

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ И ИХ РОЛЬ В СОЗДАНИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ

Л. М. Ягупольский, Ю. Л. Ягупольский

*Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, 22660, Киев-94, Украина
E-mail: lev@fluor-kiiev.ua*

Блестящие и оригинальные работы Ивана Людвиговича Кнунянца, его страстная любовь к химии, искрометные идеи и необычайная энергия оказали огромное влияние на развитие химии фтора в Украине.

Более полувека в Институте органической химии НАН Украины ведутся исследования по химии ароматических и гетероциклических соединений с фторсодержащими заместителями. В органические молекулы введено более 60 новых фторсодержащих заместителей, определена их электронная природа, изучено влияние на реакционную способность, кислотно-основные и спектральные свойства, цвет и биологическую активность соединений.

Для получения различных типов фторорганических и неорганических веществ разработана новая реакция электрофильного перфторалкилирования с помощью впервые синтезированных нами фторирующих реагентов – арилперфторалкилиодиниевых и –сульфониевых солей. Проведены новые реакции нуклеофильного трифторметилирования с использованием фторирующей системы – $\text{Me}_3\text{SiCF}_3/\text{F}^-$: гетерокумуленами (CO_2 , SO_2 , COS , RNCO , RNCS , RNSO), ангидридами кислот, имидами, фторангидридами сульфиновых и сульфокислот.

Разработаны реакции трифторметилсульфонил- и трифторметилсульфинил-этилирования органических соединений, начатые совместно с И.Л. Кнунянцем.

Введение фторсодержащих заместителей позволяет изменить ориентацию соединений с трехкоординированным атомом азота при электрофильных реакциях, получить устойчивые σ -комплексы ароматических соединений, не содержащих нитрогрупп, синтезировать азокрасители, проявляющие отрицательную галохромию.

Разработаны методы синтеза разных типов веществ, которые содержат азот с фторными группировками возле него, в том числе красители, ионные жидкости и физиологически активные вещества.

Впервые получены оптически активные сульфоксиды с полифторалкильными группами у атома серы. Разработаны методы получения новых типов цианиновых красителей и полифторметиновых конъюгированных систем, в которых хорошо передается электронное влияние через $-\text{CF}=\text{CF}-$ группы.

Нами предложен принцип построения сверхсильных электроноакцепторных заместителей и сверхсильных кислот. Он основывается на замещении sp^2 -атома кислорода заместителя на $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ группу. Это приводит к созданию электроноакцепторных заместителей не только с атомами углерода, но и серы, селена, фосфора, иода, которые по своему электронному влиянию превышают влияние двух и трех нитрогрупп, их σ_p -константы соответствуют 1.4-1.77 по шкале Гамметта. С целью получения самой сильной из известных органических кислот синтезирован аналог трифторметансульфонокислоты, у которой два атома кислорода замещены $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ группой. Используя этот принцип, найдена новая аза-реакция Курциуса, которая позволяет вместо изоцианатов получать фторсодержащие карбодиимиды. Замещением кислорода на NSO_2CF_3 получены глубокоокрашенные красители, которые поглощают в близкой инфракрасной области спектров.

PL-02

**FLUORINE CHEMISTRY AT 3M COMPANY
RESEARCH TO IMPLEMENT NEW PRODUCTS**

**Yu. Cheburkov, M. D. Barrera, G. L. Bauer, F. E. Behr, G. Birznieks, S. Brinduse,
D. F. Hagen, J. C. Hansen, G. D. Johnson, C. R. Kessel, T. A. Kestner, T. Kruger,
W. M. Lamanna, G. J. Lillquist, J. S. Marhevka, G. G. I. Moore, K. S. Moorhouse,
M. E. Mueller, M. C. Pallazotto, M. J. Parent, V. Pothapragada,
F. L. DeRoos, P. M. Savu, Y. Zhang**

3M Company, 3M Center, St. Paul, MN 55144-1000, USA

E-mail: yche28@netscape.com

Our first meeting with I. L. Knunyants and how have I joined 3M Company.

Eleven years at 3M solving the following problems in Fluorine Chemistry:

- Perfluoroisobutene (PFIB) analysis and removal from 3M “Fluorinerts”
- Using PFIB-Methanol adduct for HFC-236 fa and Hexafluoroacetone preparation
- Hexafluoropropene dimer as a homolog of PFIB: HFC-4310 mf synthesis
- Hydrofluoroethers – new method of preparation from Perfluoroalcohols
- Electrochemical fluorination and by-products (C₃ – C₆ Perfluoroalkanes) pyrolysis to PFIB and perfluoroaromatics
- Perfluoroalkanesulfonyl fluorides
 - Reaction fluorolefins with oleum
 - Synthesis Pentafluoroethanesulfonyl fluoride from Hexafluoropropan-beta-sultone and from Tetrafluoroethylene
 - Perfluorodalkylsulfones reactivity
 - Tris(pentafluoroethanesulfonyl)methane and its value in Microlithography

ORGANOFLUORINE CHEMISTRY AT THE BIOMEDICAL INTERFACE

I. Ojima

*Institute of Chemical Biology & Drug Discovery and Department of Chemistry,
State University of New York at Stony Brook, Stony Brook NY 11794-3400, USA
E-mail: iojima@notes.cc.sunysb.edu*

It has been shown that the introduction of fluorine to a bioactive molecule causes minimal steric alterations, hence can facilitate interactions of a fluorinated biomolecule with enzyme active sites, receptor recognition sites, transport mechanisms, and other biological systems. At the same time, however, the introduction of fluorine alters significantly the physico-chemical properties of the bioactive molecule because of its large electronegativity. Thus, this type of modification, in turn, can induce modified biological responses. Rational designs exploiting these special properties of fluorine have been successful in the development of new and effective biochemical tools as well as medicinal and therapeutic agents. Fluorinated congeners can also serve as excellent probes for the investigation of biochemical mechanisms. ^{19}F -NMR can provide unique and powerful tools for the mechanistic investigations in chemical biology. This lecture presents the organofluorine chemistry at the biomedical interface, exploiting the unique nature of this element mentioned above, including taxane anticancer agents as a showcase in this field of research.

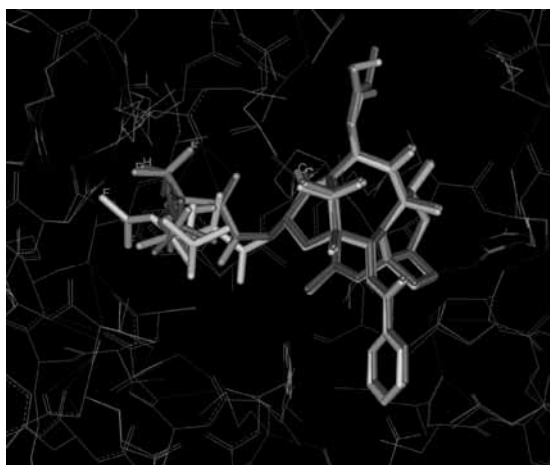


Figure 1. Overlay of CF_2H -, CF_3 - and $\text{CF}_2=\text{CH}$ -taxoids bound to tubulin

This research was supported by a grant from the National Cancer Institute (R01 CA 103314).

Kuznetsova L. V. *et al.* *J. Fluor. Chem.* 2004, **125**, 487-500.

Ojima I. *et al.* *Chem. Bio. Chem.* 2004, **5**, 628-635.

Ojima I. *et al.* In *Fluorine-containing Synthons* (V. A. Soloshonok, Ed.), ACS Symp. Ser. 911, American Chemical Society/Oxford Press, Washington, D. C. (2005); pp 544-561.

PL-04

**EXPLORING PROFESSOR I. L. KNUNYANTS'S CHEMISTRY: PAST
AND PRESENT – A PERSONAL VIEW**

G.-V. Rösenthaller

*Institute of Inorganic & Physical Chemistry, University of Bremen,
Leobener Strasse, 28334 Bremen, Germany
E-mail: gvr@chemie.uni-bremen.de*

The results of I. L. Knunyants's research group especially in the field of phosphorus chemistry influenced and stimulated our own work to a large extent. The impact on some of our early and later achievements will be outlined and in this connection some aspects of our recent results will be discussed.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ЗАМЕЩЕНИЕ SH-ГРУППЫ АТОМАМИ ХЛОРА И БРОМА; ЦИНКОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ПОЛИФТОРГАЛОГЕН- И ПЕРФТОРАРЕНОВ

В. Е. Платонов

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru*

Демонстрируется удобный путь введения атомов хлора и брома в полифторароматическое кольцо. Этот путь заключается в замещении SH-группы в полифторарентиолах атомами хлора и брома при соapiroлизе полифторарентиолов с Cl₂ или Br₂ при 400-500 °C в проточной системе. Были получены с хорошими выходами хлор- и бромполифторарены. В качестве полифторарентиолов использованы представители ряда бензола, индана, дифенила и пиридина. С применением этого подхода в полифторароматическое кольцо могут быть также введены несколько атомов хлора или брома. Механизм замены SH-группы атомами хлора и брома обсуждается.

С помощью реакций хлорполифтораренов с Zn в ДМФА или перфтораренов с Zn в ДМФА в присутствии SnCl₂ был разработан достаточно общий путь синтеза полифторароматических цинкорганических соединений. В случае хлорполифтораренов полифторароматические цинкорганические соединения образуются по связи C-Cl, тогда как из перфтораренов цинкорганические соединения получаются в результате участия C-F связи в процессе. Примеры пути с участием связи C-F, который преобладает над классическим по C-Cl связи, также рассматриваются.

Полифторароматические цинкорганические реагенты использованы в реакциях с некоторыми электрофильными реагентами непосредственно или с помощью Cu(I) для синтеза йод-, бром- и аллилполифтораренов, а также перфтордиариллов, N,N-диметиламинобис(перфторарил)метанов и полифторароматических кетонов. Обсуждаются механизмы образования и реакционной способности полифторароматических цинкорганических соединений.

PL-06

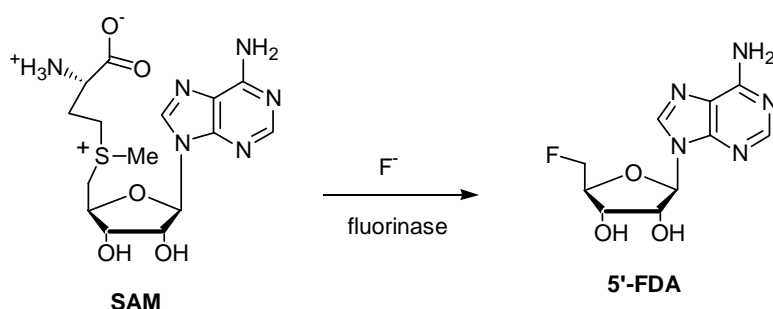
ISOLATION AND APPLICATION OF A FLUORINATION ENZYME-THE FLUORINASE

D. O'Hagan

*School of Chemistry and Centre for Biomolecular Sciences, University of St Andrews, St Andrews, Fife,
KY16 9ST, UK*

E-mail: dol@st-andrews.ac.uk

Although organo fluorine natural products are extremely rare, *Streptomyces cattleya* has the unusual capacity to biosynthesise organo-fluorine molecules. The fluorination enzyme has been identified and isolated from the organism. The 'fluorinase' has been shown to mediate a reaction between S-adenosyl-L-methionine (SAM) and fluoride ion to generate 5'-fluoro-5'-deoxyadenosine (5'-FDA). More recently the enzyme has been cloned, over-expressed and crystallised. X-Ray structure¹, stereochemical² and theory studies³ suggest an S_N2 type mechanism. The substrate specificity has been explored and the prospects of developing this bio-transformation to a wider range of substrates will be discussed.



Our recent results investigating the isolation, mechanism and applications of the fluorinase including its use as a catalyst for ^{18}F -incorporation for positron emission tomography (PET)⁴ will be highlighted.

This research was supported by the UK BBSRC and EPSRC Research Councils and by the Leverhulme Trust.

¹ Dong C. *et al. Nature*, 2004, **427**, 561-564.

² Cadicamo C. *et al. ChemBioChem*, 2004, **5**, 685.

