РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 315 775** (13) **C2**

(51) МПК
C08F 4/00 (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01)
C07C 395/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2005129117/04, 17.02.2004**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.02.2004

(30) Конвенционный приоритет:
24.09.2003 JP 2003-331544

(43) Дата публикации заявки: **27.01.2006**

(45) Опубликовано: **27.01.2008 Бюл. № 3**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Shigeru YAMAGO et al. "Organotellurium Compounds as Novel Initiators for Controlled / Living Radical Polymerizations" Journal of the American Chemical Society, vol.124, №12, p.2874-2875, 27.03.2002. Atsushi GOTO et al. "Mechanism-Based Invention of High-Speed Living Radical Polymerization Using Organotellurium Compounds and Azo-Initiators". Journal** (см. прод.)

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу:
19.09.2005

(86) Заявка PCT:
JP 2004/001707 (17.02.2004)

(87) Публикация PCT:
WO 2004/072126 (26.08.2004)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):
ЯМАГО Сигеру (JP),
ЙОСИДА Дзунити (JP),
КАМЕСИМА Такаси (JP)

(73) Патентообладатель(и):
ОЦУКА КЕМИКАЛ КО., ЛТД. (JP)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ "ЖИВЫХ" РАДИКАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к "живым" радикальным полимерам и способу их получения. Описан способ получения "живого" винилового полимера путем "живой" радикальной полимеризации, отличающийся тем, что виниловый мономер полимеризуют с использованием теллуроорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора полимеризации азо-типа,

где R^1 означает C_1-C_8-алкил, арил, замещенный арил или ароматическую гетероциклическую группу, каждый из R^2 и R^3 означает атом водорода или C_1-C_8-алкил и R^4 означает арил, замещенный арил, ароматическую гетероциклическую группу, ацил, оксикарбонил или циано; причем теллуроорганическое соединение, представленное формулой (1), и инициатор полимеризации азо-типа используют в соотношениях от 0,1 до 100 молей инициатора полимеризации азо-типа на 1 моль теллуроорганического соединения формулы (1). Также описаны "живой" виниловый полимер, и смесь теллурорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора

RU 2315775 C2

RU 2315775 C2

полимеризации азо-типа, в которой указанное теллуроорганическое соединение, представленное формулой (1), и инициатор полимеризации азо-типа находятся в соотношениях от 0,1 до 100 молей инициатора полимеризации азо-типа на 1 моль теллуроорганического соединения формулы (1). Технический результат - получение "живого" винилового полимера с точно регулируемой молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением. 3 н. и 2 з.п. ф-лы, 2 табл.

(56) (продолжение):
of the American Chemical Society, vol.125, №29, p.8720-8721, 23.07.2003. RU 712027 A3, 25.01.1980. US 2002058771 A1, 16.05.2002. WO 2004014848 A1, 19.02.2004.

RU 2315775 C2

RU 2315775 C2

RUSSIAN FEDERATION

(19) **RU** (11) **2 315 775** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C08F 4/00 (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01)
C07C 395/00 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2005129117/04, 17.02.2004**

(24) Effective date for property rights: **17.02.2004**

(30) Priority:
24.09.2003 JP 2003-331544

(43) Application published: **27.01.2006**

(45) Date of publication: **27.01.2008 Bull. 3**

(85) Commencement of national phase: **19.09.2005**

(86) PCT application:
JP 2004/001707 (17.02.2004)

(87) PCT publication:
WO 2004/072126 (26.08.2004)

Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517

(72) Inventor(s):
JaMAGO Sigeru (JP),
JOSIDA Dzuniti (JP),
KAMESIMA Takasi (JP)

(73) Proprietor(s):
OTsUKA KEMIKAL KO., LTD. (JP)

(54) METHOD OF PREPARING "LIVING" RADICAL POLYMERS, AND POLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: invention provides a method for preparing "living" vinyl polymer via "living" radical polymerization characterized by that vinyl monomer is polymerized using organotellurium compound depicted by formula (1) and azo-type polymerization initiator, where R^1 represents C_1-C_8-alkyl, optionally substituted aryl, or aromatic heterocyclic group; each of R^2 and R^3 represents hydrogen atom or C_1-C_8-alkyl; and R^4 optionally substituted aryl aryl, aromatic heterocyclic group, acyl, oxycarbonyl, or cyano; said organotellurium compound and said azo-type polymerization initiator being used at molar ratio 1:(0.1-100), respectively. "Living" vinyl polymer is also described as well as mixture of organotellurium compound depicted by formula (1) and azo-type polymerization initiator wherein the two components are present at weight ratio as above.

EFFECT: achieved preparation of "living" vinyl polymer with precisely controlled molecular mass and molecular mass distribution.

5 cl, 2 tbl, 32 ex

RU 2315775 C2

RU 2315775 C2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение касается способа получения "живых" радикальных полимеров и "живых" радикальных полимеров, полученных согласно способу.

ИЗВЕСТНЫЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Полимеризация по принципу "живых" радикалов представляет собой способ полимеризации, приспособленный для точного регулирования молекулярных структур, что обеспечивает удобство и универсальную пригодность радикальной полимеризации и является эффективным приемом получения новых полимерных материалов. Georges et al сообщают о типичном примере "живой" радикальной полимеризации с применением TEMPO (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси) в качестве инициатора (смотри, напр., патентную литературу 1).

[патентная литература 1] JP 1994-199916 A (п.1, примеры I ~ X)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

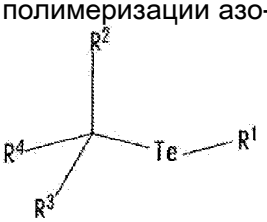
Способ согласно патентной литературе 1 дает возможность регулирования молекулярных масс и молекулярно-массового распределения, но требует высокой полимеризационной температуры и затруднен для применения к мономерам с термически неустойчивой функциональной группой. Способ также не пригоден для регулирования модификации концевых функциональных групп соединений с высокой молекулярной массой. А именно, все примеры патентной литературы 1 касаются полимеризации стирола, за исключением двух примеров сополимеризации стирола и мирцена.

Стирол полимеризуют при высокой температуре, от 123 до 150°C, свыше 7 ч и в некоторых случаях в течение 12,9-69 ч при конверсии от 86 до 92% и PD от 1,2 до 1,4. Таким образом, полимеризация по патентной литературе 1 требует, по меньшей мере, 7 ч, даже при высокой температуре, свыше 123°C, обеспечивая при этом конверсию менее 92%.

Цель настоящего изобретения состоит в разработке способа получения "живого" радикального полимера путем полимеризации винилового мономера с использованием теллурорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора полимеризации азо-типа, причем данный способ дает возможность точного регулирования молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений (PD=Mw/Mn), кроме того, целью изобретения является сам полимер.

Цель настоящего изобретения состоит в разработке способа получения "живого" радикального полимера в мягких условиях, за короткий период времени и с высоким выходом, причем способ дает возможность точного регулирования молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений (PD=Mw/Mn), кроме того, целью изобретения является сам полимер.

Настоящее изобретение касается способа получения "живого" радикального полимера, отличающегося тем, что виниловый мономер полимеризуют с использованием теллурорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора полимеризации азо-типа, а также полученного по способу "живого" радикального полимера



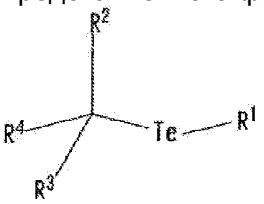
(1)

где R^1 означает C_1-C_8-алкил, арил, замещенный арил или ароматическую гетероциклическую группу, каждый из R^2 и R^3 означает атом водорода или C_1-C_8-алкил и R^4 означает арил, замещенный арил, ароматическую гетероциклическую группу, ацил, оксикарбонил или циано.

Изобретение представляет способ получения "живого" радикального полимера, реализующий точное регулирование молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений в мягких условиях и за короткий период времени. "Живые" радикальные

полимеры, полученные способом полимеризации по изобретению, позволяют легко превращать концевые группы в другие функциональные группы, полезны для получения макромономеров и пригодны в качестве улучшающих совместимость агентов и в качестве материалов для блок-сополимеров.

"Живой" радикальный полимер по настоящему изобретению получают путем полимеризации винилового мономера с использованием теллурорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора полимеризации азо-типа



(1)

где R^1 означает C_1-C_8-алкил, арил, замещенный арил или ароматическую гетероциклическую группу, каждый из R^2 и R^3 означает атом водорода или C_1-C_8-алкил и R^4 означает арил, замещенный арил, ароматическую гетероциклическую группу, ацил, оксикарбонил или циано.

Теллурорганическое соединение, применимое по настоящему изобретению, является соединением, представленным формулой (1).

