

УДК 54.541+678.42.5:547.556.3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

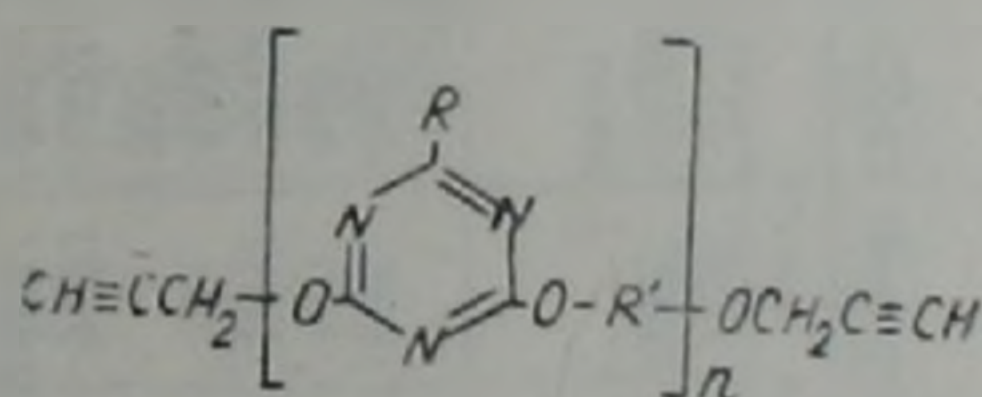
А. В. Азатян, Ф. С. Киноян, Ю. И. Гудименко, В. Н. Заплишный,
 Г. М. Погосян

Синтез, свойства и полимеризация симм-триазинсодержащих
 олигоэфиров с терминальной ацетиленовой связью

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. Г. Мацояном 13/VII 1988)

В связи с широкими возможностями практического использования олигоэфиры с реакционноспособными функциональными группами продолжают привлекать внимание исследователей. Среди олигомеров, содержащих ацетиленовые группы, симм-триазиновые олигоэфиры остаются практически неисследованными.

Нами получены олигоэфирпропаргилаты триазинового ряда (ОПТ):



$\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{R}' =$ остатки дифенилолпропана, резорцина, фенолфталена; $n = 1-2$.

Синтез ОПТ осуществляли взаимодействием монозамещенных производных цианурхлорида, бисфенолов и пропаргилового спирта, в условиях, обеспечивающих предельный обрыв с минимальной степенью олигомеризации (¹). Все полученные ОПТ представляют собой низкоплавкие, различных оттенков желтого и коричневого цвета порошки, растворимые во многих органических растворителях. Выходы и некоторые их свойства приведены в табл. 1 и 2.

Предполагаемое строение ОПТ подтверждено данными ИК, ПМР спектроскопии и элементного анализа. В ПМР спектрах (табл. 2) обнаружены сигналы протонов всех групп заместителей, обрамляющих триазиновый цикл. Пропаргильная группа проявляется дублетом в области 4,74—5,18 м. д. ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) и триплетом при 2,35—2,45 м. д. ($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2$). Четко проявляются синглеты метильных протонов мостичной группы дифенилолпропана, сигналы фенольных протонов, а также сигналы этильных протонов этиламинной группы заместителей в положении 2 триазинового цикла. В ИК спектрах ОПТ (табл. 2) обнаружены широкие, средней интенсивности полосы поглощения с максимумами при 2998—3320 см^{-1} и узкие слабые полосы при 2125—2145 см^{-1} , характерные валентным колебаниям $\text{CH}\equiv$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ групп соответственно. Обнаружены также интенсивные полосы поглощения