³ Senn H.M. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13643 – 13655

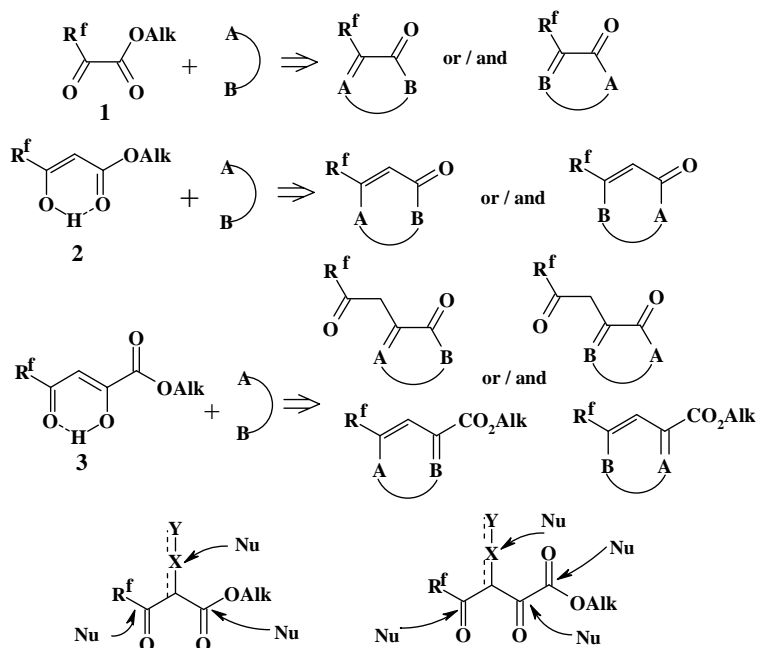
⁴ Deng H. *et al. Chem. Commun.*, 2006, 652-654.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОКСО- И ДИОКСОЭФИРЫ В СИНТЕЗЕ ФТОРГЕТЕРОЦИКЛОВ

В. И. Салютин, Я. В. Бургарт, О. Н. Чупахин

Институт органического синтеза УрО РАН, ул. С. Ковалевской/ Академическая, 20/22, 620219,
Екатеринбург, Россия, E-mail: salutin@ios.uran.ru

В докладе обсуждаются вопросы создания гетероциклических систем с использованием фторсодержащих оксоэфиров в качестве ключевых блок-синтонов. В результате варьирования динуклеофильных реагентов в реакциях фторированных 2-оксоэфиров **1**, 3-оксоэфиров **2** и 2,4-диоксоэфиров **3** может быть получен широкий круг различных гетероциклических систем. Формирование гетероциклов на основе 2-оксо- и 3-оксоэфиров **1**, **2** происходит путем циклоконденсации с динуклеофилами соответственно по α -кето- или β -кетоалкоксокарбонильному фрагменту, тогда как 2,4-диоксоэфиры **3**, имеющие сопряженные α - и β -дикарбонильные группы, могут вступать в реакции гетероциклизации по обоим фрагментам. В реакциях с несимметричными динуклеофильными реагентами возможно образование региоизомерных продуктов. Введение функциональных групп в *мезо*-положение 3-оксоэфиров **2** и 2,4-диоксоэфиров **3** значительно расширяет синтетические возможности соединений этого класса. 3-Оксо- и 2,4-диоксоэфиры **2**, **3**, имеющие перфторарильные заместители, применимы для создания бензоаннелированных гетероциклов благодаря их способности к внутримолекулярной циклизации в результате нуклеофильного замещения *орто*-атома фтора. Реакционная способность фторсодержащих эфиров **1-3** обсуждается в сравнении с поведением нефторированных аналогов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки Научных Ведущих Школ (грант № НШ-9178.2006.3) и Фонда содействия отечественной науке.

PL-08

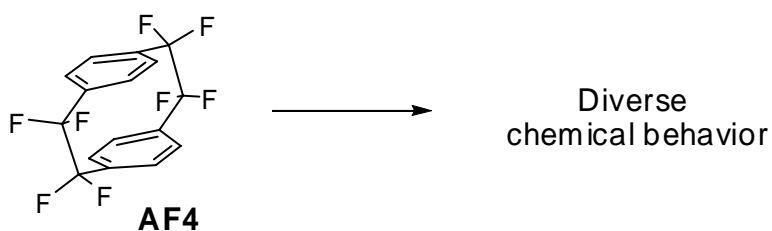
THE DIVERSE AND SYNTHETICALLY-USEFUL CHEMICAL REACTIVITY OF OCTAFLUORO[2.2]PARACYCLOPHANE (AF4)

W. R. Dolbier, Jr.

*Department of Chemistry, University of Florida, PO Box 117200
Gainesville, FL 32611-7200, USA
E-mail: wrd@chem.ufl.edu*

Octafluoro[2.2]paracyclophane (AF4) is widely recognized as the CVD precursor of the highly thermally stable thin film polymer, Parylene-HT[®]. Because of its inherent strain energy and the great electron deficiency of its component benzene rings, it also exhibits a uniquely versatile chemical reactivity with respect to aromatic substitution.

Such diverse chemical behavior of AF4 and its derivatives will be the subject of this lecture. The discussion will include (a) simple electrophilic substitution reactions, (b) free radical chemistry, (c) a wide variety of aryne chemistry, (d) SET ($S_{RN}1$) chemistry, and finally (e) reactions that cleanly destroy the cyclophane system.



TRIFLUOROMETHYLATED IMINIUMS AND ENONES AS GOOD TOOLS FOR THE EXPEDIENT SYNTHESIS OF TRIFLUOROMETHYL-CONTAINING CYCLES

**B. R. Langlois^a, T. Billard^a, G. Blond^a, S. Gille^a, A. Ferry^a, A. Barthelemy^a,
C. Christophe^a, G. Haufe^b, J. Leuger^b**

^aUniversité Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire SERCOF, 43 Bd du 11 Novembre 1918,
F-69622 Villeurbanne cedex, France

^bWestfaelische Wilhelms-Universitaet Muenster, Organisch-Chemisches Institut,
Correnstrasse 40, D-48149 Muenster, Germany
E-mail: Bernard.Langlois@univ-lyon1.fr

α -(Trifluoromethyl)-allylamines and homoallylamines, as well as β -(trifluoromethyl)-enones can be easily synthesized in one-pot, respectively in two and three steps, from hemiaminals of trifluoroacetaldehyde (fluoral), via trifluoromethylated iminium intermediates.

After N-allylation or propargylation, α -(trifluoromethyl)- ω -unsaturated amines can undergo ring closure methathesis (eventually followed by a Diels-Alder cyclisation) or Pauson-Khand reactions leading to α -trifluoromethylated unsaturated nitrogen cycles (from 6- to 14-membered rings) and bicycles (octahydroisoquinolines, piperidinocyclopentanones).¹

β -(Trifluoromethyl)enones can be involved in Diels-Alder cyclisations (affording 6-membered cycles or bicycles), Robinson annelation (leading to cyclohexenones) or Michael addition followed by ring-closure imination (delivering proline derivatives).

Unsaturated oxygen cycles and bicycles can be obtained, by analogous strategies, from hemiketals of fluoral.²

Cyclic trifluoromethyl-containing cycles can be thus prepared in a very limited number of steps.

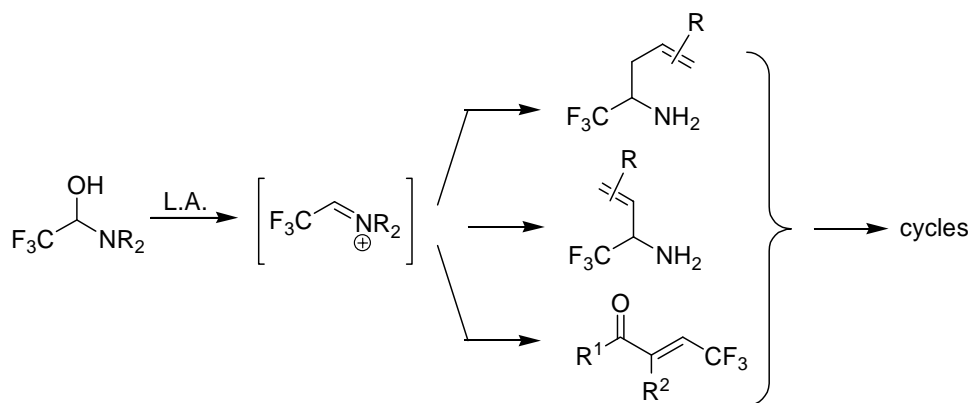


Fig. 1. α -(Trifluoromethyl)- ω -unsaturated amines and β -(trifluoromethyl)-enones

This research was supported financially by the French Ministry of Research and the “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS).

¹ T. Billard *et al.* *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 189-196.

² S. Hartong *et al.* *Synthesis* **2005** (13), 2253-2263.

PL-10

α - ФТОРАЛКИЛАМИНЫ - НОВЫЕ ИСТОЧНИКИ НЕГИДРАТИРОВАННОГО ФТОРИД-ИОНА

С. М. Игумнов

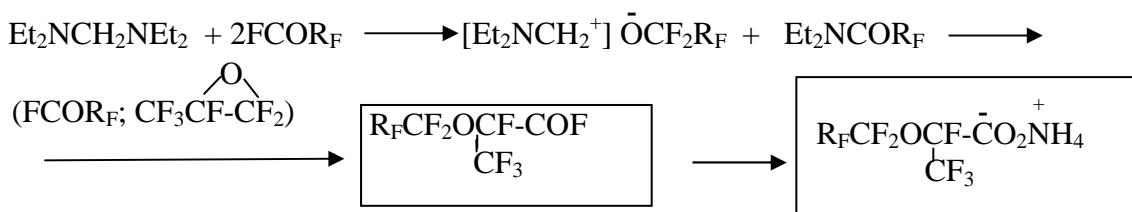
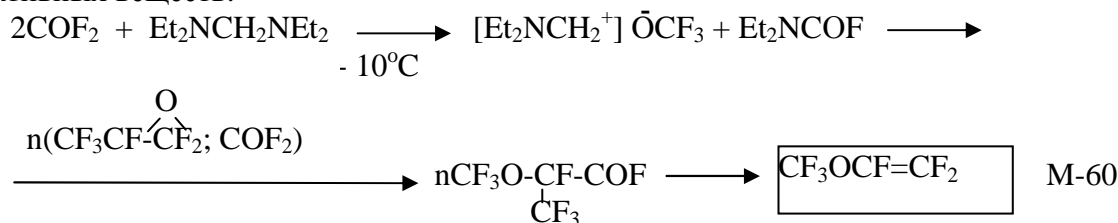
Закрытое Акционерное Общество
Научно-производственное объединение «ПиМ-Инвест»
ул. Вавилова, 28, 119991, г. Москва, Россия
E-mail: igumnova@fluorine.ru

В докладе представлены исследования И. Л. Кнунянца и его школы в области химии фторорганических соединений с участием аниона фтора.

И. Л. Кнунянец был убежденным приверженцем того, что анион фтора будет играть в химии фторорганических соединений такую же огромную роль как и протон в химии органических соединений.

Выбор источников аниона фтора был ограничен фторидами цезия, рубидия, натрия, калия. Низкая растворимость фторидов в средах, необходимых для осуществления синтеза, ограничивала возможности метода, и тогда И.Л. Кнунянцем была поставлена задача найти новые источники аниона фтора, позволяющие расширить область применения подобных процессов. В результате исследований широкое применение в реакциях получения фторированных алифатических и ароматических соединений нашли α -фторалкиламины.

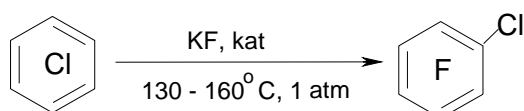
В настоящее время эти процессы являются одним из главных направлений препаративного и промышленного синтеза перфторалкилзамещенных соединений. Способность диалкиламинофторметана выступать источником аниона фтора в реакциях с перфторкарбонильными соединениями реализована на опытном заводе ПФ «РНЦ «Прикладная химия»» в технологиях получения перфторвиниловых эфиров и поверхностно-активных веществ.