Примерами групп, обозначенных R^1, служат следующие.

Примерами приемлемых C_1-C_8-алкильных групп являются линейные, разветвленные или циклические алкильные группы с 1-8 атомами углерода, такие как метил, этил, н-пропил, изопропил, циклопропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, циклобутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил и н-октил. Предпочтительными алкильными группами являются линейные или разветвленные алкильные группы с 1-4 атомами углерода. Более предпочтительными являются метил, этил или н-бутил.

Примеры приемлемых групп включают арильные группы, такие как фенил и нафтил, замещенные арильные группы, такие как имеющий заместитель фенил и имеющий заместитель нафтил, и ароматические гетероциклические группы, такие как пиридил, пиррол, фурил и тиенил. Примерами заместителей арильных групп, имеющих заместитель, являются атом галогена, гидроксил, алкоксил, амино, нитро, циано, карбонилсодержащие группы, обозначенные $-COR^5$ (R^5 = C_1-C_8-алкил, арил, C_1-C_8-алкоксил или арилокси), сульфонил, трифторметил и т.д. Предпочтительными арильными группами являются фенил и трифторметил-замещенный фенил. Предпочтительно такие замещенные группы имеют один или два заместителя в пара-положении или орто-положении.

Примерами групп, обозначенных R^2 и R^3, служат следующие.

Примерами приемлемых C_1-C_8-алкильных групп являются те же алкильные группы, представленные R^1 и указанные выше.

Примерами групп, обозначенных R^4, служат следующие.

Примерами приемлемых арильных, замещенных арильных, ароматических гетероциклических групп являются те же группы, что представлены R^1 и указаны выше.

Примерами приемлемых ацильных групп являются формил, ацетил, бензоил и т.д.

Примерами предпочтительных оксикарбонильных групп являются группы, обозначенные $-COOR^6$ (R^6 = H, C_1-C_8-алкил или арил), такие как карбоксил, метоксикарбонил, этоксикарбонил, пропоксикарбонил, н-бутоксикарбонил, втор-бутоксикарбонил, трет-бутоксикарбонил, н-пентоксикарбонил и феноксикарбонил. Метоксикарбонил и этоксикарбонил являются наиболее желательными оксикарбонильными группами.

Примерами предпочтительных групп, обозначенных R^4, являются арил, замещенный арил, оксикарбонил и циано. Арильная группа предпочтительно представляет собой фенил. Примерами предпочтительных замещенных арильных групп являются фенил, замещенный атомом галогена, и фенил, замещенный трифторметилом. Когда заместителем является галоген, фенил замещен предпочтительно одним-пятью атомами галогенов. В случае

алкоксила или трифторметила предпочтительно присутствуют один или два заместителя. Когда имеется один заместитель, группа предпочтительно замещена в пара- или орто-положении. Когда группа имеет два заместителя, предпочтительными являются мета-положения. Примерами предпочтительных оксикарбонильных групп являются метоксикарбонил и этоксикарбонил.

Примерами предпочтительных теллурорганических соединений, представленных формулой (1), являются соединения, в которых R^1 означает C_1-C_4-алкил, каждый из R^2 и R^3 означает атом водорода или C_1-C_4-алкил и R^4 означает арил, замещенный арил или оксикарбонил. Более предпочтительными теллурорганическими соединениями являются соединения, в которых R^1 означает C_1-C_4-алкил, каждый из R^2 и R^3 означает атом водорода или C_1-C_4-алкил и R^4 означает фенил, замещенный фенил, метоксикарбонил или этоксикарбонил.

Примерами теллурорганических соединений, представленных формулой (1), служат следующие.

Такими теллурорганическими соединениями предпочтительно являются
(метилтелланилметил)бензол,
(1-метилтелланилэтил)бензол,
(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-хлор-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-гидрокси-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-метокси-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-амино-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-нитро-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-циано-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-метилкарбонил-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-фенилкарбонил-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-метоксикарбонил-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-феноксикарбонил-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-сульфонил-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-трифторметил-4-(метилтелланилметил)бензол,
1-хлор-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-гидрокси-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-метокси-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-амино-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-нитро-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-циано-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-метилкарбонил-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-фенилкарбонил-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-метоксикарбонил-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-феноксикарбонил-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-сульфонил-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-трифторметил-4-(1-метилтелланилэтил)бензол
[1-(1-метилтелланилэтил)-4-трифторметилбензол],
1-(1-метилтелланилэтил)-3,5-бистрифторметилбензол,
1,2,3,4,5-пентафтор-6-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-хлор-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-гидрокси-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-метокси-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-амино-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-нитро-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-циано-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-метилкарбонил-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-фенилкарбонил-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,

1-метоксикарбонил-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-феноксикарбонил-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-сульфонил-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-трифторметил-4-(2-метилтелланилпропил)бензол,
2-(метилтелланилметил)пиридин,
2-(1-метилтелланилэтил)пиридин,
2-(2-метилтелланилпропил)пиридин,
2-метил-2-метилтелланилпропаналь,
3-метил-3-метилтелланил-2-бутанон,
метил-2-метилтелланилэтанат,
метил-2-метилтелланилпропионат,
метил-2-метилтелланил-2-метилпропионат,
этил-2-метилтелланилэтанат,
этил-2-метилтелланилпропионат,
этил-2-метилтелланил-2-метилпропионат
[этил-2-метил-2-метилтелланилпропионат],
этил-2-(н-бутилтелланил)-2-метилпропионат
[этил-2-метил-2-н-бутилтелланилпропионат],
2-метилтелланилацетонитрил,
2-метилтелланилпропионитрил,
2-метил-2-метилтелланилпропионитрил,
(фенилтелланилметил)бензол,
(1-фенилтелланилэтил)бензол,
(2-фенилтелланилпропил)бензол и т.д.

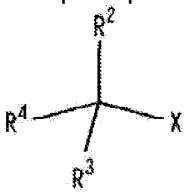
Вышеуказанные соединения также включают все соединения, содержащие этилтелланил, 1-этилтелланил, 2-этилтелланил, бутилтелланил, 1-бутилтелланил или 2-бутилтелланил, как измененную составляющую метилтелланила, 1-метилтелланил или 2-метилтелланил. Предпочтительными являются

(метилтелланилметил)бензол,
(1-метилтелланилэтил)бензол,
(2-метилтелланилпропил)бензол,
1-хлор-4-(1-метилтелланилэтил)бензол,
1-трифторметил-4-(1-метилтелланилэтил)бензол
[1-(1-метилтелланилэтил)-4-трифторметилбензол],
метил-2-метилтелланил-2-метилпропионат,
этил-2-метилтелланил-2-метилпропионат
[этил-2-метил-2-метилтелланилпропионат],
этил-2-(н-бутилтелланил)-2-метилпропионат
[этил-2-метил-2-н-бутилтелланилпропионат],
1-(1-метилтелланилэтил)-3,5-бистрифторметилбензол,
1,2,3,4,5-пентафтор-6-(1-метилтелланилэтил)бензол,
2-метилтелланилпропионитрил,
2-метил-2-метилтелланилпропионитрил,
(этилтелланилметил)бензол,
(1-этилтелланилэтил)бензол,
(2-этилтелланилпропил)бензол,
метил-2-этилтелланил-2-метилпропионат,
этил-2-этилтелланил-2-метилпропионат,
2-этилтелланилпропионитрил,
2-метил-2-этилтелланилпропионитрил,
(н-бутилтелланилметил)бензол,
(1-н-бутилтелланилэтил)бензол,
(2-н-бутилтелланилпропил)бензол,

метил-2-н-бутилтелланил-2-метилпропионат,
этил-2-н-бутилтелланил-2-метилпропионат,
2-н-бутилтелланилпропионитрил,
2-метил-2-н-бутилтелланилпропионитрил.

Теллурорганическое соединение, представленное формулой (1), может быть получено при взаимодействии соединения формулы (2), соединения формулы (3) и металлического теллура.

Примерами соединений, представленных формулой (2), являются следующие:



(2)

где R^2, R^3 и R^4 принимают вышеуказанные значения и X означает атом галогена.

Примеры групп, обозначенных R^2, R^3 и R^4, соответствуют приведенным выше.

Примерами групп, обозначенных X, может являться атом галогена, такой как фтор, хлор, бром или иод. Предпочтительными являются хлор и бром.