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства ОПТ

R	R' (остаток онсфенола)	Вы- ход, %	Т. разм., °C	[α] дл. Г, 20°C. (диок- сан)	Мол. масса:			n	Содержание ≡CH, моль		N, %, най- дено	Брутто формула	N, %, вычис- лено
					ИТЭК	ИКС	вычис- лено		най дено	вычислено			
N(C ₆ H ₅) ₂	Дифенилолпропан	87	70—83	0.033	525	549	566	1	0.0029	0.0025	9.02	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₂	9.89
	Резорцин	82	115—123	0.01	—	436	448	1	0.0030	0.0025	12.58	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₂	12.49
	Фенолфталеин	77	120—130	0.046	1180	1057	1219	2	—	—	8.98	C ₇₄ H ₅₀ N ₄ O ₆	8.61
N(C ₂ H ₅) ₂	Дифенилолпропан	80	68—75	0.026	—	453	470	1	0.0028	0.0025	10.98	C ₂₈ H ₃₀ N ₄ O ₂	11.91
	Резорцин	76	65—70	0.023	—	—	352	1	0.0031	0.0025	15.30	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂	15.90
	Фенолфталеин	75	110—123	0.019	—	972	1171	2	—	—	9.70	C ₆₀ H ₅₀ N ₄ O ₉	8.90
OC ₆ H ₅	Дифенилолпропан	89	98—102	0.028	480	468	491	1	0.0027	0.0025	10.0	C ₃₀ H ₂₅ N ₃ O ₄	9.80
	Резорцин	86	85—93	0.014	—	361	373	1	0.0026	0.0025	11.98	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₄	11.25
	Фенолфталеин	70	105—115	0.045	1150	1095	1069	2	—	—	7.32	C ₆₄ H ₄₀ N ₄ O ₁₁	7.23

ИК и ПМР С спектры олигоэфирпропаргилатов ОПТ

R	R' (остаток бисфенола)	ИКС, ν , см^{-1} (группа)							ПМР, δ , м. д. (группа)
		$\equiv \text{CH}$	CH ароматическое и алифатическое	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\text{C}=\text{O}$ фта-лид-ное	$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ -сопряженное и циануратный цикл	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$	1,4- или 1,3-бэл.	
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Дифенилолпропан	3310	3070, 3020, 2980, 2880	2130	—	1605, 1570, 1530, 1500, 1390—1375	1260, 1220, 1185, 1110, 1080, 1010	830	7,26—7,05($\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$) 4,74д. (OCH_2); 2,36т ($\equiv \text{CH}$); 1,6с. ($\text{CH}_2-\text{C}-$)
	Резорцин	3300	3075, 3025, 2970, 2870	2140	—	1610, 1590, 1580, 1520, 1395—1380	1265, 1230, 1190, 1130, 1050, 1020	780	
	Фенолфталин	3298	3060, 3010, 2965, 2850	2128	1755	1610, 1575, 1545, 1490, 1380	1240, 1205, 1185, 1125, 1090, 1020	815	7,3—6,9($\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$) 4,78д. (OCH_2); 2,43т. ($\equiv \text{CH}$)
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Дифенилолпропан	3320	3080, 3020, 2950, 2890	2130	—	1610, 1590, 1515, 1505, 1380	1270, 1220, 1185, 1100, 1090, 1020	825	7,2—6,8(C_6H_4) 4,78д. (OCH_2); 3,26кв. (NCH_2); 2,28т. ($\equiv \text{CH}$); 1,56с. ($\text{CH}_2-\text{C}-$); 0,88т. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$)
	Резорцин	3305	3090, 3000, 2955, 2890	2145	—	1615, 1600, 1545, 1500, 1390—1380	1280, 1190, 1170, 1120, 1025	790	
	Фенолфталин	3300	3025, 2985, 2930, 2880	2135	1770	1610, 1600, 1530, 1510, 1395—1380	1270, 1230, 1190, 1130, 1100, 1030	825	7,7—7,0(C_6H_4) 5,18д. (OCH_2); 3,56кв (NCH_2); 2,48д. ($\equiv \text{CH}$); 1,08т. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$)
OC_6H_5	Дифенилолпропан	3295	3060, 3040, 2970, 2875	2125	—	1590, 1570, 1555, 1500, 1390—1370	1230, 1210, 1190, 1105, 1075,	820	7,3—6,8($\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$); 4,86д. (OCH_2); 2,45т ($\equiv \text{CH}$); 1,58с. ($\text{CH}_2-\text{C}-$)
	Резорцин	3300	3030, 2980, 2925, 2875	2140	—	1605, 1580, 1505, 1495, 1380	1270, 1225, 1190, 1170, 1140, 1030	790	
	Фенолфталин	3320	3090, 3040, 2950, 2885	2145	1765	1615, 1595, 1535, 1510, 1495, 1380	1235, 1200, 1150, 1115, 1045	830	7,35—6,8($\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$) 4,83д. (OCH_2); 2,46т. ($\equiv \text{CH}$)