$\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_6\text{F}_{13}$

эмульгаторы

Уникальные свойства новых источников аниона фтора нашли применение и в производстве фторароматических соединений, получаемых в промышленных масштабах в ПФ «РНЦ «Прикладная химия»»



**СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ
ГИДРОДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ –
КОРОТКИЙ ПУТЬ ОТ БАЗОВЫХ К ТРУДНОДОСТУПНЫМ
ПОЛИФТОРАРЕНАМ И БЕНЗАЗАГЕТЕРОЦИКЛАМ НА ИХ ОСНОВЕ**

В. Д. Штейнгарц

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр-т. ак. Лаврентьева, 9, 630090 Новосибирск, Россия
E-mail: shtein@nioch.nsc.ru*

Частично фторированные арены и их функциональные производные, содержащие в бензольном кольце 2÷4 атома фтора, – ценные базовые соединения для получения практически полезных веществ и материалов. Их применение в этом качестве существенно сдерживается малой доступностью вследствие того, что пути, ведущие к ним от углеводородных аналогов, как правило, многостадийны и требуют осуществления нескольких последовательных процедур введения атома фтора. Классический метод введения фтора в ароматическое ядро, основанный на замене хлора действием фторидов металлов, делает легко доступными перфтор- и перфторхлорарены, которые, тем самым, становятся привлекательными предшественниками их существенно менее доступных частично фторированных аналогов. В качестве универсального средства для селективного удаления атомов фтора или хлора предложена простейшая восстановительная система – цинк в аммиачной среде (жидкий или водный аммиак) и показана ее применимость для получения частично фторированных аренов, их трифторметил-, карбокси- и цианопроизводных. Введение аминогруппы сохраняет возможность удаления атома хлора, но блокирует гидродефторирование. Этот блокирующий эффект подавляется N-ацетилированием, которое, к тому же, позволяет удалять атом фтора селективно из *орто*-положения к ацетиламиногруппе. Показано, что такая ориентация обусловлена присутствием катионов цинка. С использованием методов квантовой химии и электрохимии обоснованы представления о механизме гидродефторирования и факторах, обуславливающих его региоселективность. Возможность селективного *орто*-дефторирования полифтор-N-ацетиламинов создает благоприятную структурную ситуацию для осуществления всевозможных гетероциклизаций и, тем самым, открывает кратчайший путь к ранее труднодоступным полифторбензазогетероциклам. Показано, что в синтез Скраупа могут быть вовлечены непосредственно *орто*-дефторированные N-ацетильные производные полифторариламинов. Этим путем синтезирован ряд прежде труднодоступных или неизвестных хинолинов с фторированным бензольным кольцом, осуществлены различные варианты их функционализации по бензольному кольцу, основанные на нуклеофильном замещении фтора, гидролизе трифторметильной группы и дальнейших преобразованиях генерируемой таким образом карбоксильной группы.

PL-12

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО ФТОРА-18 В СТРУКТУРУ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Р. Н. Красикова

*Институт мозга человека РАН, ул. ак. Павлова 9, 197376, Ст.-Петербург, Россия
E-mail: raisa@ihb.spb.ru*

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) – современный неинвазивный метод ядерной медицины, позволяющий получать *in-vivo* информацию о нарушениях физиологических и биохимических процессов на молекулярном уровне. Возможности ПЭТ основаны на применении короткоживущих радионуклидов с позитронным типом распада (^{15}O , ^{13}N , ^{11}C , ^{18}F), получаемых на медицинском циклотроне. Фтор-18 имеет наибольший период полураспада (110 мин). Это дает возможность проводить длительные (до 4 часов) синтезы и получать нескольких клинических доз радиофармпрепаратов (РФП) для доставки в клиники, не имеющие циклотрона. Для введения фтора-18 в структуру различных молекул используются методы нуклеофильного или электрофильного фторирования. Электрофильный метод, исторически первый в синтезе меченых фтором-18 соединений, имеет ряд ограничений. Это обусловлено прежде всего сложностью его получения по ядерным реакциям $^{20}\text{Ne}(d,\alpha)^{18}\text{F}$ или $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ в газовой мишени циклотрона, где выделение радионуклида требует добавления носителя (молекулярного фтора). В итоге, полученные РФП имеют низкую удельную активность, что является критичным в случае токсичных субстратов, рецепторных радиолигандов и др. Более широкое распространение получил метод нуклеофильного фторирования, где радионуклид в форме ^{18}F -фторида получают по реакции $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ при облучении воды- ^{18}O . Преимуществом метода является высокая (до 12 Кюри) стартовая активность и возможность получения ^{18}F без носителя. Для участия в реакциях нуклеофильного фторирования ^{18}F -фторид переводят в апротонные растворители, а фторирование осуществляется в присутствии межфазных катализаторов (криптофикс 2.2.2, соли тетрабутиламмония).

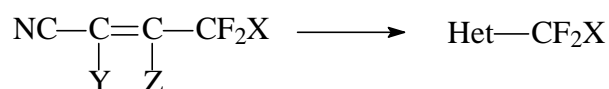
Оптимальным подходом к синтезу РФП на основе фтора-18 является прямое введение метки в молекулу путем нуклеофильного замещения «уходящей» группы фтором-18 в составе $[\text{K/K}2.2.2]^{+18}\text{F}$. Функциональные группы с подвижными атомами водорода в молекуле субстрата должны быть «защищены», а «снятие защиты» (гидролиз) следует сразу после радиофторирования. Этот подход использован в синтезе 2- ^{18}F фтор-2-дезоксид-Д-глюкозы (^{18}F -ФДГ), уникального радиотрейсера гликолиза, применяемого в более 80% ПЭТ исследований. В большинстве случаев прямое введение метки в молекулы невозможно, и для получения различных классов РФП необходим многостадийный синтез. Первым этапом является получение реакционно способных агентов (синтонов): ^{18}F фтор- бензальдегидов, алкилгалидов, алкилсульфонатов, фторпроизводных аминов и др. Например, для введения метки в ароматическое кольцо производных тирозина в ИНЭОС РАН разработан оригинальный метод асимметрического алкилирования хиральных комплексов Ni (II), содержащих глициновый фрагмент, соответствующим ^{18}F фторбензилбромидом. Заключительный этап синтеза РФП включает очистку методом полупрепаративной ВЭЖХ, корректировку pH и стерилизацию. Необходимым условием использования новых синтетических подходов является возможность их автоматизации, обеспечивающей минимальные дозовые нагрузки на персонал. В докладе будут рассмотрены различные аспекты и основные методы получения РФП на основе фтора-18.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦИАНОЭТИЛЕНЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ CF₂X-ЗАМЕЩЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

**Н. Д. Чкаников, В. Ю. Тютин, К. В. Комаров, П. В. Пастернак, А. Ф. Шидловский,
А. С. Голубев, В. И. Муханов, Ю. Е. Павлова, А. С. Перегудов, М. Ю. Антипин**

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: nchkan@ineos.ac.ru*

Разработаны методы синтеза высокоэлектрофильных цианэтиленов, содержащих CF₂X-группу у двойной связи. Исходя из полученных синтонов синтезированы производные пиразола, пиридина, хинолина, пиримидина, пиразоло[3,4-*b*]пиридина, пиразоло[1,5-*a*]пиримидина, пиридо[1,2-*a*]пиримидина, пирано[2,3-*c*]пиразола, пиридо[2,1-*a*]изохинолина (схема).



X = F, H, Br, Cl, PO(OEt)₂, SAr

Y, Z = CN, COOAlk, Cl, CF₃, CF₂H, CF₂Cl,
PO(OEt)₂, Ar, HetAr

Схема

В большинстве случаев изученные превращения являются специфическими для β-CF₂X-замещенных акрилонитрилов и не имеют прямых аналогий в ряду нефторированных соединений. Реализованный подход к синтезу CF₂X-замещенных гетероциклов позволяет получить ряды оригинальных соединений, проявляющих в ряде случаев высокую биологическую активность.

Значительная часть работы выполнена при финансовой поддержке E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. в рамках контракта с Международным научно-техническим центром (МНТЦ) (проект ISTC-1016).

PL-14

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

В. М. Бузник

*Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН,
ул. Озерная 48, 119361, Москва, Россия
E-mail: bouzник@ngs.ru*

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) имеет широкое применение во многих областях, однако практика требует новых приложений, которые могут обеспечить материалы, полученные модифицированием промышленных марок ПТФЭ. Модифицирование может быть достигнуто тепловой, химической, радиационной, механической обработкой промышленного ПТФЭ, а также комбинацией перечисленных методов. Кроме того, имеется проблема переработки отходов ПТФЭ, возникающих в производственном процессе.

В докладе делается обзор новых материалов различного морфологического строения (порошки, волокна, пленки, микротрубки, покрытия на твердых поверхностях), полученных отмеченными методами модифицирования. Обсуждаются особенности молекулярного, супрамолекулярного, морфологического строения материалов, выявленные исследованиями с применением набора физических методов: электронной и зондовой микроскопии, колебательной и ЯМР-спектроскопии, дериватографии, рентгеновской дифракции и др.

При определенных условиях, из газообразных продуктов пиролиза ПТФЭ удастся получить ультрадисперсные порошки, состоящие из сфероподобных частиц со среднестатистическим размером 550 нм. Частицы имеют многоуровневую иерархическую структуру, нижний уровень которой составляют наноблоки размером 20 – 50 нм. Установлено наличие в порошке низкомолекулярной фракции ПТФЭ, макромолекулы в которых построены из несколько десятков мономеров, наряду с основной высокомолекулярной фракцией с молекулярной массой макромолекул в несколько сотен тысяч. Молекулы низкомолекулярной фракции имеют концевые CF_3 - и $CF=CF_2$ – группы. Этот факт и малые размеры макромолекул обуславливают существенное различие тепловых, динамических и структурных свойств низко- и высокомолекулярных фаз. Наличие низкомолекулярной фракции, растворимой в ряде растворителей, в том числе в сверхкритическом CO_2 , расширяет технологические возможности использования материала для нанесения фторполимерных покрытий и капсулирования различных веществ в тефлоновые оболочки. Другой особенностью ультрадисперсного порошка ПТФЭ является возможность создать на его основе композитные металл - полимерные материалы – наночастицы металлов на поверхности микрочастиц фторполимера.

Установлены особенности морфологического строения микроволокон фторполимера, полученных лазерным воздействием на блочный ПТФЭ. Наблюдается сложная структура, образованная упаковкой наноблоков, размером 50 – 100 нм, вдоль оси волокна. Анализируется влияние радиационного и радиационно-механического воздействия на морфологическое строение модифицированных материалов.

Изучены особенности морфологического строения покрытий, полученных нанесением модифицированных материалов различными способами: втиранием, из растворов и газовой фазы.

Обсуждаются области практического применения новых материалов, перспективы их производства, в том числе из отходов, и коммерческой реализации товарных продуктов из них.

A NEW ACCESS TO FUNCTIONALIZED NANOSCOPIC METAL FLUORIDES: APPLICATIONS AND PERSPECTIVES

E. Kemnitz

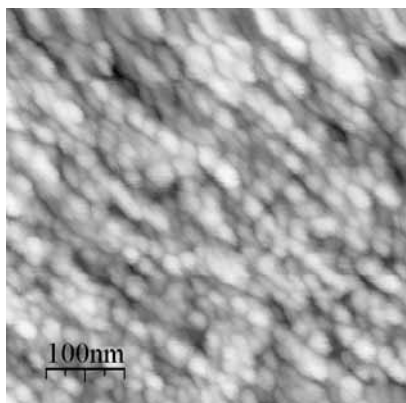
*Institute of Chemistry, Humboldt-University Berlin
Brook-Taylor-Str. 2, D-12489 Berlin, Germany
E-mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de*

Optical and catalytic properties of metal fluorides – in several cases – are superior to that of metal oxides. In contrast to that, their use in optics and catalysis is very restricted. This is, besides economic factors, mainly due to the fact that the synthetic approach and utilization for metal fluorides is less developed as compared to metal oxides.

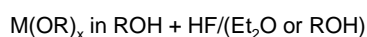
An extensive arsenal of synthetic methods is available for tailor-made metal oxides for many different applications. Without any doubt, sol-gel synthesis of metal oxides is one of the most powerful and most important synthesis routes.

In this presentation, a new synthetic access to metal fluorides with exceptional high surface areas and narrow particle size distribution on a low nano meter scale will be introduced. This new synthesis route opens the way to a wide range of nano-scopic, mesoporous metal fluorides for many applications in catalysis, for optical materials and/or for surface coating (optics, hydrophobic layers etc.).

The general path way of this new synthesis route will be presented for selected systems, including mechanistic details. The high potential of these new materials for several catalytic as well as optical applications will be presented.



AFM presentation of a spin-coated MgF₂ layer on a silica wafer



- ROH (vacuum, 70°C)



additional fluorination with a gaseous fluorinating agent at elevated temperature



Reaction route for sol-gel-synthesis of metal fluorides

This new field of applications for nano-scopic metal fluorides is presently intensively investigated inside an EC-funded project involving 7 groups of several European countries. Hence, the FUNFLUOS-consortium gratefully acknowledges financial support through the 6th Framework Programme (Contract No. NMP3-CT-2004-5005575).