Примерами приемлемых соединений являются бензилхлорид, бензилбромид, 1-хлор-1-фенилэтан, 1-бром-1-фенилэтан, 2-хлор-2-фенилпропан, 2-бром-2-фенилпропан, п-хлорбензилхлорид, п-гидроксибензилхлорид, п-метоксибензилхлорид, п-аминобензилхлорид, п-нитробензилхлорид, п-цианобензилхлорид, п-метилкарбонилбензилхлорид, фенилкарбонилбензилхлорид, п-метоксикарбонилбензилхлорид, п-феноксикарбонилбензилхлорид, п-сульфонилбензилхлорид, п-трифторметилбензилхлорид, 1-хлор-1-(п-хлорфенил)этан, 1-бром-1-(п-хлорфенил)этан, 1-хлор-1-(п-гидроксифенил)этан, 1-бром-1-(п-гидроксифенил)этан, 1-хлор-1-(п-метоксифенил)этан, 1-бром-1-(п-метоксифенил)этан, 1-хлор-1-(п-аминофенил)этан, 1-бром-1-(п-аминофенил)этан, 1-хлор-1-(п-нитрофенил)этан, 1-бром-1-(п-нитрофенил)этан, 1-хлор-1-(п-цианофенил)этан, 1-бром-1-(п-цианофенил)этан, 1-хлор-1-(п-метилкарбонилфенил)этан, 1-бром-1-(п-метилкарбонилфенил)этан, 1-хлор-1-(п-фенилкарбонилфенил)этан, 1-бром-1-(п-фенилкарбонилфенил)этан, 1-хлор-1-(п-метоксикарбонилфенил)этан, 1-бром-1-(п-метоксикарбонилфенил)этан, 1-хлор-1-(п-феноксикарбонилфенил)этан, 1-бром-1-(п-феноксикарбонилфенил)этан, 1-хлор-1-(п-сульфонилфенил)этан, 1-бром-1-(п-сульфонилфенил)этан, 1-хлор-1-(п-трифторметилфенил)этан, 1-бром-1-(п-трифторметилфенил)этан, 2-хлор-2-(п-хлорфенил)пропан, 2-бром-2-(п-хлорфенил)пропан, 2-хлор-2-(п-гидроксифенил)пропан, 2-бром-2-(п-гидроксифенил)пропан, 2-хлор-2-(п-метоксифенил)пропан, 2-бром-2-(п-метоксифенил)пропан, 2-хлор-2-(п-аминофенил)пропан, 2-бром-2-(п-аминофенил)пропан, 2-хлор-2-(п-нитрофенил)пропан, 2-бром-2-(п-нитрофенил)пропан, 2-хлор-2-(п-цианофенил)пропан, 2-бром-2-(п-цианофенил)пропан, 2-хлор-2-(п-метилкарбонилфенил)пропан, 2-бром-2-(п-метилкарбонилфенил)пропан, 2-хлор-2-(п-фенилкарбонилфенил)пропан, 2-бром-2-(п-фенилкарбонилфенил)пропан, 2-хлор-2-(п-метоксикарбонилфенил)пропан, 2-бром-2-(п-метоксикарбонилфенил)пропан, 2-хлор-1-(п-феноксикарбонилфенил)пропан, 2-бром-2-(п-феноксикарбонилфенил)пропан, 2-хлор-2-(п-сульфонилфенил)пропан, 2-бром-2-(п-сульфонилфенил)пропан, 2-хлор-2-(п-трифторметилфенил)пропан, 2-бром-2-(п-трифторметилфенил)пропан, 2-(хлорметил)пиридин, 2-(бромметил)пиридин, 2-(1-хлорэтил)пиридин, 2-(1-бромэтил)пиридин, 2-(2-хлорпропил)пиридин, 2-(2-бромпропил)пиридин, метил-2-хлорэтаноат, метил-2-бромэтаноат, метил-2-хлорпропионат, метил-2-бромэтаноат, метил-2-хлор-2-метилпропионат, метил-2-бром-2-метилпропионат, этил-2-хлорэтаноат, этил-2-бромэтаноат, этил-2-хлорпропионат, этил-2-бромэтаноат, этил-2-хлор-2-этилпропионат, этил-2-бром-2-этилпропионат, 2-хлорацетонитрил, 2-бромацетонитрил, 2-хлорпропионитрил, 2-бромпропионитрил, 2-хлор-2-метилпропионитрил, 2-бром-2-метилпропионитрил, (1-бромэтил)бензол, этил-2-бромизобутилат, 1-(1-бромэтил)-4-

хлорбензол, 1-(1-бромэтил)-4-трифторметилбензол, 1-(1-бромэтил)-3,5-бистрифторметилбензол, 1,2,3,4,5-пентафтор-6-(1-бромэтил)бензол, 1-(1-бромэтил)-4-метоксибензол, этил-2-бромизобутилат и т.д.

Примерами соединений, представленных формулой (3), являются следующие:

M(R')m (3),

где R^1 принимает вышеуказанные значения, M означает щелочной металл, щелочно-земельный металл или атом меди и m равно 1, когда M означает щелочной металл, m равно 2, когда M означает щелочно-земельный металл, либо m равно 1 или 2, когда M означает атом меди.

Примеры групп, обозначенных R^1, соответствуют приведенным выше.

Примерами металлов, обозначенных M, являются литий, натрий, калий и тому подобные щелочные металлы, магний, кальций и тому подобные щелочно-земельные металлы и медь. Желательным является литий.

В случае, когда M означает магний, соединение (3) может представлять собой либо $Mg(R^1)_2$, либо соединение, обозначаемое MgX (X означает атом галогена), представляющее собой реактив Гриньяра. Предпочтительными являются хлор и бром.

Примерами приемлемых соединений являются метиллитий, этиллитий, н-бутиллитий, фениллитий, п-хлорфениллитий, п-метоксифениллитий, п-нитрофениллитий и т.д. Метиллитий, этиллитий, н-бутиллитий и фениллитий являются предпочтительными.

Далее приведено подробное описание способа получения соединения.

Металлический теллур суспендируют в растворителе. Примерами пригодных растворителей являются диметилформамид (ДМФА), тетрагидрофуран (ТГФ) и тому подобные полярные растворители, толуол, ксилол и тому подобные ароматические растворители, гексан и тому подобные алифатические углеводороды, простые диалкиловые эфиры и тому подобные простые эфиры и т.д. Предпочтительным является ТГФ. Количество используемого растворителя, которое следует соответственно подбирать, составляет от 1 до 100 мл, предпочтительно от 5 до 10 мл, на грамм металлического теллура.

Соединение (3) медленно добавляют по каплям к суспензии с последующим перемешиванием. Реакционное время изменяется в зависимости от реакционной температуры и давления и составляет обычно от 5 мин до 24 ч, преимущественно от 10 мин до 2 ч. Реакционная температура составляет от -20°C до 80°C, преимущественно от 0°C до 40°C, более предпочтительно температура равна комнатной. Обычно взаимодействие осуществляют при атмосферном давлении, но можно использовать повышенное давление или вакуум.

Затем к реакционной смеси добавляют соединение (2) с последующим перемешиванием. Реакционное время изменяется в зависимости от реакционной температуры и давления и составляет обычно от 5 мин до 24 ч, преимущественно от 10 мин до 2 ч. Реакционная температура составляет от -20°C до 80°C, преимущественно от 15°C до 40°C, более предпочтительно температура равна комнатной. Обычно взаимодействие осуществляют при атмосферном давлении, но можно использовать повышенное давление или вакуум.

Соотношения соединения (2) и соединения (3) по отношению к металлическому теллуру составляют от 0,5 до 1,5 молей соединения (2) и от 0,5 до 1,5 молей соединения (3), предпочтительно от 0,8 до 1,2 молей соединения (2) и от 0,8 до 1,2 молей соединения (3), на моль металлического теллура.

После завершения взаимодействия растворитель концентрируют и требуемое соединение выделяют и очищают. Хотя способ очистки может быть соответственно подобран в зависимости от соединения, обычно предпочтительны вакуумная перегонка или перекристаллизация.

