

УДК 541.64:539.2:547.565.2

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИМЕТАКРИЛАТОВ ПИРОКАТЕХИНА И ГИДРОХИНОНА И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РАСПЛАВАХ<sup>1</sup>

© 2006 г. С. А. Чесноков, Г. К. Фукин, Ю. В. Чечет, О. Н. Мамышева, В. К. Черкасов

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева

Российской академии наук

603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 18.07.2005 г.

Принята в печать 31.01.2006 г.

Рентгеноструктурное исследование диметакрилатов пирокатехина и гидрохинона ( $T_{\text{пл}} = 18$  и  $86\text{--}88^\circ\text{C}$  соответственно) показало, что в кристаллах молекулы олигомеров упакованы стопками, в которых метакрилатные фрагменты соседних молекул параллельны друг другу. Минимальные расстояния между центрами двойных связей соседних метакрилатных фрагментов в кристаллах диметакрилата пирокатехина и диметакрилата гидрохинона составляют 4.621(3) и 4.269(4) Å. Зависимости приведенной скорости фотополимеризации расплавов олигомеров от конверсии (фотоинициатор 9,10-фенантренхинон) имеют максимум при глубине полимеризации 1.5–3.0%. Граничная конверсия фотополимеризации расплавов диметакрилата пирокатехина при 25 и  $40^\circ\text{C}$  равна 20%, диметакрилата гидрохинона при  $95^\circ\text{C}$  – около 10%. Увеличение температуры с 25 до  $40^\circ\text{C}$  приводит к росту максимальной приведенной скорости фотополимеризации диметакрилата пирокатехина в 1.4 раза.

## ВВЕДЕНИЕ

Идея о наличии в жидких мономерах (мет)акрилового ряда, и прежде всего в олигоэфир(мет)акрилатах [1–3] ассоциативных молекулярных структур, которые влияют на физические свойства мономеров и кинетические параметры полимеризации, получила в последние годы экспериментальное подтверждение [4, 5] и теоретическое развитие [6]. Для понимания механизма влияния ассоциации мономеров на кинетику их полимеризации необходима информация о строении ассоциатов и, главное, взаимной ориентации (мет)акрилатных фрагментов соседних молекул мономера, входящих в состав ассоциата. Авторами [6, 7] проведено компьютерное моделирование строения мономер-мономерных и мономер-полимерных ассоциатов высших алкил(мет)акрилатов. Полученные данные о возможном строении ассоциатов позволили объяснить кинетические особенности полимеризации ряда мономеров и их

смесей. Одна из наиболее энергетически выгодных упаковок молекул мономера реализуется в его молекулярном кристалле, и это позволяет предположить, что взаимная ориентация молекул мономера при их ассоциации в расплаве воспроизводит кристаллическую решетку. Для экспериментальной проверки такого подхода к решению проблемы строения ассоциатов нами проведено рентгеноструктурное исследование строения молекулярных кристаллов диметакрилатов пирокатехина (ДМПК) и гидрохинона (ДМГХ), а также сопоставление полученных результатов с кинетикой фотополимеризации указанных олигомеров в расплавах.

## УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК-спектры снимали на спектрофотометре “Specord M-80”, спектры ЯМР – на спектрометре “Bruker DPX-200”. Экспериментальные наборы интенсивностей измеряли на автоматическом дифрактометре “Smart APEX”. Все структуры решены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32706).

E-mail: sch@iomc.rus.ru (Чесноков Сергей Артурович).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения для ДМПК и ДМГХ

Параметр	Значения параметра	
	ДМПК	ДМГХ
Брутто-формула	$C_{14}H_{14}O_4$	$C_{14}H_{14}O_4$
Молекулярная масса	246.25	246.25
Размеры кристалла, мм	$0.73 \times 0.71 \times 0.63$	$0.50 \times 0.30 \times 0.10$
$T, K$	100(2)	100(2)
Пространственная группа	$C2/c$	$P2_1/c$
$a, \text{\AA}$	22.1636(17)	5.4730(3)
$b, \text{\AA}$	6.7977(6)	18.3040(11)
$c, \text{\AA}$	17.5039(14)	18.8655(11)
$\beta, \text{град}$	99.328(2)	97.467(1)
$V, \text{\AA}^3$	2602.3(4)	1873.88(19)
$Z$	8	6
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^{-3}$	1.257	1.309
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.092	0.096
$F(000)$	1040	780
$2\theta_{\text{max}}, \text{град}$	50	58
Число независимых отражений $R_{\text{int}}$	2267 (0.0166)	4964 (0.0268)
$R_1$ (по $F$ для отражений с $I > 2\sigma(I)$ )	0.0331	0.0461
$wR_2$ (по $F^2$ для всех отражений)	0.1040	0.1262
Число уточняемых параметров	242	328
Добротность	1.113	1.041
Остаточные пики электронной плотности min/max $e, \text{\AA}^{-3}$	-0.290/0.235	-0.390/0.350