For literature references see the FUNFLUOS homepage: www.funfluos.com

PL-16

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

С. С. Иванчев

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
проспект Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu*

На основе анализа патентных и опубликованных в литературе сведений и экспериментальных данных рассмотрены научные основы выбора химической структуры и достижения в исследовании особенностей формирования и технологии получения перфторированных протонпроводящих полимерных мембранных электролитов (Нафион, Флемион, МС-4СК и др.).

Оптимальность полимерной системы для мембран рассмотрена с учетом сложности синтеза исходных сульфосодержащих фтормономеров и технологических особенностей проведения реакции сополимеризации. Обращено внимание на возможности оптимизации и совершенствования стадии синтеза сульфосономера, стадии сополимеризации, условий обеспечения состава и молекулярно-массовых характеристик сополимера, роли концевых групп сополимера в определении стабильности полимерной мембраны в условиях эксплуатации в топливных элементах. Рассмотрен механизм протонной проводимости полимерных мембран типа Нафион и возможные варианты модификации протонпроводящих свойств фторированных полимерных мембран с учетом сохранения их прочностных характеристик.

Специальное внимание уделено новому направлению по созданию полимерных протонпроводящих мембран на основе поликонденсационных высокотермостойких систем типа полиарилсульфонов, модифицированных полиимидов и других материалов, регулированию толщины мембран, армированию мембран, модификации их структуры введением нанодисперсного диоксида кремния и других добавок.

Анализируются появившиеся недавно патентные данные и рекламные сообщения по разработке новых типов полимерных мембранных систем, работающих в условиях окружающей среды и отличающихся доступностью, низкой стоимостью, упрощенной технологией получения и экономичностью использования.

ОЗОНОБЕЗОПАСНЫЕ ФТОРУГЛЕВОДОРОДЫ

В. Г. Барabanov, И. Г. Трукшин

*ФГУП «Российский научный центр “Прикладная химия”»,
просп. Добролюбова, 14, 197198 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vg@astor.ru*

Рассмотрено современное состояние проблемы перевода химической промышленности Российской Федерации, производящей озоноразрушающие вещества (ОРВ), на озонобезопасные соединения.

Представлен обзор выполненных ФГУП «Российский научный центр “Прикладная химия”» (Санкт-Петербург) работ, включая:

- обоснование методов получения озонобезопасных фторуглеводородов;
- наиболее вероятные механизмы химических реакций, протекающих при их синтезе;
- обоснование типовых технологических схем их промышленного производства;
- информацию о действующих и вновь создаваемых производствах заменителей ОРВ в Российской Федерации.

PL-18

ЭМУЛЬСИИ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ В КЛИНИКЕ

Е. И. Маевский, Г. Р.Иваницкий

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
ул. Институтская, 3, 142290, г. Пущино Московской обл., Россия
E-mail: emaevsky@iteb.ru*

Идея создания кровезаменителя на основе эмульсий перфторорганических соединений (ПФОС) привлекательна во многих аспектах: все компоненты искусственного происхождения, ПФОС химически и метаболически инертны, при трансфузии эмульсий ПФОС исключается перенос инфекции, нет антигенной специфичности и благодаря этому эмульсии универсальны для всех реципиентов и, наконец, возможна организация промышленного производства кровезаменителя. Простота идеи оказалась кажущейся: так образующие стабильные эмульсии ПФОС, например, перфтортрибутиламин, задерживаются в тканях организма на всю жизнь, а сурфактанты, эффективно стабилизирующие эмульсии, разрывают клеточные мембраны. Долго не находила решения проблема получения биологически безопасных, стабильных по свойствам, высокоочищенных ПФОС и сурфактантов. Японские исследователи “Green Cross Corporation” создали в 1981 г. Fluosol-DA, который при выходе на клинический «простор» оказался реактогенным. В СССР к 1984 г. были созданы более приемлемые для практической медицины препараты. Высокоэффективные, изящные способы получения и очистки ПФОС, синтез оригинальных соединений, новые методы тестирования качества - все это результат исследований школы академика И. Л. Кнунянца, в первую очередь совместных усилий К. Н. Макарова, Л. Л. Гервица, блестящей плеяды химиков ГИПХа и технологов химических предприятий. Первостепенную роль в создании эмульсий ПФОС медицинского назначения сыграл профессор Ф. Ф. Белоярцев: его инициатива, энергия, понимание возможностей медико-биологического использования ПФОС. Производство нетоксичного сурфактанта обеспечила лаборатория Г. И. Быстрицкого. Оригинальный гомогенизатор высокого давления был создан в Черноголовке. Консолидация усилий в рамках целевой программы ОЦ-042 предопределила успех российской эмульсии ПФОС. На сегодня Перфторан - пока единственный разрешенный для клинического применения препарат эмульсии ПФОС. Благодаря участию в испытаниях и исследованиях таких клиницистов как Н. Л. Крылов, В. В. Мороз, Н. А. Онищенко, В. И. Шумаков, А. Н. Кайдаш, Л. В. Усенко, Е. Н. Клигуненко было определено и сегодня в полной мере оправдало себя использование перфторана: в лечении шоковых состояний, политравмы, кровопотери, различных видов ишемических нарушений, при кардиоплегии и в трансплантологии. Исследования В. В. Образцова дали толчок метаморфозе опасений в новые показания: вместо «ожидаемой» токсичности и канцерогенности сегодня перфторан используется как средство детоксикации, препятствующее развитию цирроза печени. Его высоко оценивают как средство лечения нарушений кровотока при различных облитерирующих заболеваниях сосудов и диабетических ангиопатий. Продолжаются пионерские патоморфологические исследования А. М. Голубева, изучение кинетики переноса газов и стабилизации эмульсии ПФОС- И. Н. Кузнецовой. Е. В. Терешина показала основные закономерности смены эмульгатора ПФОС в кровотоке. Мембранотропные и другие новые виды использования эмульсий ПФОС, связанные с участием гидрофобной фазы в нитрозилировании соединений крови, только начали выходить в клинику. Создание более стабильных, тонкодисперсных, минимально реактогенных эмульсий ПФОС – необходимое условие дальнейшего расширения их клинического использования не только в терапии кислороддефицитных состояний, но и в качестве эффективного регулятора воспаления, кровотока и иммунитета.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕТАЛЛОКАТАЛИЗЕ

С. Н. Осипов

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: osipov@mail.ru*

В течение последнего десятилетия ненасыщенные α -аминокислоты приобрели значительный интерес в области синтетической органической химии. Они оказались полезными строительными блоками для введения различных функциональных групп в боковые цепи аминокислот с помощью металлокатализируемых трансформаций, включая различные типы реакции метатезиса¹.

Нами разработаны удобные методы синтеза ряда ненасыщенных производных β -фторсодержащих α -аминокислот и показана возможность их использования в металлокатализируемых трансформациях (например, таких, как внутримолекулярный метатезис олефинов и енинов, реакции циклотримеризации, 1,3-диполярного циклоприсоединения и др.) для получения разнообразных фторсодержащих производных α -аминокислот циклического строения².

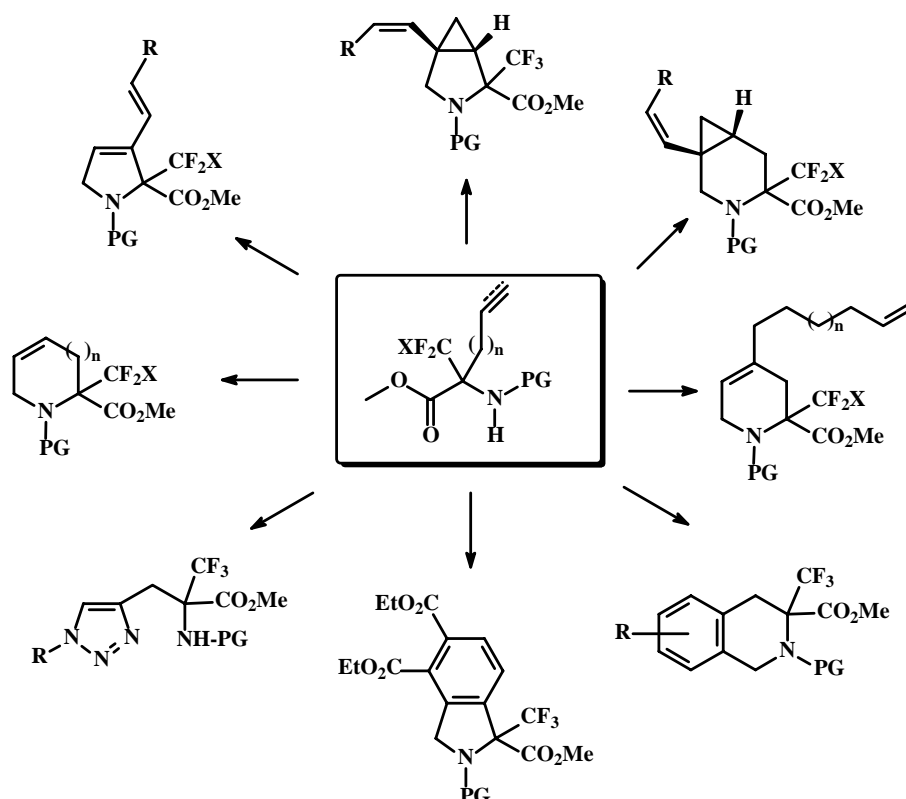


Рис. 1. Синтез циклических фторметилзамещенных α -аминокислот

¹ J. Kaiser S.S. *et al. Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 3435.

² (a) Osipov S. N. *et al. Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 20, 3891; (b) Osipov S. N. *et al. Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 9, 1211; (c) Eckert M. *et al. Org. Lett.* **2005**, 3741.

PL-20

РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ – НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

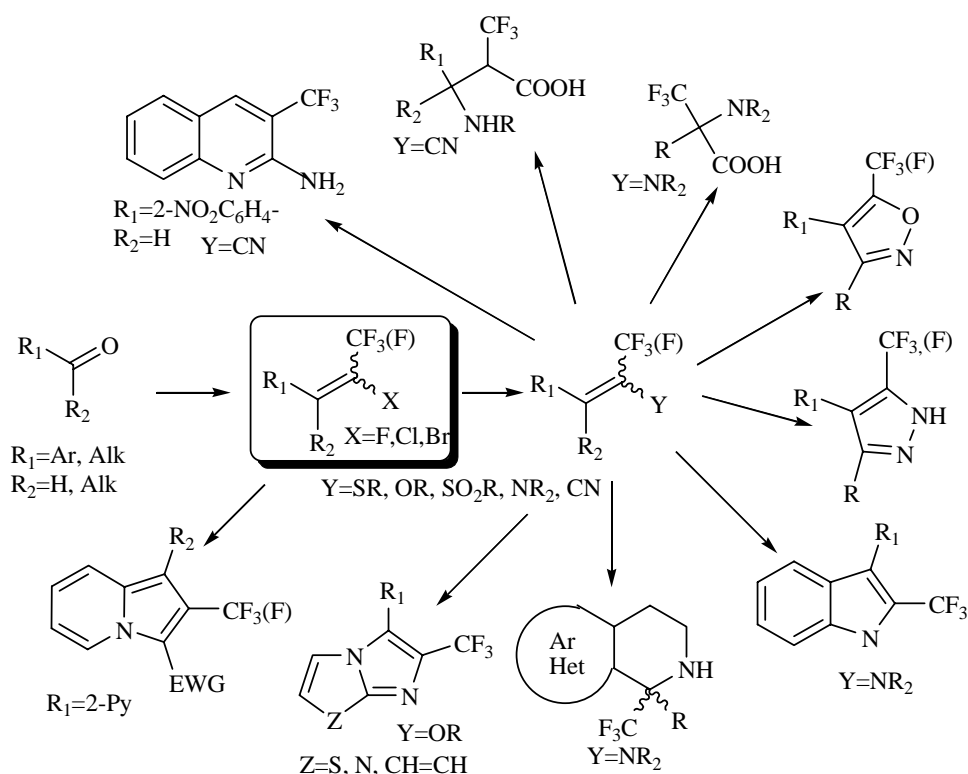
В. Г. Ненайденко^a, В. М. Музалевский^a, А. В. Шастин^b, Е. С. Баленкова^a

^a *Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 119992 Москва, Россия*

E-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

^b *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка Московской области, Россия*

Фторсодержащие соединения являются объектом интенсивных исследований благодаря их высокой биологической активности. На основе ранее открытой нами реакции каталитического олефинирования мы разработали новый универсальный метод синтеза фторсодержащих алкенов, и показали, что они являются удобными соединениями для синтеза широкого круга фторсодержащих соединений: α - и β -аминокислот, гетероциклов ряда хинолина, изохинолина, изоксазола, пиразола, индола, индолизина, имидазопиридина, имидазотиазола.