Виниловый мономер, предназначенный для применения по настоящему изобретению, специально не ограничен, кроме того, что мономер должен быть пригоден для радикальной полимеризации. Примерами приемлемых виниловых мономеров являются

метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, 2-гидроксиэтиловый эфир (мет)акриловой кислоты [2-гидроксиэтил(мет)акрилат] и тому подобные эфиры (мет)акриловой кислоты, циклогексил(мет)акрилат, метилциклогексил(мет)акрилат, изоборнил(мет)акрилат, циклододецил(мет)акрилат и тому подобные циклоалкилсодержащие ненасыщенные мономеры, (мет)акриловая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, цитраконовая кислота, кротоновая кислота, ангидрид малеиновой кислоты и тому подобные карбоксилсодержащие ненасыщенные мономеры, N,N-диметиламинопропил(мет)акриламид, N,N-диметиламиноэтил(мет)акриламид, 2-(диметиламино)этил(мет)акрилат, N,N-диметиламинопропил(мет)акрилат и тому подобные ненасыщенные мономеры, содержащие третичный амин, N-2-гидрокси-3-акрилоилоксипропил-N,N,N-триметиламмонийхлорид, N-метакрилоиламиноэтил-N,N,N-диметилбензиламмонийхлорид и тому подобные ненасыщенные мономеры, содержащие четвертичное аммониевое основание, глицидил(мет)акрилат и тому подобные эпокси-содержащие ненасыщенные мономеры, стирол, α-метилстирол, 4-метилстирол, 2-метилстирол, 3-метилстирол, 4-метоксистирол, п-трет-бутилстирол, п-н-бутилстирол, п-трет-бутоксистирол, 2-гидроксиметилстирол, 2-хлорстирол, 4-хлорстирол, 2,4-дихлорстирол, 1-винилнафталин, дивинилбензол, п-стиролсульфоновая кислота или соль указанной кислоты со щелочным металлом (натриевая соль или калиевая соль и т.д.) и тому подобные ароматические ненасыщенные мономеры (мономер стирольного типа), 2-винилтиофен, N-метил-2-винилпиррол, 1-винил-2-пирролидон, 2-винилпиридин, 4-винилпиридин и тому подобные ненасыщенные мономеры, содержащие гетероциклическое кольцо, N-винилформальдегид, N-винилацетамид и тому подобные виниламиды, 1-гексан, 1-октен, 1-децен и тому подобные α-олефины, бутадиен, изопрен, 4-метил-1,4-гексадиен, 7-метил-1,6-октадиен и тому подобные диены, метилвинилкетон, этилвинилкетон и тому подобные ненасыщенные мономеры, содержащие карбонильную группу, винилацетат, винилбензоат, гидроксиэтил(мет)акрилат, (мет)акрилонитрил, (мет)акриламид, N-метил(мет)акриламид, N-изопропил(мет)акриламид, N,N-диметил(мет)акриламид и тому подобные мономеры (мет)акриламидного типа, винилхлорид, винилиденхлорид и т.д.

Из числа вышеуказанных виниловых мономеров предпочтительными являются сложноэфирные мономеры (мет)акриловой кислоты, ненасыщенные мономеры, содержащие третичный амин, ароматические ненасыщенные мономеры (мономеры стирольного типа), ненасыщенные мономеры, содержащие карбоксильную группу, ненасыщенные мономеры, содержащие карбонильную группу, акриламид, (мет)акриламид и N,N-диметилакриламид. Особенно предпочтительными являются сложноэфирные мономеры (мет)акриловой кислоты, ароматические ненасыщенные мономеры (мономеры стирольного типа), ненасыщенные мономеры, содержащие карбоксильную группу, ненасыщенные мономеры, содержащие карбонильную группу, (мет)акрилонитрил, мономеры (мет)акриламидного типа.

Примерами предпочтительных сложноэфирных мономеров (мет)акриловой кислоты являются метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат и 2-гидроксиэтиловый эфир (мет)акриловой кислоты [2-гидроксиэтил(мет)акрилат]. Особенно предпочтительными являются метил(мет)акрилат и бутил(мет)акрилат. Наряду с этим предпочтительными являются метилметакрилат, этилметакрилат, пропилметакрилат, бутилметакрилат и 2-гидроксиэтиловый эфир метакриловой кислоты [2-гидроксиэтилметакрилат].

Примерами предпочтительных ненасыщенных мономеров, содержащих третичный амин, являются N,N-диметиламиноэтил(мет)акриламид и 2-(диметиламино)этил(мет)акрилат.

Примерами предпочтительных мономеров стирольного типа являются стирол, α-метилстирол, о-метилстирол, п-метилстирол, п-метоксистирол, п-трет-бутилстирол, п-н-бутилстирол, п-трет-бутоксистирол, п-хлорстирол и п-стиролсульфоновая кислота или соль указанной кислоты со щелочным металлом (натриевая соль или калиевая соль и т.д.). Более предпочтительными являются стирол, п-

метоксистирол и п-хлорстирол.

Примером предпочтительного ненасыщенного мономера, содержащего карбоксильную группу, является (мет)акриловая кислота. Примерами предпочтительных мономеров (мет)акриламидного типа являются диметилакриламид и N-изопропилакриламид. Предпочтительным диеновым мономером является изопрен.

Примеры предпочтительных ненасыщенных мономеров, содержащих гетероциклическое кольцо, являются 1-винил-2-пирролидон, 2-винилпиридин и 4-винилпиридин.

Термин "(мет)акриловая кислота" подразумевает в собирательном значении "акриловая кислота" и "метакриловая кислота".

Инициатор полимеризации азо-типа, используемый по настоящему изобретению, не имеет особых ограничений, если только он приемлем для радикальной полимеризации. Примерами указанного инициатора являются 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN), 2,2'-азобис-2-метилбутиронитрил (AMBN), 2,2'-азобис-2,4-диметилвалеронитрил (ADVN), 1,1'-азобис-1-циклогексанкарбонитрил (ACHN), диметил-2,2'-азобисизобутират (MAIB), 4,4'-азобис-4-циановалериановая кислота (ACVA), 1,1'-азобис-(1-ацетокси-1-фенилэтан), 2,2'-азобис-(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил), 2,2'-азобис(2,4,4-триметилпентан) и 2-циано-2-пропилазоформамид.

Конкретно заявленный "живой" радикальный полимер по настоящему изобретению получают описанным ниже способом.

Виниловый мономер, теллурорганическое соединение, представленное формулой (1), и инициатор полимеризации азо-типа смешивают вместе в контейнере, воздух внутри которого заменен на инертный газ. На данном этапе теллурорганическое соединение, представленное формулой (1), и инициатор полимеризации азо-типа могут быть смешаны вместе путем перемешивания, в качестве первой стадии, с последующей второй стадией добавления к смеси винилового мономера. Примерами инертного газа, пригодного на этом этапе, являются азот, аргон, гелий и т.д., из числа которых предпочтительными являются аргон и азот. Азот является особенно предпочтительным.

Хотя виниловый мономер и теллурорганическое соединение, представленное формулой (1), используют в количествах, которые соответственно подбирают в зависимости от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения получаемого "живого" радикального полимера, обычно используют от 5 до 10000 молей, предпочтительно от 50 до 5000 молей, винилового мономера на моль теллурорганического соединения, представленного формулой (1).

Теллурорганическое соединение, представленное формулой (1), и инициатор полимеризации азо-типа используют обычно в соотношениях от 0,1 до 100 молей, предпочтительно, от 0,5 до 100 молей, более предпочтительно, от 1 до 10 молей, особенно предпочтительно, от 1 до 5 молей инициатора полимеризации азо-типа на моль теллурорганического соединения формулы (1).

Реакцию полимеризации, как правило, осуществляют при отсутствии растворителя, хотя может быть использован органический растворитель, обычно применяемый для радикальной полимеризации. Примерами подходящего растворителя являются бензол, толуол, N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрагидрофуран (ТГФ), этилацетат, трифторметилбензол и т.д. Также приемлемы водные растворители, в число которых входят, например, вода, метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол, этилцеллозольв, бутилцеллозольв, 1-метокси-2-пропанол и т.д. Количество используемого растворителя регулируют подходящим образом. Например, используют от 0,01 до 100 мл, предпочтительно от 0,05 до 10 мл, более предпочтительно от 0,05 до 0,5 мл, растворителя на грамм винилового мономера.

Далее, после этого смесь перемешивают. Реакционную температуру и реакционное время регулируют соответственно в зависимости от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения получаемого "живого" радикального полимера. Смесь обычно перемешивают при 20-150°С в течение периода времени от 1 мин до 50 ч, предпочтительно от 20 до 100°С в течение 0,1-15 ч. Более предпочтительно смесь

перемешивают при 20-80°С в течение 0,1-5 ч. Таким образом, отличительная особенность изобретения состоит в том, что высокий выход и точно заданное PD (молекулярно-массовое распределение) достигаются даже при такой низкой полимеризационной температуре и за такой короткий период времени полимеризации. Обычно взаимодействие осуществляют при атмосферном давлении, но можно использовать повышенное давление или вакуум.

После завершения взаимодействия использованный растворитель и остаточный мономер удаляют в вакууме, получая требуемый полимер, либо требуемый продукт выделяют путем переосаждения, используя растворитель, в котором продукт нерастворим. Реакционная смесь может быть обработана любым способом, при котором не возникает проблем с заданным продуктом.