Н в комплексах ДМПК и ДМГХ находили из разностного синтеза Фурье и уточнены изотропно, за исключением атомов водорода при разупорядоченных атомах С (13', 14, 14') в ДМПК, которые помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли в модели наездника. Все расчеты проводили с использованием программного комплекса SHELXTL v. 6.10 [8]. Основные кристаллографические характеристики, параметры съемки и уточнения представлены в табл. 1, основные величины длин связей и углы – в табл. 2.

нием; из фильтрата при пониженном давлении удаляли растворитель. Выделили 7.7 г светло-желтого масла, которое затем частично закристаллизовалось при 0°C. Выход кристаллического продукта составил 2.6 г (24% от теоретического).

ИК-спектр (КBr):  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 810 ( $\text{H}_{\text{изол}}$ ); 855, 875 ( $\text{H}_{\text{смеж}}$ ); 1300 ( $\text{CO}_{\text{арил}}$ ); 3490 ( $\text{OH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta, \text{м.д.}$ ): 2.00 (C, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 5.72 (C, 2H, *транс*-C=CH<sub>2</sub>); 6.28 (C, 2H, *цикло*-C=CH<sub>2</sub>); 7.26 (C, 4H, Ar).

Найдено, %: C 63.9; H 6.0. Вычислено, %: C 63.71; H 6.19.

$$T_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1.5100.$$

#### Диметакрилат гидрохинона

ДМГХ – бесцветное кристаллическое вещество с  $T_{\text{пл}} = 86–88^\circ\text{C}$  синтезировали по известной методике [9]. Фотополимеризующуюся композицию готовили растворением фотоинициатора