в областях, характерных для валентных колебаний $C=C$, $C=N$ —сопр. и циануратного цикла (1440 — 1615 и 1395 — 1375 cm^{-1} соответственно), $C-O-C$ и $C-N$ связи (1110 — 1280 cm^{-1}), а также средней интенсивности узкие полосы поглощения CN -ароматического, алифатического (2850 — 3080 cm^{-1}) и деформационных колебаний 1,3 и 1,4-дизамещенного бензольного кольца. Олигоэфирпропаргилаты на основе фенолфталена, кроме того, дают сильные полосы поглощения при 1755 — 1770 cm^{-1} , характерные валентным колебаниям фталидного цикла указанного бисфенола.

Содержание алкинного водорода в синтезированных олигоэфирах определяли методом обратного титрования согласно (2), а тройной связи—по данным ИК спектроскопии (3), из сравнения значений тангенсов углов наклона калибровочных прямых, построенных в координатах $lg I_0/I-C$, с аналогичными прямыми для ОПТ, используя известное (3) соотношение $M_{ст} \cdot S_{ст} = \bar{M}_n \cdot S$, вычисляли значения среднечисловых мол. масс ($\bar{M}_n$) синтезированных олигоэфиров. Найденные таким образом значения $\bar{M}_n$ хорошо коррелируют с таковыми, найденными по методу ИТЭК (4), что свидетельствует о достоверности полученных данных (табл. 1).

Все полученные олигоэфиры дают положительную реакцию на ненасыщенность с водным раствором перманганата калия и бромной водой и отрицательную на галоид по Бельштейну.

Как и следовало ожидать, симм триазинсодержащие олигоэфирпропаргилаты не способны полимеризоваться в присутствии радикальных инициаторов. Эффективными катализаторами полимеризации оказались ацетилацетонаты и соли металлов переходной валентности; они обеспечивают полимеризацию ОПТ в широком интервале температур (80 — $250^\circ C$). Причем константы скорости процесса полимеризации, определенные гравиметрически (5), в присутствии ряда изученных катализаторов, имеют очень близкие значения (табл. 3), что свидетельст-