В способе по изобретению для получения "живого" радикального полимера приемлемы различные виды виниловых мономеров. Например, когда, по меньшей мере, два вида виниловых мономеров подвергают взаимодействию в одно и то же время, может быть получен статистический сополимер. Образующийся статистический сополимер представляет собой полимер, содержащий прореагировавшие мономеры в исходном соотношении (мольное соотношение) независимо от видов мономеров. Когда статистический сополимер получают при осуществлении взаимодействия винилового мономера А и винилового мономера В, в одно и то же время, сополимер имеет, по существу, то же соотношение мономеров (мольное соотношение). Далее, когда два вида виниловых мономеров подвергают взаимодействию последовательно, может быть получен блок-сополимер. В блок-сополимере представлен тот же порядок мономеров, независимо от вида мономеров. Если виниловый мономер А и виниловый мономер В подвергают взаимодействию последовательно, с получением блок-сополимера, порядок А-В или В-А полученного полимера согласуется с порядком следования реагировавших мономеров.

Инициатор "живой" радикальной полимеризации по настоящему изобретению предназначен для строгого регулирования молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений в очень мягких условиях. В частности, рассматриваемая реакция полимеризации протекает за укороченное реакционное время по сравнению с общепринятой реакцией полимеризации с "живыми" радикалами.

"Живой" радикальный полимер, получаемый по изобретению, имеет регулируемую молекулярную массу, зависящую от реакционного времени и количества теллурорганического соединения, и среднечисленная молекулярная масса может составлять от 500 до 1000000. Изобретение в особенности удобно для получения "живых" радикальных полимеров со среднечисленной молекулярной массой от 1000 до 50000.

"Живой" радикальный полимер, получаемый по изобретению, имеет регулируемое молекулярно-массовое распределение (PD=Mw/Mn) в пределах от 1,02 до 1,50. Молекулярно-массовое распределение можно регулировать до получения более узкого интервала от 1,02 до 1,30, еще более узкого интервала от 1,02 до 1,20 и совсем узкого интервала от 1,02 до 1,10.

Установлено, что "живой" радикальный полимер по настоящему изобретению имеет концевую группу, представляющую собой алкил, арил, замещенный арил, ароматическую гетероциклическую группу, ацил, оксикарбонил или циано, образованную из теллурорганического соединения, и растущий конец представляет собой высокореакционно-способный теллур. Следовательно, теллурорганическое соединение, используемое для радикальной полимеризации, облегчает превращение концевой группы в другую функциональную группу по сравнению со случаем "живого" радикального полимера, получаемого общепринятой "живой" радикальной полимеризацией. "Живой" радикальный полимер, полученный по настоящему изобретению, применим, кроме того, в качестве инициатора "живой" макрорадикальной полимеризации (макроинициатор).

Диблок-сополимеры А-В, такие как метилметакрилат-стирол, и диблок-сополимеры В-А, такие как стирол-метилметакрилат, могут быть получены использованием макроинициатора "живой" радикальной полимеризации по изобретению. Также возможны триблок-

сополимеры A-B-A, такие как метилметакрилат-стирол-метилметакрилат, и триблок-сополимеры A-B-C, такие как метилметакрилат-стирол-бутилакрилат. Это можно отнести за счет того, что виниловые мономеры разнообразных несхожих типов регулируются теллурорганическим соединением и инициатором полимеризации азо-типа по изобретению, а также за счет того, что высокореакционно-способный теллур присутствует на растущем конце "живого" радикального полимера, получаемого с применением инициатора "живой" радикальной полимеризации.

Описанные далее более подробно блок-сополимеры получают приведенным ниже способом.

Для получения диблок-сополимеров A-B, таких как сополимер метилметакрилат-стирол, метилметакрилат, инициатор "живой" радикальной полимеризации, представленный формулой (1), и инициатор полимеризации азо-типа сначала смешивают вместе, как описано в указанном выше способе получения "живого" радикального полимера, для получения поли(метилметакрилат)а, а впоследствии смешивают стирол с полимером для получения сополимера метилметакрилат-стирол.

Триблок-сополимеры A-B-A и триблок-сополимеры A-B-C могут быть получены, например, путем получения диблок-сополимера A-B вышеуказанным способом и последующим смешиванием винилового мономера (A) или винилового мономера (C) с сополимером для получения триблок-сополимера A-B-A или A-B-C.

При получении диблок-сополимера по изобретению теллурорганическое соединение формулы (1) и инициатор полимеризации азо-типа могут быть использованы, когда гомополимер получают из первого мономера и/или когда впоследствии получают диблок-сополимер.

Далее, при получении триблок-сополимера по изобретению теллурорганическое соединение формулы (1) и инициатор полимеризации азо-типа могут быть использованы, по меньшей мере, один раз, когда гомополимер получают из первого мономера, или когда впоследствии получают диблок-сополимер, или когда впоследствии получают триблок-сополимер.

Получение каждого блока может непосредственно сопровождаться последующим взаимодействием с образованием следующего блока, либо последующее взаимодействие с образованием следующего блока может быть инициировано после очистки продукта, образующегося после завершения первого взаимодействия. Блок-сополимер может быть выделен общепринятым способом.

НАИЛУЧШИЙ СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Ниже настоящее изобретение описано подробно с помощью примеров, которые никоим образом его не ограничивают. В примерах и примерах сравнения характеристики установлены следующими способами:

(1) Идентификация теллурорганических соединений и "живых" радикальных полимеров

Теллурорганические соединения идентифицируют на основании результатов анализов методами ^{1}H-ЯМР, ^{13}C-ЯМР, ИК и МС. Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение "живых" радикальных полимеров устанавливают, используя ГПХ (гель-проникающую хроматографию). Используют следующее оборудование:

^{1}H-ЯМР: Varian Gemini 2000 (300 МГц для ^{1}H), JEOL JNM-A400 (400 МГц для ^{1}H);

^{13}C-ЯМР: Varian Gemini 2000, JEOL JNM-A400;

ИК: Shimadzu FTIR-8200 (см$^{-1}$);

МС(МСВР): JEOL JMS-300;

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение: жидкостная хроматография на Shimadzu LC-10 [колонка: Shodex K-804L + K-805L, стандарт полистирола: TOSOH TSK Standard, стандарт поли(метилметакрилат)а: Shodex Standard M-75]

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение требуемого полимера в примерах 20 и 21 устанавливают, используя последующую жидкостную хроматографию.

Tosoh Corporation, HLC-8220GPC [колонка: TSK-GEL α-6000 + TSK-GEL α-4000 + TSK-

GEL α-2500, стандарт полиэтиленоксида: TSK Standard POLY(ETHYLENE OXIDE)]

Препаративный пример 1

Получение (1-метилтелланилэтил)бензола

Металлический теллур в количестве 6,38 г (50 ммоль) [производство Aldrich, торговое название: Tellurium (~40 меш)] суспендируют в 50 мл ТГФ и к суспензии медленно добавляют по каплям при комнатной температуре (за 10 мин) 52,9 мл (1,04 М раствор в диэтиловом эфире, 55 ммоль) метиллития (производство Kanto Chemical Co., Ltd., раствор в диэтиловом эфире). Реакционную смесь перемешивают до полного исчезновения металлического теллура (в течение 20 мин). К реакционной смеси добавляют 11,0 г (60 ммоль) (1-бромэтил)бензола при комнатной температуре с последующим перемешиванием в течение 2 ч. После завершения взаимодействия растворитель концентрируют в вакууме, последующая перегонка в вакууме дает 8,66 г желтого масла (выход 70%).

Анализ с помощью ИК, МСВР, ^{1}H-ЯМР и ^{13}C-ЯМР доказывает, что продукт представляет собой (1-метилтелланилэтил)бензол.

ИК (не разбавлен., $см^{-1}$) 1599, 1493, 1451, 1375, 1219, 1140, 830, 760, 696, 577; МСВР (EI) m/z: вычисл. для $C_9H_{12}Te$ $(M)^+$ 250,0001; найдено 250,0001; ^{1}H-ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) 1,78 (с, 3H, $TeCH_3$), 1,90 (д, J=7,2 Гц, 3H), 4,57 (кв, J=7,2 Гц, 1H, CHTe), 7,08-7,32 (м, 5H); ^{13}C-ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) 18,94, 18,30, 23,89, 126,17, 126,80, 128,30, 145,79.

Препаративный пример 2

Получение этил-2-метил-2-метилтелланилпропионата

Применяют методику препаративного примера 1, за тем исключением, что используют 10,7 г (55 ммоль) этил-2-бромизобутирата вместо (1-бромэтил)бензола, что приводит к получению 6,53 г (выход 51%) желтого масла.

Анализ с помощью ИК, МСВР, ^{1}H-ЯМР и ^{13}C-ЯМР доказывает, что продукт представляет собой этил-2-метил-2-метилтелланилпропионат.