#### Диметакрилат пирокатехина

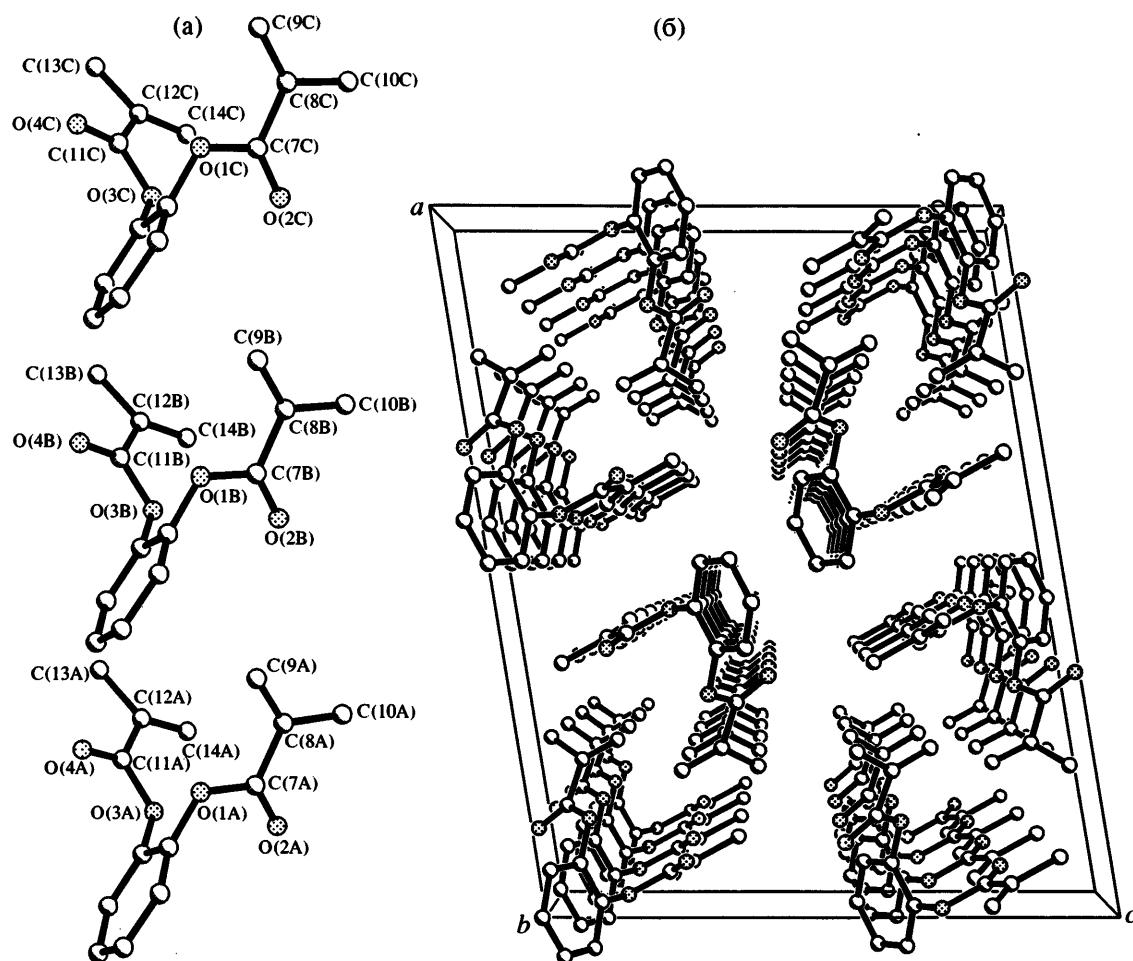
ДМПК получали следующим образом. 0.05 моля (5.5 г) пирокатехина растворяли в 60 мл сухого диэтилового эфира и добавляли 0.13 моля (13.4 г) триэтиламина. Затем при перемешивании добавляли 0.1 моля (9.7 мл) хлористого ангидрида метакриловой кислоты. Смесь выдерживали на водяной бане при температуре 40–45°C в течение 1.5 ч, после чего прибавляли гексан для лучшего отделения осадка. Осадок отделяли фильтрова-

Таблица 2. Основные значения длины связей и валентные углы в ДМПК и ДМГХ

ДМПК		ДМГХ	
расстояние	<i>d</i> , Å	расстояние	<i>d</i> , Å
O(1)–C(1)	1.401(1)	O(1)–C(1)	1.403(1)
O(1)–C(7)	1.369(1)	O(1)–C(7)	1.362(2)
O(2)–C(7)	1.207(1)	O(2)–C(7)	1.196(2)
C(7)–C(8)	1.480(1)	C(7)–C(8)	1.490(2)
C(8)–C(9)	1.331(1)	C(8)–C(9)	1.460(2)
C(8)–C(10)	1.494(1)	C(8)–C(10)	1.358(2)
O(3)–C(6)	1.400(1)	O(3)–C(4)	1.399(1)
O(3)–C(11)	1.368(1)	O(3)–C(11)	1.356(1)
O(4)–C(11)	1.197(1)	O(4)–C(11)	1.197(2)
C(11)–C(12)	1.488(1)	C(11)–C(12)	1.490(2)
C(12)–C(13)	1.520(2)	C(12)–C(13)	1.374(2)
C(12)–C(14)	1.299(2)	C(12)–C(14)	1.432(2)
C(12)–C(13')	1.329(3)	O(5)–C(18)	1.357(1)
C(12)–C(14')	1.481(2)	O(5)–C(16)	1.398(1)
		O(6)–C(18)	1.1983(16)
		C(18)–C(19)	1.488(2)
		C(19)–C(20)	1.455(2)
		C(19)–C(21)	1.359(2)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(2)C(7)O(1)	122.21(8)	O(2)C(7)O(1)	123.0(1)
O(2)C(7)C(8)	124.52(8)	O(2)C(7)C(8)	126.2(1)
O(1)C(7)C(8)	113.27(7)	O(1)C(7)C(8)	110.8(1)
C(9)C(8)C(7)	121.12(8)	C(9)C(8)C(7)	118.9(1)
C(9)C(8)C(10)	123.71(9)	C(10)C(8)C(9)	124.3(1)
C(7)C(8)C(10)	115.16(8)	C(10)C(8)C(7)	116.9(1)
		O(6)C(18)O(5)	123.1(1)
		O(6)C(18)C(19)	126.0(1)
		O(5)C(18)C(19)	110.8(1)
		C(21)C(19)C(20)	123.9(1)
		C(21)C(19)C(18)	116.8(1)
		C(20)C(19)C(18)	119.3(1)