Таблица 3

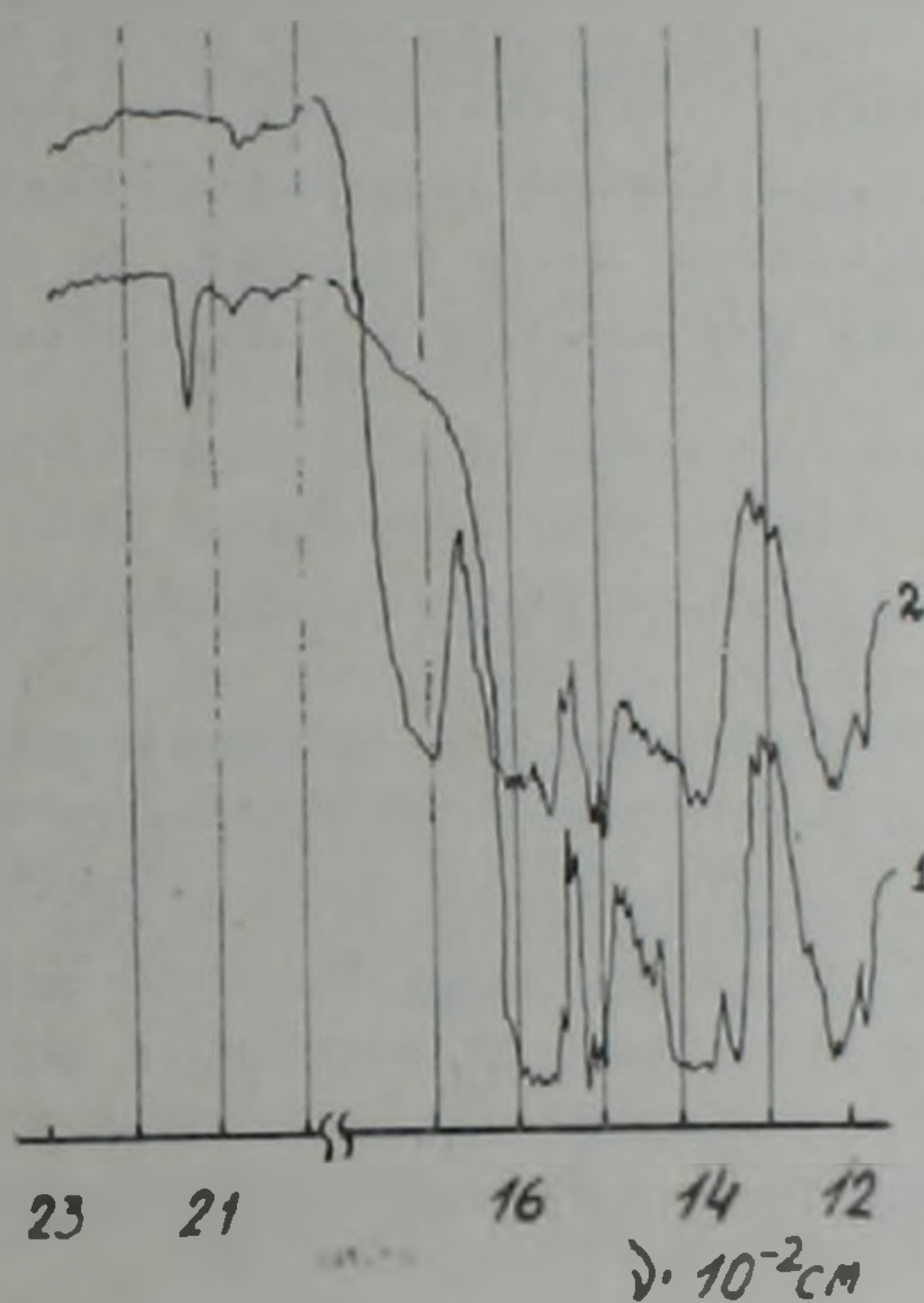
Константы скорости полимеризации ОПТ в массе при $200^\circ C$
в присутствии некоторых катализаторов

Катализатор	$K \cdot 10^{-6} c^{-1}$	Катализатор	$K \cdot 10^{-6} c^{-1}$
$CuBr$	1.6	Ацетилацетонат	
$CuCl_2$	1.5	железа	1.4
$CuCl$	1.5	Ацетилацетонат	
$PdCl_2$	1.3	меди	1.7

вует о близкой их активности. Наиболее активен ацетилацетонат меди ($AcAcCu$), который и использовали в дальнейшем. В результате полимеризации ОПТ, в присутствии указанных в этой таблице катализаторов, образуются термостойкие, неплавкие и нерастворимые политриазины трехмерной структуры, с температурой начала интенсивного разложения на воздухе 290 — $310^\circ C$. Однако полимеризация при температурах выше $130^\circ C$ сопровождается вспениванием и образова-

нием дефектных структур; это, вероятно, связано с протеканием побочной реакции гомополиперэтерификации, аналогично описанной в (6). По этой же причине не удалось получить растворимые ОПТ исходя из дихлортриазинол, содержащих алкоксисаместители в положении 2 триазинового цикла.