ИК (не разбавлен., $см^{-1}$) 1700, 1466, 1385, 1269, 1146, 1111, 1028; МСВР (EI) m/z: вычисл. для $C_7H_{14}O_2Te$ $(M)^+$ 260,0056; найдено 260,0053; ^{1}H-ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) 1,27 (т, J=6,9 Гц, 3H), 1,74 (с, 6H), 2,15 (с, 3H, $TeCH_3$), 4,16 (кв, J=7,2 Гц, 2H); ^{13}C-ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) 17,38, 13,89, 23,42, 27,93, 60,80, 176,75.

Препаративный пример 3

Получение 2-метил-2-метилтелланилпропионитрила

Применяют методику препаративного примера 1, за тем исключением, что используют 10,4 г (70 ммоль) 2-бром-2-метилпропионитрила вместо (1-бромэтил)бензола, что приводит к получению 4,10 г (выход 39%) красного масла.

Анализ с помощью ИК, МСВР, ^{1}H-ЯМР и ^{13}C-ЯМР доказывает, что продукт представляет собой 2-метил-2-метилтелланилпропионитрил.

ИК (не разбавлен., $см^{-1}$) 2217, 1713, 1458, 1370, 1225, 1117, 835; МСВР (EI) m/z: вычисл. для C_5H_9NTe $(M)^+$ 212,9797; найдено 212,9799; ^{1}H-ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) 1,91 (с, 6H), 2,38 (с, 3H, $TeCH_3$); ^{13}C-ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) 15,5, 2,2, 30,3, 125,1.

Препаративный пример 4

Получение этил-2-метил-2-н-бутилтелланилпропионата

Применяют методику препаративного примера 1, за тем исключением, что используют 34,4 мл (55 ммоль) н-бутиллития [производство Aldrich, 1,6 М раствор в гексане] вместо метиллития и 10,7 г (55 ммоль) этил-2-бромизобутирата вместо (1-бромэтил)бензола, что приводит к получению 8,98 г (выход 59,5%) желтого масла.

Анализ с помощью ^{1}H-ЯМР доказывает, что продукт представляет собой этил-2-метил-2-н-бутилтелланилпропионат.

^{1}H-ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) 0,93 (т, J=7,5 Гц, 3H), 1,25 (т, J=7,2 Гц, 3H), 1,37 (м, 2H), 1,74 (с, 6H), 1,76 (м, 2H), 2,90 (т, J=7,5 Гц, 2H, CH_2Te), 4,14 (кв, J=7,2 Гц, 2H).

Стандартный пример 1

2-Бром-2-метилпропионитрил, используемый в препаративном примере 3, получают

следующим образом.

Бром медленно добавляют по каплям к раствору изобутиронитрила (200 ммоль) и трибромида фосфора (PBr_3, 200 ммоль) в диэтиловом эфире (Et_2O, 100 мл) в реакционном сосуде, охлаждаемом на ледяной бане. После завершения прикапывания осуществляют взаимодействие смеси при комнатной температуре в течение 14 ч. Полученный раствор выливают в ледяную воду для обработки, экстрагируют диэтиловым эфиром (три раза), сушат сульфатом магния, фильтруют для удаления сульфата магния. Фильтрат концентрируют, удаляя растворитель путем выпаривания. Полученный концентрат очищают перегонкой, получая 17,08 г бесцветной прозрачной жидкости (Ткип. 57°C/43 мм Hg) с выходом 58%.

Пример 1

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с 2-метил-2-метилтелланилпропионитрилом, полученным по препаративному примеру 3 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN)(0,10 ммоль) и стирол (St, 10 ммоль) с последующим перемешиванием. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая полимер.

В табл.1 приведены результаты анализа методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола).

Пример сравнения 1

Полистирол получают тем же способом, что и в примере 1, за исключением того, что не используют инициатор полимеризации азо-типа и взаимодействие осуществляют при 105°C в течение 18 ч. Результаты приведены в табл.1.

Таблица 1

	мономер	реакцион. условия	выход (%)	Mn	PD
Пр.1	St	60°C, 11 ч	94	11300	1,13
Пр.сравн.1	St	105°C, 18 ч	96	9200	1,17

Пример 2 и пример сравнения 2

Полимеризацию осуществляют тем же способом, что в примере 1 и примере сравнения 1, за тем исключением, что используют н-бутилакрилат (nBA) вместо стирола соответственно. Анализ методом ГПХ выполняют в сравнении с молекулярной массой аутентичного образца поли(метилметакрилат)а. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

	мономер	реакцион. условия	выход (%)	Mn	PD
Пр.2	nBA	60°C, 4 ч	99	15900	1,12
Пр.сравн.2	nBA	100°C, 24 ч	89	10300	1,13

Как следует из примеров и примеров сравнения, при использовании инициатора полимеризации азо-типа, как в данном изобретении, "живые" радикальные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (значение PD близко к 1) получены в мягких условиях и за короткий период реакционного времени.

Пример 3

Полимеризацию осуществляют тем же способом, что в примере 1, за тем исключением, что используют (1-метилтелланилэтил)бензол, полученный по препаративному примеру 1, вместо 2-метил-2-метилтелланилпропионитрила. Анализ методом ГПХ проводят в сравнении с молекулярной массой аутентичного образца полистирола. Результаты приведены ниже.

Мономер: Стирол

Реакционные условия: 60°C, 11 ч

Выход: 91%

Mn: 9100

PD: 1,17

Пример 4

Полимеризацию осуществляют тем же способом, что в примере 1, за тем исключением, что используют этил-2-метил-2-метилтелланилпропионат, полученный по препаративному примеру 2, вместо 2-метил-2-метилтелланилпропионитрила. Анализ методом ГПХ проводят в сравнении с молекулярной массой аутентичного образца полистирола. Результаты приведены ниже.

Мономер: Стирол

Реакционные условия: 60°C, 11 ч

Выход: 92%

Mn: 11500

PD: 1,17

Пример 5

Поли(н-бутилакрилат) с Mn=16200 и PD=1,14 получают с выходом 99% тем же способом, что в примере 2, за тем исключением, что взаимодействие осуществляют при 70°C в течение 0,25 ч.

Результаты приведены в табл.1.

Пример 6

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,20 ммоль), помещают 2-циано-2-пропилазоформамид (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., V-30) (0,10 ммоль) и изопрен (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 20 ммоль) с последующим перемешиванием при 100°C в течение 24 ч. После завершения взаимодействия остаточный мономер удаляют при пониженном давлении, что приводит к получению полиизопрена с выходом 79%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 6300 и PD=1,46.

Пример 7

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN) (0,10 ммоль) и 1-винил-2-пирролидон (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 60°C в течение 1 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(1-винил-2-пирролидон) с выходом 99%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 41400 и PD=1,14.

Пример 8

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 4,4'-азобис-4-цианопентановую кислоту (Otsuka Chemical Co., Ltd., ACVA) (0,05 ммоль), 1-винил-2-пирролидон (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) и деаэрированную очищенную воду (1 мл) с последующим перемешиванием при 60°C в течение 1 ч. После завершения взаимодействия воду удаляют при пониженном давлении, и остаток растворяют в 5 мл хлороформа, и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(1-винил-2-пирролидон) с выходом 99%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 33200 и PD=1,03.

Пример 9

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN)(0,10 ммоль) и п-трет-бутоксистирол (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим

перемешиванием при 60°С в течение 13 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого метанола. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(п-трет-бутоксистирол) с выходом 92%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 14300 и PD=1,15.

Пример 10

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN)(0,05 ммоль) и 2-винилпиридин (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 60°С в течение 3 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(2-винилпиридин) с выходом 99%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 32200 и PD=1,18.

Пример 11

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN) (0,05 ммоль) и 4-винилпиридин (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 60°С в течение 2 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(4-винилпиридин) с выходом 94%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 35800 и PD=1,10.

Пример 12

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобис-(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., V-70) (0,10 ммоль) и стирол (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 40°С в течение 23 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого метанола. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая полистирол с выходом 82%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 7400 и PD=1,21.

Пример 13

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобис-(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., V-70) (0,10 ммоль) и н-бутилакрилат (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 40°С в течение 2 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(н-бутилакрилат) с выходом 96%. Анализ методом ГПХ [по отношению к молекулярной массе аутентичного образца поли(метилметакрилат)а] дает Mn 12800 и PD=1,17.

Пример 14

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль),

помещают 2,2'-азобис-(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., V-70) (0,10 ммоль) и метилметакрилат (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 40°С в течение 3 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(метилакрилат) с выходом 82%. Анализ методом ГПХ [по отношению к молекулярной массе аутентичного образца поли(метилметакрилат)а] дает Mn 10900 и PD=1,17.