9,10-фенантренхинона 0.2 мас. % в расплавах олигомеров кристаллического ДМПК при 25°C и ДМГХ при 95°C. Готовую композицию заливали в нагретые до той же температуры стеклянные ампулы диаметром 4.5 мм (толщина стенок 0.5 мм), которые запаивали под вакуумом при 25 и 95°C для ДМПК и ДМГХ соответственно. Кинетику фотополимеризации ДМГХ и ДМПК исследовали термографическим методом [10]. В качестве эталонного образца использовали ампулу с

заполимеризованной композицией соответствующего состава. Источник света – лампа КГМ 24-250 с тепловым фильтром и фокусирующим устройством; интенсивность светового потока 40 кЛк. По термографическим кривым рассчитывали степень превращения ДМГХ и ДМПК и строили кинетические кривые полимеризации. При расчетах использовали теоретическое значение теплоты полимеризации 56 кДж/моль.



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической упаковки диметакрилата пирокатехина: а – стопка молекул ДМПК, б – проекция кристаллической упаковки на плоскость *ac*.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид молекулы ДМПК представлен на рис. 1. Метакрилатные фрагменты плоские и имеют *транс*-расположение относительно бензольного кольца, что минимизирует невалентные взаимодействия между ними. Двугранные углы между метакрилатными фрагментами и бензольным кольцом составляют  $107.6^\circ$  и  $91.7^\circ$ . Расстояния С–С и С–О в ДМПК лежат в интервале изменения среднестатистических значений для этих связей [11]. В одном из метакрилатных фрагментов обнаружена статистическая разупорядоченность метильной и метиленовой групп. Внутримолекулярные расстояния между центрами двойных связей в метакрилатных фрагментах составляют  $4.546(3)$  и  $4.924(2)$  Å. В кристалле молекулы ДМПК упакованы стопками (рис. 1). Минимальный интервал между молекулами соседних стопок приходится на бензольные кольца.

Расстояние между центрами бензольных колец молекул ДМПК соседних стопок составляет  $3.827(3)$  Å. Межмолекулярные расстояния между центрами двойных связей в метакрилатных фрагментах  $6.798(3)$  Å. Минимальное расстояние между центрами двойных связей метакрилатных фрагментов соседних стопок равно  $4.621(3)$  Å. Общий вид молекулы диметакрилата гидрохинона представлен на рис. 2. В независимой части ячейки находятся две независимые молекулы, одна из которых расположена в общем положении, а другая – в частном (в центре инверсии). Метакрилатные фрагменты имеют *транс*-расположение относительно бензольного кольца. Двугранные углы между ними и бензольным ядром равны  $63.3^\circ$ – $69.8^\circ$ . Метакрилатные группы практически параллельны друг другу, двугранные углы между ними составляют соответственно  $7.6^\circ$  и  $0^\circ$ . Полученные значения длины связей близки к среднестатистическим.

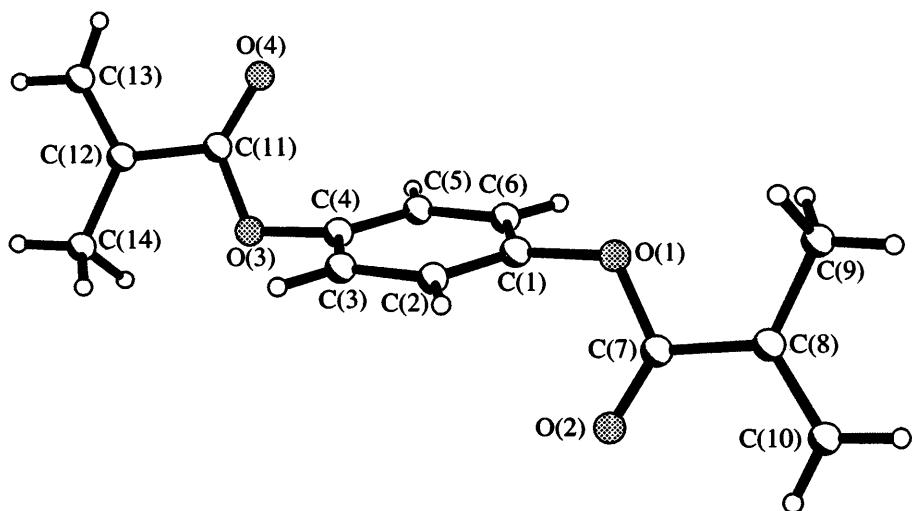


Рис. 2. Молекулярное строение диметакрилата гидрохинона.

