $\delta$  17.9 ( $\text{CH}_3$ ), 53–53.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.8 ( $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ ), 74.1–76.8 ( $-\text{C}\equiv$ ), 125.4 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 133.6 ( $=\text{C}<$ ), 128.4–132.9 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 161.4 ( $\text{COO}$  фтал.) и 163.4 ( $\text{COO}$  мет.) м.д., что не сильно отличается от ЯМР <sup>13</sup>C спектра для смеси теломеромологов.

Неизвестны ОЭА типа  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCF}_2-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}=\text{CF}_2$  (по оценке  $M = 498$  г-моль,  $d^{20} = 1.682$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20} = 1.377$ ,  $\delta$  77–79 ( $\text{C}=\text{}$ ), 80.4–85.5 ( $-\text{C}\equiv$ ), 111.5–133.2 ( $\text{CF}_3$ ), 119.2–132.7 ( $\text{OCF}_2$ ), 138.3–139.2 ( $\text{CO}$ ), 151.3–165.8 ( $\text{F}_2\text{C}=\text{}$ ), но от соединений подобного типа можно ожидать получения перспективных материалов.

Таким образом, метод конденсационной неравновесной теломеризации позволяет расширить ассортимент диаце-

тиленсодержащих ОЭА, но при этом следует иметь в виду, что эти продукты будут полидисперсны ( $M_w/M_n = 1.3—1.4$ ).

**РЕЗЮМЕ.** Виявлено наявність молекулярно-масового розподілу для сполук біс(метакрілоїлокси-1-гекса-2,4-діін-6-окси)-ізо-фталойлу (МГД-і-Ф) і -орто-фталойлу (МГД-о-Ф), синтезованих методом нерівноважної конденсаційної теломеризації. Встановлено фізичні характеристики і ЯМР-сигнали одержаних продуктів.

**SUMMARY.** Molecular weight distribution has been disclosed for bis(methacryloyloxy-1-hexa-2,4-diyne-6-oxo)-iso-phthaloyl (MHD-y-P) and -orthophthaloyl (MHD-o-P) compounds synthesized by nonequilibrium condensation telomerization; the physical characteristics and NMR signals of the obtained products have been determined.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королёв Г.В. Полиэфир-акрилаты. -М.: Наука, 1967.
2. Сивергин Ю.М. Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений. -М.: ВИНТИ, 1980. -Т. 13. -С. 242—285.
3. Сивергин Ю.М. Олигофиракрилаты (методы получения). -М., 1979. -Деп. в ВИНТИ, № 3398-79.
4. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.

5. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигофир(мет)акрилатов. -М.: Химия, 2000.
6. А.с. № 1419098. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
7. А.с. № 1408793. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
8. Pat. USA. N 5248748. -Опубл. 28.09.1993.
9. Оськина О.Ю., Сивергин Ю.М., Павлова О.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -**32А**, № 2. -С. 280—285.
10. Сивергин Ю.М., Оськина О.Ю., Кочервинский В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1989. -**305**, № 2. -С. 379—382.
11. Оськина О.Ю., Усманов С.М., Сивергин Ю.М. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 8. -С. 2209—2215.
12. Sivergin Yu.M., Os'kina O.Yu., Artemov D.Yu. et al. // Plaste u. Kautschuk. -1991. -**38**, № 7. -S. 231—235.
13. Сивергин Ю.М., Нижегородов В.В., Оськина О.Ю. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1992. -**34А**, № 2. -С. 37—44.
14. Ломакин С.М., Павлова О.В., Сивергин Ю.М. // Хим. физика. -1993. -**12**, № 10. -С. 1393—1398.
15. Оськина О.Ю., Кузнецов Ю.Л., Сивергин Ю.М. // Там же. -1993. -**12**, № 11. -С. 1482—1487.
16. Lomakin S.M., Os'kina O.Yu., Sivergin Yu.M. et al. // Polymer degradation and Stability. -1992. -**37**. -P. 2317—2321.
17. Kato J., Kuroda Y., Nakamura K. // Kobunshi Ronbunshu. -1990. -**47**, № 12. -P. 997—1000.
18. Fomina I., Fomin S., Ogawa T. // Polym Bull. -1995. -**34**, № 5/6. -P. 547—554.
19. Сивергин Ю.М., Киреева С.М., Усманов С.М. Тепловое расширение олигоэфир(мет)акрилатов и трехмерных полимеров на их основе. -СПб.: Химиздат, 2011.
20. Hwang J.S., Ogawa T. // Polym Bull. -1990. -**23**, № 2. -P. 239—245.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова  
РАН, Москва

Поступила 25.04.2014