Пример 15

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., ACVA) (0,10 ммоль), акрилонитрил (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) и N,N-диметилформамид (ДМФА, 1,35 мл) с последующим перемешиванием при 60°С в течение 3 ч. После завершения взаимодействия растворитель и остаточный мономер удаляют при пониженном давлении, используя вакуумный насос, получая полиакрилонитрил с выходом 99%. Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 37800 и PD=1,16.

Пример 16

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN) (0,10 ммоль) и N,N-диметилакриламид (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 60°С в течение 6 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(N,N-диметилакриламид) с выходом 99%. Анализ методом ГПХ [по отношению к молекулярной массе аутентичного образца поли(метилметакрилат)а] дает Mn 17400 и PD=1,18.

Пример 17

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN) (0,10 ммоль), N-изопропилакриламид (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) и ДМФА (1 мл) с последующим перемешиванием при 60°С в течение 6 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(N-изопропилакриламид) с выходом 99%. Анализ методом ГПХ [по отношению к молекулярной массе аутентичного образца поли(метилметакрилат)а] дает Mn 13800 и PD=1,16.

Пример 18

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-метилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 2 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., ACVA) (0,05 ммоль), акриловую кислоту (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 5 ммоль) и тетрагидрофуран (ТГФ, 0,5 мл) с последующим перемешиванием при 60°С в течение 1 ч. После завершения взаимодействия растворитель и остаточный мономер удаляют при пониженном давлении, используя вакуумный насос, что приводит к получению полиакриловой кислоты с выходом 99%.

Анализ молекулярной массы осуществляют после превращения карбоновой кислоты в соответствующий метиловый эфир. А именно, полученный полимер растворяют в ТГФ (7 мл) и добавляют триметилсилилдиазометан (Aldrich Corp., 5,5 ммоль), смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Растворитель удаляют при

пониженном давлении, что приводит к получению поли(метилакрилат)а.

Анализ методом ГПХ [по отношению к молекулярной массе аутентичного образца поли(метилметакрилат)а] дает Mn 7500 и PD=1,35.

Пример 19

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с 2-метил-2-метилтелланилпропионитрилом, полученным по препаративному примеру 3 (0,10 ммоль), помещают 2,2'-азобисизобутиронитрил (Otsuka Chemical Co., Ltd., AIBN) (0,10 ммоль) и 1-винил-2-пирролидон (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 10 ммоль) с последующим перемешиванием при 80°C в течение 0,5 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь растворяют в 5 мл хлороформа и затем раствор выливают в 250 мл перемешиваемого гексана. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая поли(1-винил-2-пирролидон) с выходом 99%.

Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полистирола) дает Mn 18000 и PD=1,19.

Пример 20

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-н-бутилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 4 (0,047 ммоль), помещают AIBN (0,047 ммоль), акриламид (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 43,1 ммоль), деаэрированную очищенную воду (15 мл) и метанол (10 мл) с последующим перемешиванием при 60°C в течение 20 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь выливают в 250 мл метанола. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая полиакриламид с выходом 72%.

Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полиэтиленоксида) дает Mn 65000 и PD=1,21.

Пример 21

В перчаточный бокс, внутри которого воздух замещен на азот, наряду с этил-2-метил-2-н-бутилтелланилпропионатом, полученным по препаративному примеру 4 (0,047 ммоль), помещают AIBN (0,047 ммоль), акриламид (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 86 ммоль), деаэрированную очищенную воду (30 мл) и метанол (21 мл) с последующим перемешиванием при 60°C в течение 20 ч. После завершения взаимодействия реакционную смесь выливают в 500 мл метанола. Образовавшийся полимерный осадок собирают фильтрованием с отсасыванием и сушат, получая полиакриламид с выходом 75%.

Анализ методом ГПХ (по отношению к молекулярной массе аутентичного образца полиэтиленоксгда) дает Mn 102000 и PD=1,27.

Пример 22

Получение 2-(1-метилтелланилэтил) тиофена

К суспензии металлического теллура (1,91 г, 15 ммоль) в 20 мл ТГФ медленно добавляли метиллитий (16,03 мл, 1,04 М раствор в диэтиловом эфире, 16,67 ммоль) в течение 30 мин при 0°C. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре до полного исчезновения металлического теллура. К указанному раствору добавляли хлорид 1-(3-тиенил)этила (1,99 мл, 16,67 ммоль) при 0°C и полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. К указанному раствору добавляли воду и водный слой отделяли в атмосфере азота. Оставшуюся органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NH_4Cl и насыщенным водным раствором NaCl, сушили над $MgSO_4$ и фильтровали в атмосфере азота. Растворитель удаляли при пониженном давлении с последующей перегонкой при пониженном давлении (т.кип. 70-75°C/0,7-0,8 мм Hg) с получением заданного соединения в виде желтого масла. (1,75 г: выход заданного соединения составил 51%).

ИК (неразбавлен.) 2917, 1447, 1414, 1372, 1131, 825, 776, 648

МСВР (EI) m/z: вычисл. для $C_7H_{10}STe$ $(M)^+$, 255,96; найдено 254,96

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) 1,80 (с, 1H), 1,93 (д, J=7,2 Гц, 3H), 4,64 (кв, J=7,2 Гц, 1H), 6,99-6,70 (м, 1H), 7,09-7,10 (м, 1H), 7,25-7,27 (м, 1H)

^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) 12,58, 24,33, 118,76, 125,539, 127,402, 146,625, 230,825.

Пример 23

Получение этил-2-(фенилтелланил)-2-метилпропионата

К суспензии металлического теллура (5,72 г, 45 ммоль) в 50 мл ТГФ медленно добавляли фениллитий (51 мл, 0,98 М раствор в циклогексане и диэтиловом эфире, 50 ммоль) в течение 30 мин при 0°С. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре до полного исчезновения металлического теллура. К указанному раствору добавляли этил-2-бромизобутират (7,44 мл, 50 ммоль) при 0°С и полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1,5 ч. К указанному раствору добавляли воду и водный слой отделяли в атмосфере азота. Оставшуюся органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NH_4Cl и насыщенным водным раствором NaCl, сушили над $MgSO_4$ и фильтровали в атмосфере азота. Растворитель удаляли при пониженном давлении с последующей перегонкой при пониженном давлении (т.кип. 91°С/0,2 мм Hg) с получением смеси 98:2 заданного соединения и дифенил дителлурида (7,34 г: выход заданного соединения составил 51%). Указанную смесь дополнительно очищали препаративной ГПХ в атмосфере азота с последующей перегонкой в вакууме (т.кип. 71-73°С/0,2 мм Hg) с получением чистого образца в виде желтого масла.

ИК (неразбавлен.) 2979, 1714, 1265, 1146, 1106, 1018, 735, 692

МСВР (EI) m/z: вычисл. для $C_{12}H_{16}O_2Te$ $(M)^+$, 320,0195; найдено 322,0225

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) 1,18 (т, J=3,6 Гц, 3H), 1,73 (с, 6H), 4,07 (кв, J=5,3 Гц, 2H), 7,26-7,30 (м, 2H), 7,39-7,43 (м, 1H), 7,87-7,90 (м, 2H)

^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) 13,57, 28,14, 29,51, 60,40, 113,21, 128,63, 128,70, 141,60, 176,04.

Пример 24

Получение этил-2-метил(п-метоксифенилтелланил)пропионата

Трет-бутиллитий (64,50 мл, 1,55 М раствор в н-пентане, 100 ммоль) добавляли по каплям к перемешиваемому раствору 4-броманизола (6,26 мл, 50 ммоль) в ТГФ (200 мл) при -78°С в атмосфере азота. Через 1 ч охлаждающую баню убирали и смесь оставляли нагреваться до комнатной температуры в течение 30 мин. К указанному раствору добавляли металлический теллур (5,72 г, 45 ммоль) в виде единой порции. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре до полного исчезновения металлического теллура. К указанному раствору добавляли этил-2-бромизобутират (7,44 мл, 50 ммоль) при 0°С и полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. К указанному раствору добавляли воду и водный слой отделяли в атмосфере азота. Оставшуюся срганическую фазу промывали насыщенным водным раствором NH_4Cl и насыщенным водным раствором NaCl, сушили над $MgSO_4$ и фильтровали в атмосфере азота. Растворитель удаляли при пониженном давлении с получением смеси 70:30 заданного соединения и ди-п-метоксифенилдителлурида (13,60 г: выход заданного соединения составил 78%).

ИК (неразбавлен.) 2956, 1711, 1585, 1487, 1246, 1146, 1028, 823

МСВР (EI) m/z: вычисл. для $C_{12}H_{18}O_3Te$ $(M)^+$, 352,03; найдено 350,0287

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) 1,23 (т, J=3,56 Гц, 3H), 1,69 (с, 6H), 3,82 (с, 3H), 4,08 (кв, J=3,6 Гц, 2H), 7,26-7,30 (м, 2H), 6,75-6,78 (м, 2H), 7,76-7,79 (м, 2H).