статистическим значениям длины соответствующих связей в органических соединениях за исключением расстояний  $C-\text{CH}_3$  (1.460(2), 1.432(2) и 1.455(2) Å) и  $C-\text{CH}_2$  (1.358(2), 1.374(2) и 1.359(2) Å) в метакрилатных фрагментах молекулы. Последние значения лежат между стандартными величинами  $C_{sp^2}=\text{C}_{sp^2}$  ( $\text{C}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ) и  $C_{sp^3}-\text{C}_{sp^2}$  ( $\text{CH}_3=\text{C}=\text{CH}_2$ ) (1.321 и 1.503 Å [11]). Это указывает как на некоторую разупорядоченность групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  метакрилатных фрагментов по двум положениям, отличающимся поворотом на 180°, так и на делокализацию внутри фрагментов  $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$ .

В кристалле молекулы ДМГХ, как и ДМПК, упакованы стопками (рис. 3). Молекулы в стопках 1–2 и 3–4 параллельны и расположены друг над другом. Однако молекулы из соседних стопок (1–3, 2–4) развернуты по отношению друг к другу. Двугранные углы между метакрилатными фрагментами соседних стопок составляют 69.7° и 76.8°, а между бензольными кольцами – 60.4°. Расстояние между метакрилатными фрагментами в стопке 5.473(3) Å. Наиболее близкие межмолекулярные расстояния  $O(6)\cdots C(11)$  и  $O(2)\cdots C(18)$  в кристалле ДМГХ равны 3.119(3) и 3.259(3) Å, что сопоставимо с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3.2 Å [12]). А расстояния  $O(2)\cdots C(20)$  и  $O(6)\cdots C(14)$  составляют 3.793(4) и 3.898(3) Å и существенно превышают суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Таким образом, каждый метакрилатный фрагмент молекулы ДМГХ входит в состав молекулярной стопки и, в то же время, образует “ближнюю” и

“далнюю” пары с метакрилатными группами соседних стопок. Отметим, что расстояния между центрами двойных связей ( $C(12A)-C(13A)$  и  $C(19A)-C(21A)$ ;  $C(19B)-C(21B)$  и  $C(8B)-C(10B)$ ) в метакрилатных фрагментах, образующих “ближнюю” контактную пару, равны 4.269(4) и 4.288(4) Å, тогда как аналогичные расстояния для “дальней” контактной пары ( $C(19A)-C(21A)$  и  $C(12B)-C(13B)$ ;  $C(8A)-C(10A)$  и  $C(19B)-C(21B)$ ) составляют 5.268(4) и 5.265(4) Å.

Из такого строения молекулярных кристаллов ДМПК и ДМГХ следует, что при разрыве (спонтанном или под внешним воздействием) двойной связи в одном из метакрилатных фрагментов образовавшийся радикал останется “замороженным” вследствие большого расстояния между возникшим радикальным центром и винильной группой соседних метакрилатных фрагментов. Значит, необходимым условием развития реакции полимеризации ДМПК и ДМГХ является разрушение кристаллической структуры данных олигомеров, например, термически при проведении процесса в расплавах.