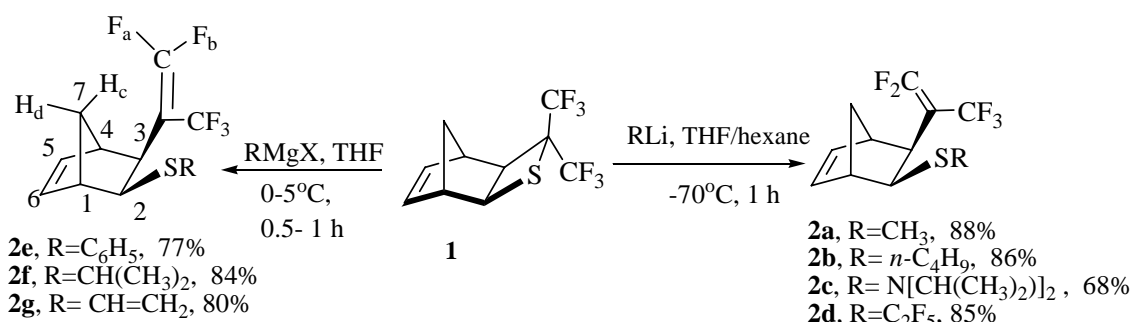
NEW STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF POLYFLUORINATED *Exo*-NORBORNENES

V. A. Petrov

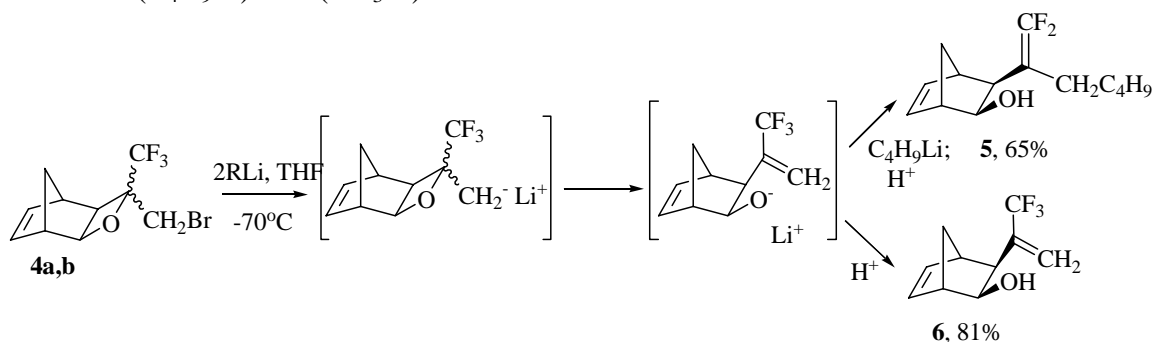
DuPont Central Research and Development *
Development Experimental Station PO Box 0328
Wilmington DE 19880-0328, USA

Recently we have developed a flexible synthesis of polyfluorinated *exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-enes (tricyclononenes) through cycloaddition reaction of quadricyclane to polyfluorinated olefins, carbonyl-, nitrogen- and sulfur-containing compounds. In this work it was demonstrated that polyfluorinated *exo*-tricyclononenes due to their high configurational stability, can be used as feedstock for the stereoselective preparation of polyfluorinated *exo*-norbornenes.

Due to substantial positive charge on sulfur atom in compound **1**, it reacts with organolithium and magnesium compounds selectively producing the corresponding *exo*-, *exo*-norbornenes **2a-2g** in high yield.



exo-3-Oxa-4,4-bis(trifluoromethyl)tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-ene (**3**) has relatively low reactivity, but it slowly reacts with butyl lithium at ambient temperature. The replacement of one CF₃- by BrCH₂- group significantly enhances the reactivity. The reaction of **4a,b** with alkyl lithium reagents results in interesting ring opening process, leading to the formation of norbornene **5** (C₄H₉Li) or **6** (CH₃Li).



Scope and mechanism of ring opening reactions will be discussed.

O-02

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКИЛХЛОРСУЛЬФИТОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ИХ УЧАСТИЕМ

**А. И. Рахимов^a, А. В. Налесная^a, Р. В. Фисечко^a, Р. Г. Федун^b, Н. А. Сторожакова^a,
А. С. Бабушкин^a**

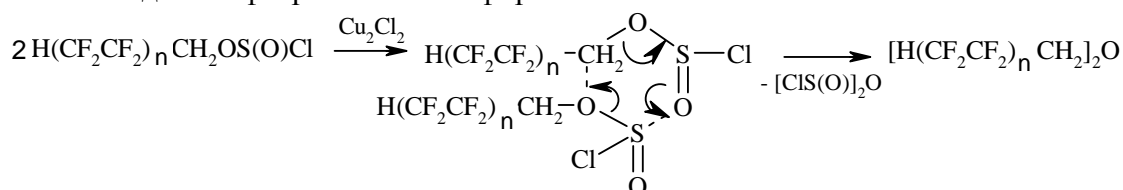
^aВолгоградский государственный технический университет, пр. В. И. Ленина, 28, 400131,
Волгоград, Россия, ^bИнститут химических проблем экологии РАН,
ул. Маршала Чуйкова, 65, оф. 510, 400005, Волгоград, Россия,
E-mail : organic@vstu.ru ; rakhimov@sprint-v.com.ru

Полифторалкилхлорсульфиты (ПФАХС) – уникальный класс соединений, отличающихся устойчивостью к разложению на хлоралканы, хлористый водород и диоксид серы¹. Нами разработан каталитический (амидами, кетонами) синтез ПФАХС реакцией полифторированных спиртов (ПФС) с тионилхлоридом SOCl₂. Квантово-химические расчеты методом AM1 наиболее вероятных стадий реакции, катализируемой амидами, и кинетика реакции указывают на бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения галогена, протекающий с поляризацией исходных реагентов через ассоциативные взаимодействия с образованием переходных состояний:



Протоноакцепторные соединения, такие как ацетон, катализируют эту реакцию. Обнаружены новые реакции полифторалкилирования по HO-, HOOC-группам ПФАХС с ПФС, алифатическими, олигомерными и полимерными спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами. Разработан синтез полифторалкиловых простых и сложных эфиров. Реакция ПФАХС по гидроксильной группе в салициловом альдегиде сопровождается циклизацией.

Необычно идет разложение ПФАХС, катализируемое однохлористой медью, с образованием диполифторалкиловых эфиров:



Таким образом, разработан простой метод полифторалкилирования функциональных соединений и полимеров с использованием промышленно доступных ПФС.

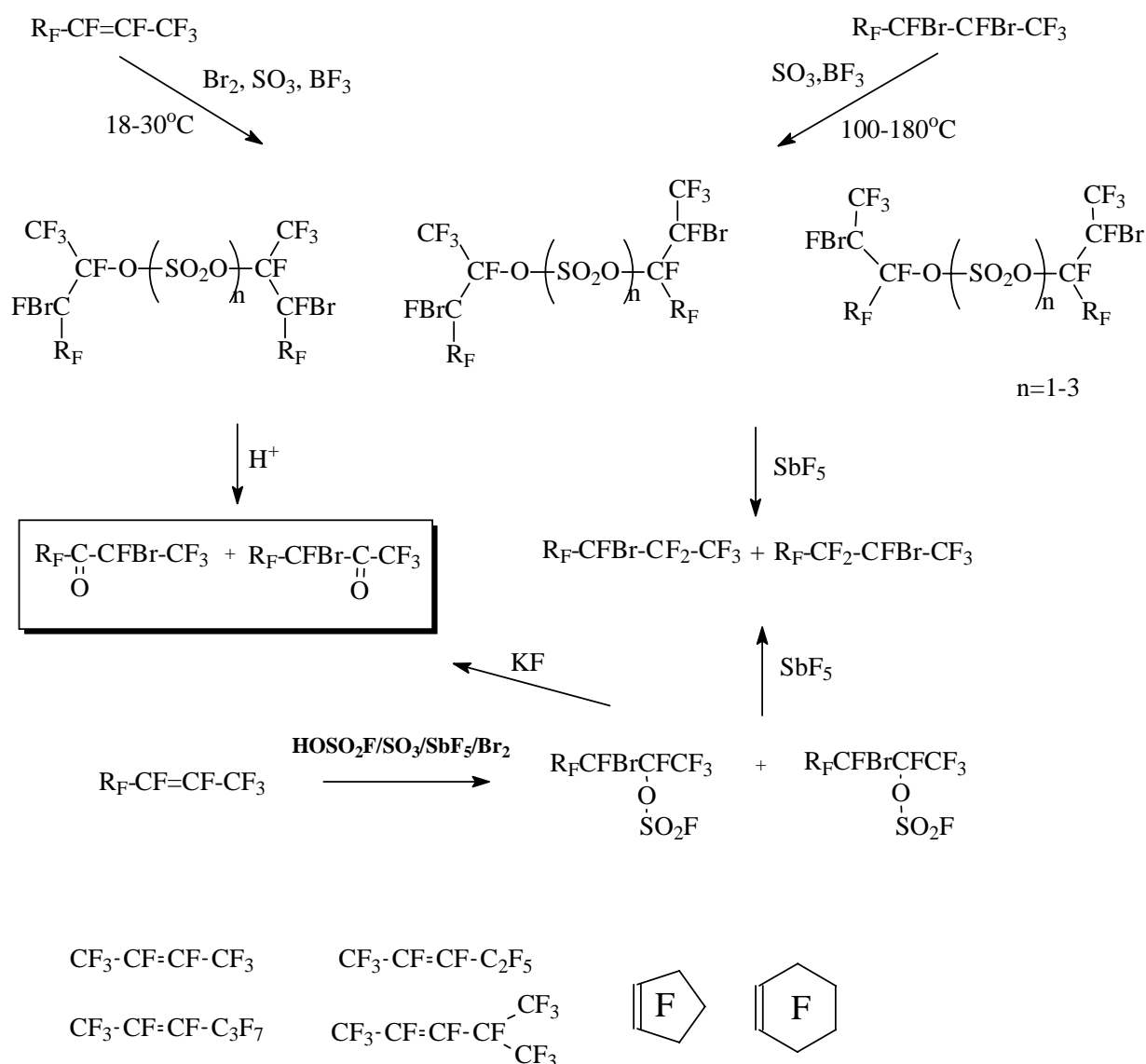
¹Рахимов А.И. et al. ЖОХ. 2004, Т. 74. Вып. 5, 868-869.

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ α -БРОМКЕТОНЫ. СИНТЕЗ

В. Ф. Черстков, Н. И. Делягина

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
 ул. Вавилова 28, 119991 Москва, Россия
 E-mail: vfc@ineos.ac.ru ; delyagina@ineos.ac.ru*

Найден новый метод получения перфторированных α -сульфатобромидов и α -фторсульфатобромидов сопряженным сульфатобромированием фторолефинов различного строения, а также сульфотриоксидированием вицинальных дибромперфторалканов в присутствии электрофильных катализаторов.



Изучена реакционная способность полученных α -сульфатобромидов и кетонов.
 Обсуждаются альтернативные методы синтеза.

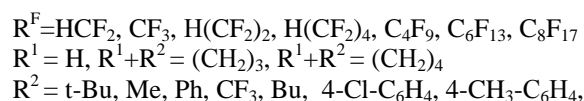
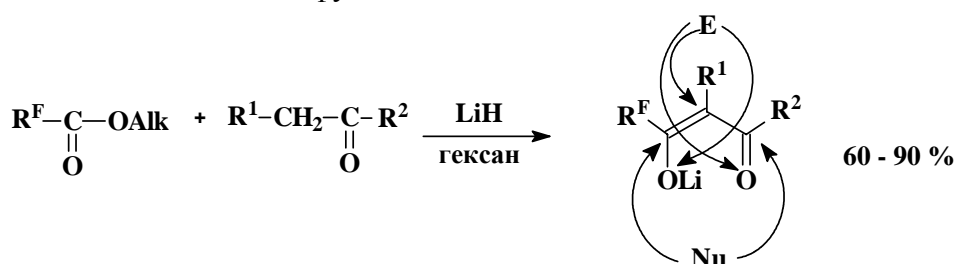
O-04

ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИЕ 1,3-ДИКЕТОНАТЫ ЛИТИЯ - ЦЕННЫЕ, УДОБНЫЕ И ДОСТУПНЫЕ СИНТОНЫ

В. И. Филякова, Н. С. Болтачева, О. А. Кузнецова, П. А. Слепухин, В. Н. Чарушин

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22,
620219, Екатеринбург, Россия, E-mail: cec@ios.uran.ru*

Обобщены данные по синтезу, строению и химическим свойствам фторалкилсодержащих 1,3-дикетонатов лития **1**. Наличие системы сопряженных связей, нескольких электрофильных и нуклеофильных центров в молекуле дикетонатов **1** определяет их ценность как полифункциональных синтонов.