Пример 25

Получение этил-2-метил-2-(п-трифторметилфенилтелланил)-пропионата

Трет-бутиллитий (64,50 мл, 1,55 М раствор в н-пентане, 100 ммоль) добавляли по каплям к перемешиваемому раствору 4-бромбензотрифторида (7,60 мл, 50 ммоль) в ТГФ (200 мл) при -78°С в атмосфере азота. Через 1 ч охлаждающую баню убирали и смесь оставляли нагреваться до комнатной температуры в течение 30 мин. К указанному раствору добавляли металлический теллур (5,72 г, 45 ммоль) в виде единой порции.

Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре до полного исчезновения металлического теллура. К указанному раствору добавляли этил-2-бромизобутират (7,44 мл, 50 ммоль) при 0°С и полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. К указанному раствору добавляли воду и водный слой отделяли в атмосфере азота. Оставшуюся органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NH_4Cl и насыщенным водным раствором NaCl, сушили над $MgSO_4$ и фильтровали в атмосфере азота. Растворитель удаляли при пониженном давлении с последующей перегонкой при пониженном давлении (т.кип. 92-98°С/0,5 мм Hg) с получением смеси 90:10 заданного соединения и примеси (9,71 г: выход заданного соединения составил 56%). Указанную смесь дополнительно очищали перегонкой при пониженном давлении (т.кип. 78-82°С/ 0,5-0,7 мм Hg) с получением чистого образца в виде желтого масла.

ИК (неразбавлен.) 2982, 1714, 1392, 1325, 1268, 1129, 829, 681

МСВР (EI) m/z: вычисл. для $C_{13}H_{18}O_3Te$ $(M)^+$, 390,01; найдено 388,0089

^{1}Н ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) 1,18 (т, J=3,6 Гц, 3Н), 1,75 (с, 6Н), 4,09 (кв, J=3,6 Гц, 2Н), 7,50-7,53 (м, 2Н), 7,99-8,01 (м, 2Н).

Пример 26

Получение этил-2-метил-2-(2-фузилтелланил)пропионата

н-Бутиллитий (36,8 мл, 1,51 М раствор в гексанах, 55,6 ммоль) добавляли по каплям к перемешиваемому раствору фурана (4,4 мл, 60,9 ммоль) в ТГФ (100 мл) при -15°С в атмосфере азота. После 30 мин перемешивания при -15°С с последующими 1,5 ч при 0°С к указанному раствору добавляли металлический теллур (6,04 г, 47,61 ммоль) в виде единой порции. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре до полного исчезновения металлического теллура. К указанному раствору добавляли этил-2-бромизобутират (8,04 мл, 52,90 ммоль) при 0°С и полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1,5 ч. К указанному раствору добавляли воду и водный слой отделяли в атмосфере азота. Оставшуюся органическую фазу промывали насыщенным водным раствором NH_4Cl и насыщенным водным раствором NaCl, сушили над $MgSO_4$ и фильтровали в атмосфере азота. Растворитель удаляли при пониженном давлении с последующей перегонкой при пониженном давлении (т.кип. 102-103°С/1,0-1,1 мм Hg) с получением смеси 98:2 заданного соединения и дителлурида (2,62 г: выход заданного соединения составил 17%).

ИК (неразбавлен.) 2980, 1715, 1462, 1267, 1148, 1107, 999, 746

МСВР (EI) m/z: вычисл. для $C_{10}H_{14}O_3Te$ $(M)^+$, 309,9998; найдено 312,0016

^{1}Н ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) 1,22 (т, J=3,5 Гц, 3Н), 1,74 (с, 6Н), 4,12 (кв, J=5,4 Гц, 2Н), 6,39-6,41 (м, 1Н), 6,89-6,90 (м, 1Н), 7,62-7,63 (м, 1Н)

^{13}С ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) 13,81, 28,46, 33,64, 61,06, 112,03, 123,50, 128,72, 149,31, 176,09.

Пример 27

Стирол (1,04 г, 10 ммоль), 2,2'-аза-бис-изобутиронитрил (0,10 ммоль) и 16,4 мг (0,10 ммоль) 2-(1-метилтелланилэтил)тиофена, полученного в примере 22, смешивали в перчаточном боксе, внутри которою воздух замещен на азот, и вводили в реакцию при 60°С в течение 11 ч. После завершения реакции смесь растворяли в 5 мл хлороформа и раствор затем вливали в 250 мл гексана, который при этом перемешивали. Осадок полимера собирали фильтрованием с отсасыванием и сушили с получением 1,04 г (100% выход) полистирола. ГПХ анализ показал Mn 10100 и PD=1,16.

Пример 28

н-Бутилакрилат, 2,2'-аза-бис-изобутиронитрил (0,02 ммоль) и 16,4 мг (0,10 ммоль) 2-(1-метилтелпанилэтил)тиофена, полученного в примере 22, смешивали в перчаточном боксе, внутри которого воздух замещен на азот, и вводили в реакцию при 60°С в течение 2 ч. После завершения реакции смесь растворяли в 5 мл хлороформа и раствор затем вливали в 250 мл гексана, который при этом перемешивали. Осадок полимеза собирали

фильтрованием с отсасыванием и сушили с получением поли(н-бутил акрилата) с 82% выходом. ГПХ анализ показал Mn 10100 и PD=1,16.

Пример 29

Стирол полимеризовали таким же образом, как и в примере 27, за исключением использования в качестве инициатора полимеризации этил-2-(фенилтелланил)-2-метилпропионата, полученного в примере 23, с получением полистирола с 100% выходом. ГПХ анализ показал Mn 9500 и PD=1,24.

Пример 30

Стирол полимеризовали таким же образом, как и в примере 27, за исключением использования в качестве инициатора полимеризации этил-2-метил-2-(п-метоксифенилтелланил) пропионата, полученного в примере 24, с получением полистирола с 100% выходом. ГПХ анализ показал Mn 12100 и PD=1,17.

Пример 31

Стирол полимеризовали таким же образом, как и в примере 27, за исключением использования в качестве инициатора полимеризации этил-2-метил-2-(п-трифторметилфенилтелланил)пропионата, полученного в примере 25, с получением полистирола с 99% выходом. ГПХ анализ показал Mn 10603 и PD=1,16.

Пример 32

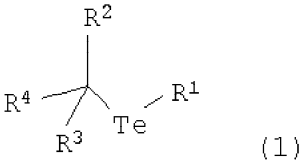
Стирол полимеризовали таким же образом, как и в примере 27, за исключением использования в качестве инициатора полимеризации этил-2-метил-2-(2-фурилтелланил)пропионата, полученного в примере 26, с получением полистирола с 99% выходом. ГПХ анализ показал Mn 10800 и PD=1,24.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Настоящий "живой" радикальный полимер имеет точно регулируемые до заданной величины молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение (PD=Mw/Mn) и полезен для получения новых высокополимерных материалов.

Формула изобретения

1. Способ получения "живого" винилового полимера путем "живой" радикальной полимеризации, отличающийся тем, что виниловый мономер полимеризуют с использованием теллурорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора полимеризации азотипа



(1)

где R^1 означает C_1-C_8-алкил, арил, замещенный арил или ароматическую гетероциклическую группу, каждый из R^2 и R^3 означает атом водорода или C_1-C_8-алкил и R^4 означает арил, замещенный арил, ароматическую гетероциклическую группу, ацил, оксикарбонил или циано, причем теллурорганическое соединение, представленное формулой (1), и инициатор полимеризации азотипа используют в соотношениях от 0,1 до 100 молей инициатора полимеризации азотипа на 1 моль теллурорганического соединения формулы (1).

2. Способ получения "живого" винилового полимера путем "живой" радикальной полимеризации по п.1, где температура полимеризации составляет от 40 до 100°С и время полимеризации изменяется в пределах от 1 до 15 ч.

3. Способ получения "живого" винилового полимера путем "живой" радикальной полимеризации по п.2, где температура полимеризации составляет от 40 до 80°С и время полимеризации изменяется в пределах от 1 до 5 ч.

4. "Живой" виниловый полимер, полученный путем "живой" радикальной полимеризации винилового мономера с использованием теллурорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора полимеризации азотипа.

5. Смесь теллурорганического соединения, представленного формулой (1), и инициатора полимеризации азотипа, в которой указанные теллурорганическое соединение, представленное формулой (1), и инициатор полимеризации азотипа находятся в соотношениях от 0,1 до 100 молей инициатора полимеризации азотипа на 1 моль теллуроорганического соединения формулы (1).