Для изучения кинетики полимеризации ДМПК и ДМГХ в расплавах было выбрано фотохимическое инициирование, поскольку оно позволяет проводить процесс при разной температуре при незначительном изменении режима генерации инициирующих радикалов. На рис. 4 приведены результаты исследований кинетики фотополимеризации ДМПК и ДМГХ в присутствии 9,10-фenantренхиона. Температура, при которой про-

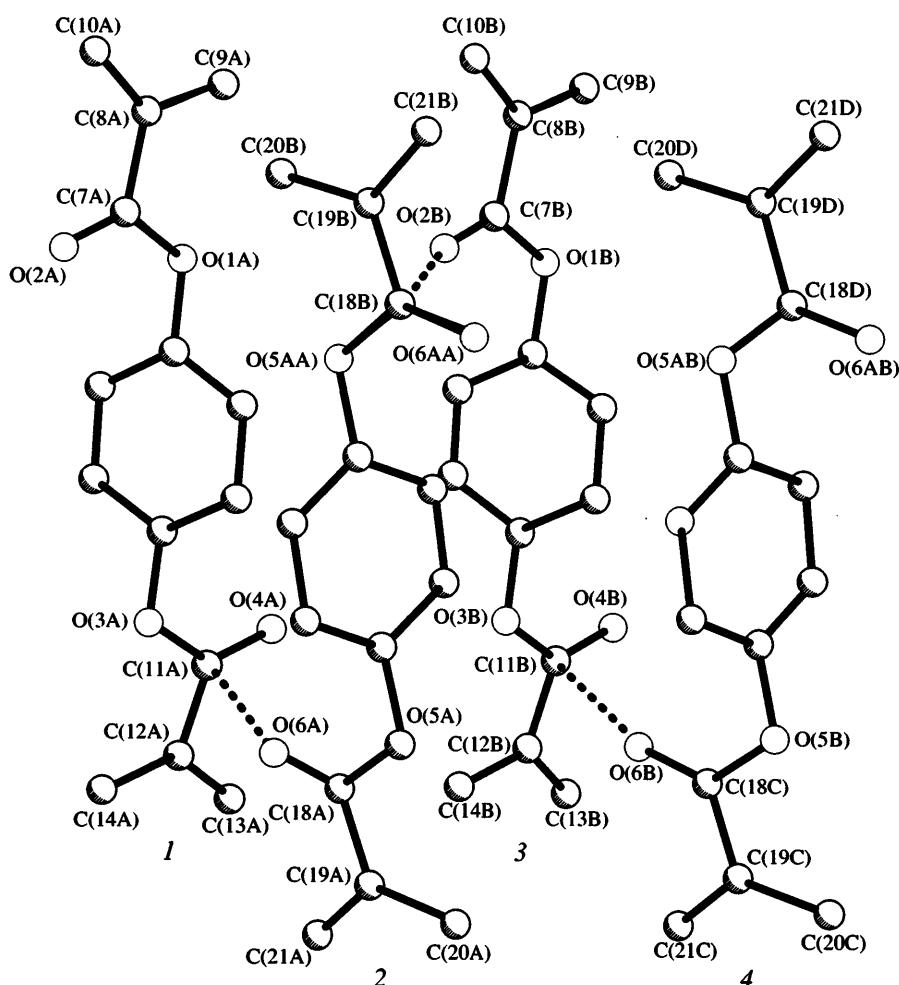


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки диметакрилата гидрохинона. Пояснения в тексте.

водилась фотополимеризация, составляла 25 и 40°C для ДМПК (на 7 и 22°C выше  $T_{\text{пл}}$  ДМПК) и 95°C для ДМГХ (на 7°C выше  $T_{\text{пл}}$  ДМГХ). Полученные зависимости приведенной скорости ( $w/[M]$ ) от глубины полимеризации  $\Gamma$  являются типичными для полимеризации диметакрилатов [13]. Независимо от температуры процесса максимальная приведенная скорость фотополимеризации ДМПК достигается при  $\Gamma \sim 3.0\%$ . Для ДМГХ максимуму значения  $w/[M]$  соответствует  $\Gamma \sim 1.5\%$ . Предельная глубина полимеризации  $\Gamma_{\text{пр}}$  ДМГХ составляет 10%, для ДМПК  $\Gamma_{\text{пр}} \sim 20\%$ . Увеличение температуры фотополимеризации ДМПК с 25 до 40°C приводит к некоторому росту  $w/[M]$ , не меняя характера зависимости  $w/[M] = f(\Gamma)$  в целом.