РСА анализ 4,4-дифтор-1-фенилбутадионата-1,3 лития показал, что он имеет полимерное строение. В цепочках связей -O-Li-O- тетраэдрически координированные атомы лития чередуются с квадратно-бипирамидальными узлами, имеющими четыре связи Li-O и два слабых взаимодействия Li-F^1 .

Дикетонаты **1** являются универсальными реагентами для получения как нециклических фторалкилсодержащих соединений (β -дикетонатов и их хелатных комплексов, β -гидроксикетонатов, региоизомерных β -аминовинилкетонатов), так и самых разнообразных фторалкилсодержащих гетероциклов: изоксазолов, пиразолов, пиразолинов, пиримидинов, диазепинов и др.

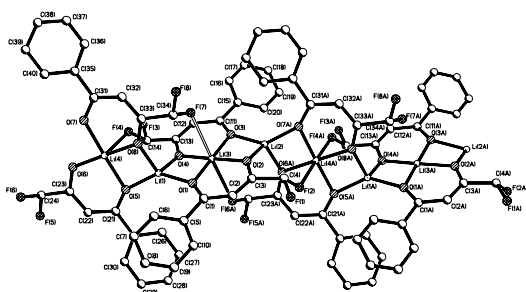


Рис. 1. Координация катионов Li в цепочечном фрагменте структуры 4,4-дифторметил-1-фенилбутадионата-2,4 лития

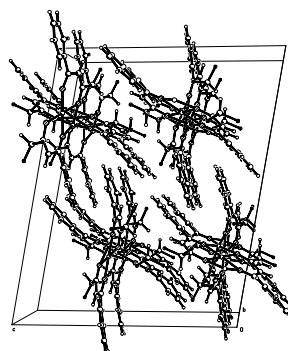


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле 1-фенил-4,4,4-дифторметилбутадионата-2,4 лития.

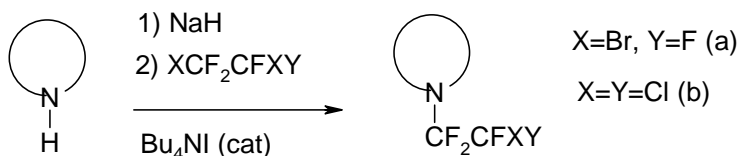
¹ Карпенко Н.С. *et al.* Журнал структурной химии 2005, **46**, с. 987-991.

1-ГАЛОПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОЛОВ

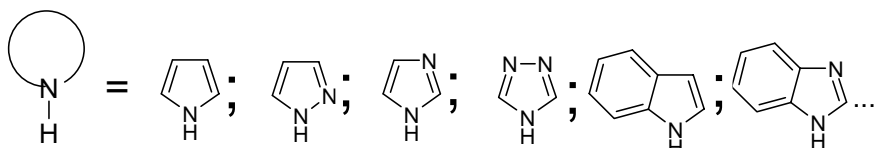
К. И. Петко, Т. М. Соколенко, Л. М Ягупольский

Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, 02094 Киев, Украина
E-mail: kirpet@ukr.net

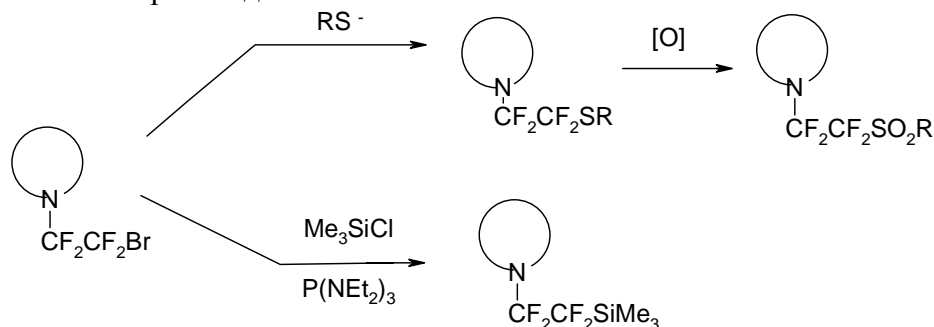
Исследованы реакции натриевых производных азотистых гетероциклов с доступными галоперфторэтанами - $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ (фреоном-114 Б2) и $\text{ClCF}_2\text{CFCl}_2$ (фреоном-113). Получены соответствующие гетероциклы с новыми фторсодержащими заместителями у атома азота – 2-бромтетрафтор- и 2,2-дихлортрифторэтильными группами (**1 a,b**).



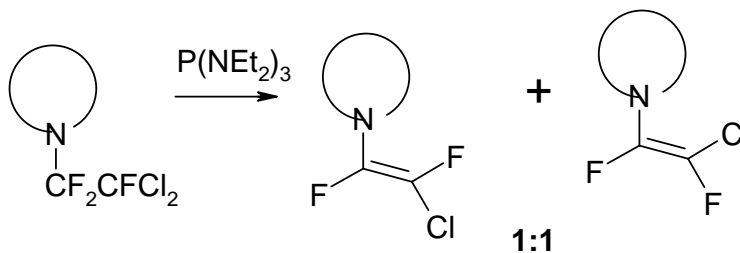
1 a,b



Исследованы реакции соединений типа **1a** по терминальному атому брома. Получены соответствующие сульфиды, сульфоны, сульфоновые кислоты и триметилсилильные производные.



Взаимодействием соединений типа **1b** с трис(диэтиламино)фосфином получены 1-(2-хлордифтор)этильные производные азотистых гетероциклов.



O-06

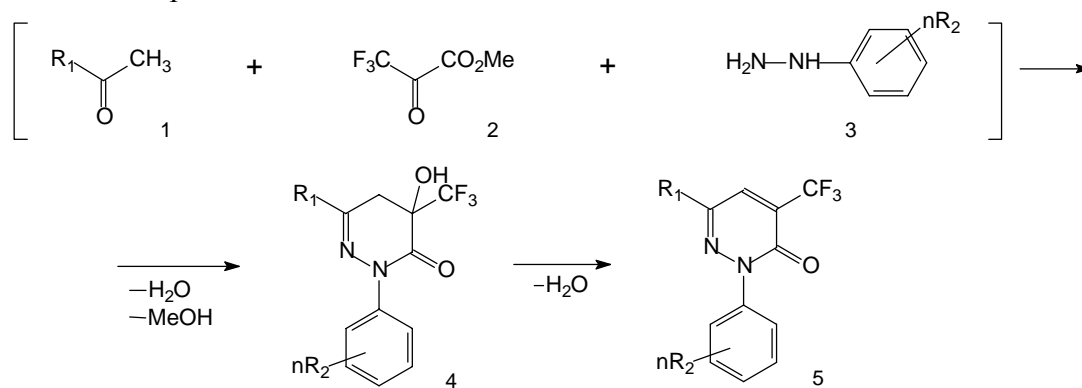
НОВАЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ - МЕТОД СИНТЕЗА 4-ТРИФТОРМЕТИЛПИРИДАЗИН-3-ОНОВ

В. И. Дяченко, А. С. Перегудов, Н. Д. Чкаников

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия, E-mail: vic-d@aport.ru*

Многокомпонентные реакции, приводящие к гетероциклическим соединениям, являются редкими находками в органической химии и весьма немногочисленны. Наиболее распространенными из них являются реакция Биджинелли, различные варианты синтеза 1,4-дигидропиридинов, пиридинов и пирролов по Ганчу, реакция Дебу, синтез хинолинов по Дебнеру-Миллеру, получение акридинов по Ульману¹.

Установлено, что кипячение в толуоле на протяжении 6-8 часов эквимольных количеств кетона **1**, метил трифторпирувата **2** и фенилгидразина **3** приводит к образованию неизвестных ранее замещенных 4-гидрокси-4-трифторметил-4,5-дигидро-2Н-пиридазин-3-онов **4** с выходом 65-85%. С другой стороны, при продолжительном ведении реакции на протяжении 2-3 суток конечными продуктами реакции являются производные 4-трифторметил-2Н-пиридазин-3-онов **5**.



$R_1 = \text{Alk, Ar, Heter}$
 $R_2 = \text{Alk, OMe, Hal, CF}_3, \text{NO}_2$

Дегидратация **4** существенно ускоряется кислотным или основным катализом. Кроме того, соединения **4** могут быть легко превращены в **5** с количественным выходом обычными дегидратирующими агентами.

Обсуждаются особенности и механизм реакции. Приводится сравнение обнаруженной трехкомпонентной реакции с известными методами синтеза пиридазинов. Анализируются границы применения новой стратегии синтеза этого класса соединений, биологическая активность **4**, **5** и других трифторметилсодержащих пиридазинов^{2,3}.

Структура синтезированных соединений доказана методом ЯМР (¹H и ¹⁹F), масс-спектрометрией и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке фирмы E. I. Du Pont de Nemours Co (проект МНТЦ).

¹ Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. // Именные реакции в органической химии, Москва, «Химия», 1976.

² US Patent No 6,333,413 B1, 2001.

³ US Patent No 6,482,773 B1, 2002.

СИНТЕЗ 3,3,3-ТРИФТОРМЕТИЛАРИЛПРОПИЛАМИНОВ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ 3-ТРИФТОРМЕТИЛПИРИДИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Д. В. Гусев, Ю. Б. Павлова, А. С. Перегудов, Н. Д. Чкаников

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия, E-mail: dgusev@ineos.ac.ru*

Трифторметильная группа, находящаяся в β -положении к гетероциклическому атому азота азинов, может участвовать в процессе необратимого ингибирования ферментов¹, что делает осмысленным поиск цитотоксических противоопухолевых агентов в ряду 3-трифторметилзамещенных пиридинов.

До настоящего времени синтез конденсированных 3- CF_3 -замещенных пиридинов был описан только в работе² исходя из 3,3,3-трифтор-2-метокси-2-арил-пропионитрила.

Нами было найдено, что производные тиофена и индола по известной схеме получить не удастся. Для получения соединений содержащих эти ароматические фрагменты мы разработали синтетические схемы (Рис. 1), в которых используется трифторацетилтиофен для синтеза 1-арил-4-(трифторметил)тиено[3,2-с]пиридинов и 3,3,3-трифтор-1-нитропропен³ в качестве ключевого реагента для 1-арил-4-трифторметил- β -карболинов.

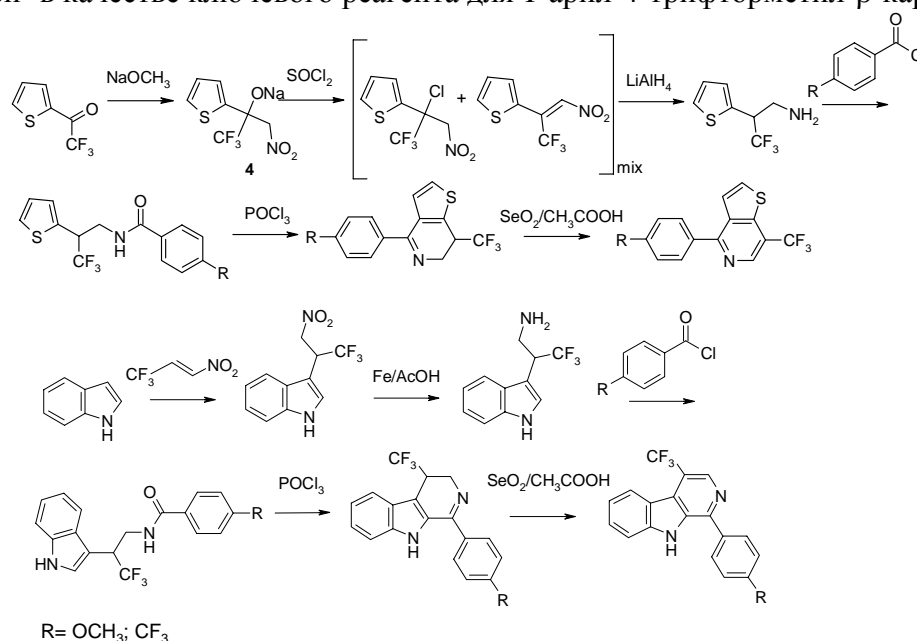


Рис. 1. Синтез 1-арил-4-(трифторметил)тиено[3,2-с]пиридинов и 1-арил-4-трифторметил- β -карболинов

Обсуждается возможность синтезов других конденсированных 3-трифторметилпиридинов, исходя из 3,3,3-трифтор-1-нитропропена.