Следует также отметить, что в ИК спектрах конечных продуктов полимеризации ОПТ наряду с исчезанием полос поглощения, характерных валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей, наблюдается появление сильной полосы поглощения при 1700 см^{-1} (рис. 1), характер-



Кривые ИКС исходного олигоэфирпропаргилата (1) и продукта его полимеризации (2)

ной валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы изоциануратного цикла. Это, по-видимому, связано с тем, что полимеризация ОПТ в присутствии всех указанных катализаторов (табл. 3), сопровождается изомеризацией циануратного цикла в изоциануратный. Такая изомеризация ранее была описана для целого ряда симм-триазиносодержащих эфиров и олигоэфиров (6, 7). Было показано (6, 7), что изомеризация идет только при температурах выше 160°C , в случае же ОПТ мы наблюдали изомеризацию во всем изученном интервале температур.

На примере олигоэфиров $\text{R}=\text{NPh}_2$ и NEt_2 , R' —остаток дифенилпропана, нами исследована возможность использования их в вакуумных фотолитографических процессах. Было установлено, что в условиях термического вакуумного испарения при остаточном давлении $3,8\text{—}5,2\text{ мПа}$ и температуре $475\text{—}510\text{ К}$ на стеклянных подложках формируются тонкие пленки толщиной $0,46\text{—}0,98\text{ мкм}$. Такие пленки имеют высокую адгезию к подложке и большую чувствительность к воздействию УФ излучения ($1,28\text{—}1,62\text{ Дж/см}^2$). При воздействии лазерного излучения в облученных местах легко удаляется светочувстви-

тельный слой (энергия удаления пленки $1,32-1,7 \cdot 10^8$ Дж/мкм³) и формируется рельеф, соответствующий шаблону.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հ. Վ. ԱՋԱՏՅԱՆ, Փ. Ս. ԿՐԵՈՅԱՆ, ՅՈՒ. Ի. ԿՈՒԴԻՄԵՆԿՈ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Մայրային ացետիլենային կապ պարունակող սիմ.-տրիագինային
օլիգաէթերների սինթեզը, հատկությունները և պոլիմերումը

Սինթեզված են ծայրային ացետիլենային խմբեր պարունակող սիմ.-տրիագինային օլիգաէթերները: Ուսումնասիրված են նրանց ֆիզիկաքիմիական հատկությունները, պոլիմերացման ընդունակությունը և գործնական կիրառության հնարավորությունները: Ցույց է տրված, որ այդ օլիգաէթերները պոլիմերվում են իզո-ձևի փոխարկվելով և հանդիսանում են արդյունավետ ֆոտոնեգիստներ:

ЛИТЕРАТУРА — ԻՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. А. В. Азатян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян и др., Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Черногловка, ИХФ, с. 82. 1986.
2. J. G. Hupple, S. Stiggia. Anal. Chem., v. 21. p. 1469 (1949). 3. Л. И. Тарутинс, Ф. О. Позднякова, Спектральный анализ полимеров. Химия, Л., 1986. 4. Руководство к практическим работам по химии полимеров. Под. ред. В. С. Иванова, Изд-во ЛГУ, 1982. 5. А. В. Азатян, Ф. С. Киноян, А. И. Шерле и др., Кинетика и катализ, т. 29, № 2, с. 333 (1988). 6. Г. М. Погосян, В. А. Ланкратов, В. Н. Заплишный и др., Полиэтризины, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1987. 7. В. Н. Заплишный, М. А. Хачатрян, Ф. С. Киноян и др., ЖПХ, т. 60, № 6, с. 1378 (1987).