В соответствии с моделью “кинетически активных ассоциатов” [6] в высших алкил(мет)акрилатах в жидкой фазе предполагается существова-

ние относительно устойчивых ассоциатов с регулярной упаковкой молекул мономера. Взаимная ориентация молекул мономера в ассоциате может влиять на реакцию роста цепи и, таким образом, быть кинетически “благоприятной” или “неблагоприятной” для реакции полимеризации в целом. Нарушение ассоциации в  $\alpha$ -алкилметакрилатах из-за введения малых добавок мономеров другого строения приводит к увеличению  $w/[M]$ , что может быть объяснено “неблагоприятным” для реакции роста цепи строением ассоциатов молекул основного мономера [6]. Если предположить, что для диметакрилатов в жидкой фазе тип ассоциации молекул также “неблагоприятный”, то при температурах, близких к  $T_{\text{пл}}$  олигомеров, процесс полимеризации должен захватывать только ме-жассоциативное пространство, где “неблагоприятная” взаимная ориентация молекул олигомера нарушена. В результате полимеризация будет ха-

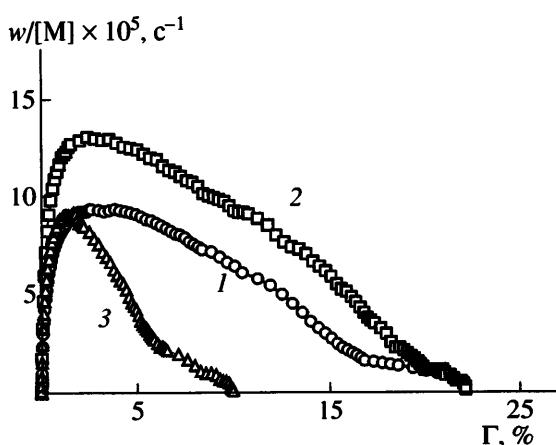


Рис. 4. Кинетика фотополимеризации ДМПК и ДМГХ в присутствии 9,10-фенантренхинона (0.2 мас. %) в расплавах ДМПК при 25 (1) и 40°C (2), а также ДМГХ при 95°C (3).

рактеризоваться небольшой величиной предельной конверсии и соответствующим смещением максимума скорости полимеризации в области низких значений Г. Оба эти эффекта наблюдаются экспериментально при полимеризации расплавов ДМПК и ДМГХ. Таким образом, низкая реакционная способность диметакрилатов пирокатехина и гидрохинона при температурах, близких к  $T_{\text{пп}}$ , может быть объяснена образованием в расплавах олигомеров молекулярных ассоциатов с кинетически “неблагоприятной” упаковкой. Основываясь на результатах РСА, можно предположить, что в данных ассоциатах взаимная ориентация молекул олигомеров воспроизводит строение молекулярных кристаллов ДМПК и ДМГХ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7–8. С. 196.
- Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 1. С. 193.
- Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1073.
- Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 338.
- Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.
- Королев Г.В., Могилевич М.М., Ильин А.А. Ассоциация жидких органических соединений. М.: Мир, 2002.
- Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Срыбный А.В., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 1. С. 94.
- Sheldrick G.M. Structure Determination Software Suite. SHELLXTL v. 6.12. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2000.
- Labana S.S. // J. Macromol. Sci. 1974. V. 611. № 2. P. 301.
- Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и хим. технология. 1970. № 2. С. 74.
- Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. V. 12. P. 1.
- Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
- Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.

## Molecular and Crystalline Structure of Pyrocatechol and Hydroquinone Dimethacrylates and Their Reactivity in Melts

S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, Yu. V. Chechet, O. N. Mamysheva, and V. K. Cherkasov

Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Abstract**—X-ray diffraction analysis of pyrocatechol and hydroquinone dimethacrylates ( $T_m = 18$  and  $86-88^\circ\text{C}$ , respectively) shows that the oligomer molecules within crystals are packed in stacks where the methacrylate fragments of neighboring molecules are parallel to each other. The minimum distances between the centers of double bonds of adjacent methacrylate fragments in crystals of pyrocatechol and hydroquinone dimethacrylates are 4.621 and 4.269 Å. The curves showing the reduced rate of photopolymerization of oligomer melts versus conversion (9,10-phenanthrenequinone used as the initiator) display a maximum at conversions of 1.5–3.0%. The limiting conversion in photopolymerization of molten pyrocatechol dimethacrylate at 25 and 40°C is 20%; for hydroquinone dimethacrylate at 95°C, it is approximately 10%. As the temperature rises from 25 to 40°C, the maximum reduced rate of photopolymerization of pyrocatechol dimethacrylate increases by a factor of 1.4.