Работа выполнена при поддержке E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc. в рамках контракта с Международным научно-техническим центром (МНТЦ) (проект ISTC-1016B) и Президиума Российской академии наук, грант ОХМ РАН (Отделения химии и наук о материалах) ОХ-10, программа ОХМ РАН "Биомолекулярная и медицинская химия".

¹ Sakai T.T. *et al. J. Med. Chem.* 1973, **16**, 1079.

² Poszavacz L. *et al. Tetrahedron* 2001, **57**, 8573-8580.

³ Satoru I. *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993, **66**, 2432.

О-08

СИНТЕЗ НИЗШИХ ПЕРФТОРАЛКАНОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГРАФИТА И ФТОРА

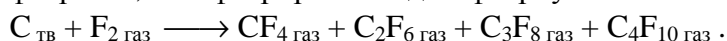
**Д. С. Пашкевич, Г. Г. Шелопин, Д. А. Мухортов, В. Б. Петров,
Ю. И. Алексеев, В. С. Асович, В. Г. Барабанов**

*ФГУП РНЦ «Прикладная химия», пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: pdsac@peterlink.ru*

Низшие перфторалканы – тетрафторметан, гексафторэтан, октафторпропан и декафторбутан – применяются в качестве газообразных, инертных в нормальных условиях носителей фтора для травления кремния в промышленности полупроводников. В традиционной промышленной технологии гексафторэтан и октафторпропан синтезируют с использованием озоноопасного хлорсодержащего сырья, производство которого должно быть прекращено. Поэтому разработка новых способов получения этих веществ является актуальной задачей.

В настоящее время с использованием в качестве сырья углерода и фтора в промышленности производят тетрафторметан CF_4 ¹ и полифторид углерода $(\text{CF}_x)_n$ ². Для получения этих веществ обычно используют стационарный слой углеродного порошка, при этом тетрафторметан синтезируют в режиме горения при температуре порядка 1500°C, а полифторид углерода - в режиме близком к изотермическому при температуре порядка 450-500°C.

В результате экспериментальных исследований нами показано, что при взаимодействии фтора и графита можно получать не только CF_4 и $(\text{CF}_x)_n$, но и гексафторэтан, октафторпропан и декафторбутан в смеси с тетрафторметаном:



Установлено, что при проведении синтеза в режиме близком к изотермическому при температуре порядка 550-600°C удается получать смесь перфторалканов, которая имеет следующий состав: CF_4 порядка 40-45 масс.%, C_2F_6 порядка 20-25 масс%, C_3F_8 порядка 15-20 масс.%, C_4F_{10} порядка 10 масс.%. В продуктах реакции в количестве 1-2% также присутствуют фторолефины – тетрафторэтилен и гексафторпропилен.

В лабораторных условиях для термостабилизации зоны реакции применяли динамические слои порошка графита – циркулирующий кипящий слой, восходящий газопылевой поток и свободно падающий слой.

На основании полученных экспериментальных данных была разработана принципиальная технологическая схема производства из графита и фтора CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} с содержанием основного вещества не менее 99.9%. Для промышленного применения был рекомендован реактор со свободно падающим слоем порошка графита. Для разделения синтезированных перфторалканов разработан узел ректификации.

Таким образом, на основании проведенного исследования созданы научные основы синтеза тетрафторметана, гексафторэтана, октафторпропана и декафторбутана из углерода и фтора.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 2198).

¹ Пашкевич Д.С. *et al.* Патент РФ №2117652.

² Куценко Ю.Б. *et al.* А.с. СССР №577175.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. Г. Назаров^a, В. П. Столяров^b, Л. А. Евлампиева^b, В. А. Баранов^b

^a*Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Вавилова, д.44-2, 119333, Москва, Россия,*

^b*Военная академия радиационной, химической и биологической защиты, Бригадирский пер., 13, 105005, Москва, Россия, E-mail: mzai2@ipiran.ru*

Представлен систематический анализ и экспериментальные результаты по формированию поверхностно фторированных и сульфированных полимеров с максимальными гидрофобностью (близкой к фторсодержащим полимерам) и гидрофильностью, превосходящей известные традиционные полимеры, для реализации высоких характеристик полимера в целом. Рассмотрены кинетические особенности протекания процессов модификации, в основном фторирования и сульфирования, поверхности различных полимеров - полиолефинов, галогенсодержащих полимеров, эластомеров различного химического строения и степени предельности и ряда других.

Исследованы структура и химический состав поверхностных слоев, получаемых в результате модификации. Использованы как расчетные, так и экспериментальные методы анализа - электронная спектроскопия для химического анализа, электронная зондовая спектроскопия, ИК-спектрометрия, элементный химический анализ, гравиметрический анализ и другие.

Показано, что наиболее эффективными характеристиками модифицированного слоя, отражающими комплекс его свойств, и модифицированного полимера в целом являются состав трансформированного в результате обработки слоя, его условная толщина, концентрационный профиль по толщине и степень модификации.

Предложена структурная послойная модель гетерофазно модифицированных полимерных материалов. Определен состав поверхностного фторированного слоя, предложены и рассчитаны поверхностные и объемные характеристики полимеров-аналогов и рассмотрена термодинамическая совместимость поверхностного, переходного слоев и объема полимера. Рассчитана толщина модифицированных слоев в зависимости от условий обработки и проведен сравнительный анализ с измеренными толщинами слоев.

Смоделированы и экспериментально воспроизведены равномерные, ступенчатые и мультишплетные (множественные) поверхностные модифицированные макро- и наноструктуры, обладающие рядом оригинальных, не присущих полимерам, получаемым традиционными способами, свойствами. Исследованы смачиваемость жидкостями, проницаемость по низкомолекулярным веществам, диэлектрические, адгезионные, трибологические свойства, биостойкость и биосовместимость, теплофизические и механические характеристики фторированных полимеров.

Предложен подход к целенаправленному выбору полимера и способа модификации его поверхности на основе традиционных физико-химических параметров с достижением высокой устойчивости модифицированного полимера к внешним воздействиям, в первую очередь, низкой проницаемости по низкомолекулярным веществам. Продемонстрированы примеры разработанных технологий фторирования поверхности различных изделий из полимеров - труб, емкостей, топливных баков и пленок, изделий из эластомеров (манжет, сальников, уплотнительных прокладок и других) с комплексом высоких эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-08035)

O-10

ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ПЕРФТОРАЛКИЛЕНОКСИДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

С. П. Круковский, А. А. Ярош, А. М. Сахаров

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
Ленинский проспект, 47, 119991, Москва, Россия
E-mail: yar@ioc.ac.ru*

В настоящее время анионной полимеризацией окисей перфторолефинов и фотоокислением перфторолефинов удается получить только олигомерные перфторалкиленоксиды. Высокомолекулярные линейные и сшитые полимеры с перфторалкиленоксидными звеньями можно синтезировать из этих олигомеров, содержащих реакционноспособные концевые группы (-CN, OCF=CF₂ и др.) или из перфторолигоэфиров с перекисными звеньями. Так, на основе динитрилов были получены линейные и сшитые полиперфтороксаалкилентриазины, которые отличались высокой термической стабильностью и морозостойкостью.

Морозостойкость линейных полимеров зависит от строения элементарного звена и определялась по эмпирической зависимости $T_g = 283,5 - 370 \alpha$ (K), где T_g - температура стеклования, α - отношение числа атомов кислорода к числу атомов фтора в звене полимера. Найденная зависимость применима и к полимерам других классов, содержащих перфторалкиленоксидные звенья в основной и боковых цепях макромолекул. Высокая морозостойкость этих полимеров, как было показано В. А. Пономаренко с сотр., обусловлена тем, что макромолекулы, содержащие звенья [CF₂O и CF₂CF₂O], обладают очень высокой термодинамической и кинетической гибкостью.

Была также определена зависимость температур стеклования и застывания олигомерных перфтороксаалкилентриазинов от величины их молекулярной массы.

Олигомерные перфтороксаалкилентриазины оказались эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции перфторполиэфиров при работе последних в контакте с различными металлами и их окислами при повышенных температурах.

Были синтезированы сшитые перфтороксаалкилентриазины и перфторполиэфиры с температурой стеклования до -145⁰С.

Полиперфтороксаалкилентриазины обладали высокой термической стабильностью, которая обусловлена высокой энергией активации термораспада связей С-О-С в полиперфторалкиленоксидах. Кроме того, триазиновый цикл эффективно препятствует цепному распаду полимерной цепи при термодеструкции.

Однако триазиновый цикл относительно легко подвергается деструкции при воздействии нуклеофильных реагентов. Заменяя триазиновые циклы ароматическими, удалось получить разветвленные и сшитые полиперфтороксаалкиленбензолы. Олигомерные перфтороксаалкиленбензолы с молекулярной массой 4000-8000 имели температуру стеклования от -40° до -96° и температуру 10%-ной потери массы 400-425°. Такие олигомеры и полимеры не разрушались в присутствии концентрированных кислот и щелочей при повышенных температурах.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ (T_C) ФТОРПОЛИМЕРОВ

А. Н. Коллар, М. А. Волкова, В. А. Губанов

ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева, ул. Гансальская, 1, 198035, С-Петербург, Россия

E-mail: vniisk@mail.ru

Известно улучшение низкотемпературных свойств фторкаучуков и фторуглеродных масел при введении простых эфирных групп в основную или боковые цепи. Как было показано ранее В. А. Пономаренко с сотрудниками¹, для ряда фторполимеров величина характеристического отношения ($h_0^2/Nl_{\text{расч}}^2$) и результаты конформационного анализа полиперфторалкиленоксидных полимеров свидетельствуют о том, что цепи $(CF_2CF_2O)_n$, $(CF_2O)_n$ являются сверхгибкими. Внутренние взаимодействия, за счет которых повышается равновесная гибкость, проявляются и во фторполимерах, содержащих атомы кислорода в боковых цепях.

На примере синтезированных перфторотриазиновых полимеров (ПФТ) получены качественные зависимости T_C от строения и длины цепи между триазиновыми циклами. Однако T_C большинства синтезированных ПФТ не укладывались в расчетную схему определения T_C , предложенную Л. А. Аскадским и Г. Л. Слонимским.

Основываясь на предположении, что влияние кислорода в основной и боковых цепях носит различный характер, а также исходя из экспериментально определенных значений T_C синтезированных нами ПФТ, нами определены численные значения новых величин инкрементов K_i^* :

№ п/п	Элемент	Условное обозначение	Численное значение (см ³ моль)
1	Кислород в боковой перфтороксаметиленовой цепи	K_0^* бок	-3,760
2	Кислород в перфторпропиленоксидных звеньях основной цепи	K_{01}^* осн	+1,324
3	Кислород в перфторэтиленоксидных звеньях основной цепи	K_{02}^* осн	-1,220
4	Триазиновое кольцо	K_0^* тр	+32,077

Используя найденные значения инкрементов K_i^* , нами вычислены T_C для большого числа ПФТ, а также других классов синтезированных нами фторполимеров (карбоцепных, фторалкоксифосфазеновых, фторсилоксановых, фторакрилатных и др.). Для большинства фторполимеров отклонение экспериментальных данных T_C от расчетных было в пределах 0 – 5 К. Показано, что эффект снижения T_C фторполимеров с перфтороксаметиленовыми боковыми цепями выражен у полимеров с более жесткой основной цепью (карбоцепной). Обращает внимание, что для полимеров с длинными перфтороксаметиленовыми боковыми группами T_C стремится к 102,5 К (-170,5°C). Это самая низкая T_C из всех известных в природе полимеров.

¹ Пономаренко В.А. *et al.* *Высокомолекулярные соединения*, 1981, 403.

O-12

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ

**А. П. Харитонов^a, Л. Н. Харитонова^a, В. В. Тепляков^b, Д. А. Сырцова^b, Р. Таега^c,
G. Ferrier^d, A. J. B. Kemperman^e, G.-H. Koops^e, A. Tressaud^f**

^aФилиал Института энергетических проблем химических проблем РАН, Черногловка, 142432, Россия, E-mail: khariton@biner.ac.ru; ^bИнститут нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, 117912, Москва, Россия; ^cAir Products GMBH, Hutterstrasse 50, 45527 Hattingen, Germany; ^dAir Products PLC, Weston Road, Crewe, Cheshire CW1 6BT, UK; ^eEuropean Membrane Institute, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands; ^fInstitute of Condensed Matter Chemistry, ICMCB-CNRS, University Bordeaux1, 33608 Pessac, France

Представлены результаты более чем 20-летних исследований как фундаментальных характеристик протекания процесса прямого фторирования полимеров и физико-химических свойств поверхностного модифицированного слоя, так и исследования возможностей улучшения газоразделительных свойств полимерных мембран и модулей и барьерных свойств полимерных емкостей на лабораторном уровне. Исследовались более чем 20 различных полимеров, в т.ч. полиолефинов, поликарбонатов, полиимидов, полисульфонов, простых и сложных полиэфиров, фенил-содержащих полимеров, кремний-содержащих полимеров, полиакрилатов, различных сополимеров и т.д. Были использованы следующие методы исследований: Фурье ИК-спектроскопия, спектроскопия в видимой и ближней УФ областях спектра, рефрактометрия, электронная микроскопия, газохроматографическое измерение транспортных свойств полимерных мембран, измерение поверхностной энергии полимеров, измерение проницаемости бензина через полимерные пленки, “in situ” интерференционная методика изучения кинетики формирования фторированного слоя и методика измерения плотности фторированных полимерных слоев малой толщины (0.5-10 мкм). Экспериментально установлено, что процесс формирования фторированного слоя на поверхности всех исследованных полимеров при прямом фторировании является диффузионно-контролируемым. Количественно измерены зависимости толщины фторированного слоя на поверхности полимера от состава и давления фторирующей смеси, времени и температуры обработки. Исследовано изменение химического состава, плотности, показателя преломления и поверхностной энергии при фторировании. Количественно исследована кинетика гибели долгоживущих радикалов во фторированных полимерах. Разработана теоретическая модель, описывающая кинетику и механизм прямого фторирования полимеров. Разработан способ улучшения барьерных свойств фторированного полиэтилена высокой плотности по отношению к смесям бензина и спирта. Показано, что при прямом фторировании плоских мембран и волокончатых мембранных модулей значительно улучшаются газоразделительные характеристики. У обработанных фтором мембран повышенная селективность разделения сочетается с практически неизменной производительностью по основному компоненту. Фторированные мембраны могут применяться для очистки водорода, получения гелия, очистки метана и т.д.

Исследования были поддержаны грантами ISF (No. NJG000), INTAS (No. 1277-96), NWO (No. 047.007.006) и 4-мя контрактами с компанией “Air Products PLC” (UK).

НОВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О РАДИАЦИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

**С. Р. Аллаяров^a, Ю. А. Ольхов^a, С. В. Коновалихин^a, Л. Д. Кисперт^b,
Д. А. Диксон^b, К. И. Мунтеле^c, Д. Ила^c**

^a *Институт Проблем Химической Физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская Область, Россия;* ^b *Химический Факультет Алабамского Университета, Таскалуса, Штат Алабама, США, 35487-0336;* ^c *Центр для Облучения Материалов, Алабамского A&M Университета в Нормале, Штат Алабама, США, 35762-1447; E-mail: sadush@icp.ac.ru*

Несоответствие высокой химической и термической стойкости политетрафторэтилена (ПТФЭ) с его очень низкой радиационной устойчивостью остается предметом острых дискуссий. ПТФЭ было присвоено звание «самого радиационно неустойчивого синтетического полимера». В то же время известно, что линейные перфторалканы (низкомолекулярные аналоги ПТФЭ) обладают большей радиационной стойкостью ($G=(1-5)$), чем их углеводородные аналоги ($G=(6-10)$). Кроме того, в ПТФЭ выход парамагнитных центров очень низкий ($G=0.25$), и он более чем на порядок меньше, чем в полиэтилене ($G=5.8$).

С помощью термомеханической спектроскопии удалось определить молекулярную массу в ПТФЭ до и после гамма облучения. В кристаллической фазе гамма-облучение снижает молекулярную массу закристаллизованных цепей низкотемпературной модификации и приводит к исчезновению промежуточной и высокотемпературной кристаллических фаз в результате их трансформации в аморфную.

Величина выхода деструкции ПТФЭ, вычисленная из начального участка кривых зависимостей усредненной по блокам молекулярной массы от дозы облучения, не превышает на воздухе $G=0.2$ и в вакууме $G=0.1$ разрывов цепи на 100 эВ поглощенной энергии. Величина выхода деструкции ПТФЭ, вычисленная из литературных данных по молекулярным массам ПТФЭ, составляет менее 0.1. Подобные величины выхода деструкции свидетельствуют о том, что ПТФЭ обладает радиационно – химической устойчивостью. По выходу деструкции цепи ПТФЭ более, чем на порядок по сравнению с ПЭ и более, чем на два порядка по сравнению с целлюлозой и полисульфонами, радиационно – химически устойчивый полимер.

Разрыв C–F связи является основным в процессе радиолиза ПТФЭ. Изменения, происходящие с макромолекулой ПТФЭ в результате образования радикала $-\text{CF}_2-\text{C}^\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$ смоделированы с помощью квантово-химического расчета геометрии молекулы $n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$ и радикала $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_8\text{FC}^\bullet(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$.

Полученные результаты показывают, что превращение молекулы $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ в радикал $\text{C}_{20}\text{F}_{41}^\bullet$ сопровождается сильной перестройкой молекулярной структуры. В твердой фазе такая реорганизация должна сопровождаться сильными изменениями кристаллической структуры. Можно предположить, что радикалы $-\text{CF}_2-\text{C}^\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$, образующиеся при радиолизе ПТФЭ, могут являться одним из основных источников разрушения кристаллической структуры полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (the Cooperative Grants Program of the U.S. Civilian Research and Development Foundation) (проект № 15199).

O-14

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАСПЛАВЕ

С. А. Хатилов

*ФГУП ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
ул. Воронцово поле, 10, 105064, Москва, Россия
E-mail: khatipov@cc.nifhi.ac.ru*

В работе дан обзор современного состояния исследований радиационно-химических процессов в политетрафторэтилене (ПТФЭ) и обсуждаются перспективы практического применения радиационного модифицирования ПТФЭ. Основное внимание уделено данным, полученным в последнее десятилетие.

Известно, что политетрафторэтилен (ПТФЭ) относится к числу полимеров, обладающих чрезвычайно низкой радиационной стойкостью. Воздействие ионизирующих излучений приводит к быстрому падению молекулярной массы и практически полной деградации механических свойств. В связи с этим возможность использования радиационно-химических методов улучшения свойств ПТФЭ всерьез не рассматривалась. Ситуация кардинально изменилась в последнее десятилетие в связи с обнаружением явления, заключающегося в перемене направления протекания радиационно-химических процессов. Оказалось, что в узкой температурной области, вблизи температуры плавления кристаллитов (327 °С), облучение ПТФЭ приводит не к деструкции, а к сшиванию полимерных цепей, образованию короткоцепных разветвлений, снижению степени кристалличности и формированию сетки физических узлов зацеплений. Особенностью ПТФЭ, отличающей его от других полимеров, является как само существование такой области температур, так и то, что протекание радиационных процессов в этой области сопровождается аномально высокими изменениями его макроскопических свойств.

В последние годы радиационное модифицирование ПТФЭ получило развитие как в научном, так и прикладном аспектах. В частности, для получения материалов нового поколения триботехнического и конструкционного назначения, включая получение композиционных материалов (с дисперсным или волоконным наполнением). Это направление активно развивается научными группами не только в России, но и в Японии и Германии.

В настоящей работе проведен анализ результатов исследований структуры и свойств ПТФЭ, облученного в состоянии расплава, результатов исследований механизма радиационно-химических процессов, приводящих к наблюдаемым эффектам, а также прикладных проблем, связанных с применением новых материалов.

В докладе представлены результаты изучения износостойкости, коэффициента трения, ползучести, термомеханических и прочностных свойств радиационно-модифицированного ПТФЭ, полученные в НИФХИ им. Л. Я. Карпова. Обсуждается возможный сценарий радиационно-химических процессов, позволяющий объяснить всю совокупность экспериментальных данных, включая данные ИК-спектроскопии, ЯМР ^{13}C , ^{19}F , ЭПР, ДСК, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии и др.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ СИСТЕМ

И. А. Новаков^а, Н. А. Сторожакова^а, А. П. Краснов^б, В. Б. Иванов^с, Я. В. Зубавичус^б

^а*Волгоградский государственный технический университет,
пр. Ленина, 28, 400131, Волгоград, Россия*

^б*Институт элементарной органической химии имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия*

^с*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, 117218, Москва, Россия
E-mail: organic@vstu.ru*

Введение полифторированных соединений в количествах 0,05-1 масс.ч. в поликапроамидные (ПКА) композиции улучшает их трибологические свойства.

Нами выявлена каталитическая роль 1,1,5-тригидроперфторпентанола (ТПФП) на стадии раскрытия ϵ -лактамного цикла и участие его в стадии роста макромолекулярной цепи при гидролитической полимеризации ϵ -капролактама, что приводит к получению полимера с большей молекулярной массой и высокой термической стойкостью.

Введение ТПФП в ПКА гранулы улучшает их гидролитическую и термическую стойкость, а получаемое из них ПКА волокно имеет по сравнению с немодифицированным ПКА волокном более высокую стойкость к окислительной «темновой» и УФ-деструкциям^{1,2}.

При формировании неориентированных ПКА пленок из растворов муравьиной кислоты введение полифторированных спиртов (ПФС) повышает долю упорядоченно связанных полимерных молекул в строго плоской транс-конформации за счет их перехода в гош-конформацию (составляющей аморфную фазу), что способствует образованию водородных связей между амидными группами макромолекул соседних слоев, и возрастает содержание α -кристаллической структуры.

Полифторалкилирование концевых NH_2 -, HOOC -групп в олиго- и поли- ϵ -капроамидах действием на них ПФС или полифторалкилхлорсульфитов приводит к получению материалов (в сочетании с Т-2, МИК Т-2) с пониженной горючестью (КИ=29) и улучшенными трибологическими свойствами³.

Фторсодержащее ПКА волокно рекомендовано для получения хирургического шовного материала, способствующего более быстрому заживлению рубца.

Разработаны хлопчатобумажные ткани с вложением в них фторсодержащего ПКА волокна с комплексом улучшенных потребительских свойств: высокими прочностными показателями, повышенной износостойкостью, стойкостью к циклическим нагрузкам, хорошей гигроскопичностью⁴.

¹ Новаков И.А. *et al.* *Высокомолекулярные соединения. Б.* 2005. **47**, 2186-2190.

² Новаков И.А. *et al.* *Высокомолекулярные соединения. Б.* 2006, **48**, 121-125.

³ Кузнецова О.Г. *et al.* *Хим. Волокна*, 2002, 24- 28 .

⁴ Новаков И.А. *et al.* *Докл. Междунар. Конф. "Композит-2004"*, Саратов, 2004, 316.

O-16

ЗАО «АСТОР» - ПРОИЗВОДИТЕЛЬ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОСОБО ЧИСТЫХ ГАЗОВ

Д. В.Виноградов

*ЗАО «АСТОР» 188663, Ленинградская обл., Всеволожский р-н., пос. Кузьмолловский, Россия
E-mail: DV@astor.ru*

Компания «АСТОР» основана в 1995 г. Основателями компании являлись ведущие специалисты в области фтора и фторированных соединений, пришедшие из РНЦ «Прикладная химия» - ведущего научно-исследовательского института в области химии фтора.

Основной областью деятельности ЗАО «АСТОР» является производство особо чистых фторсодержащих газов, находящихся применение в микроэлектронике.

В настоящее время ЗАО «АСТОР» является научно-производственной компанией. Вскоре после основания компании была образована исследовательская лаборатория с целью разработки и внедрения собственных технологий производства фторсодержащих веществ. За время работы лаборатории созданы ряд технологий, которые защищены более чем 20 патентами. Производственный комплекс и исследовательская лаборатория расположены в пос. Кузьмолловский около С.-Петербурга на принадлежащих ЗАО «АСТОР» производственных площадях. Они оборудованы современным технологическим и аналитическим оборудованием.

С 1996 г. ЗАО «АСТОР» активно работает с лидером производства элементарного фтора в России – Ангарским электрохимическим комбинатом. В результате партнерского взаимодействия было создано производство тетрафторметана (CF_4) качества 6.0 мощностью 500 т/год. Новым совместным проектом является производство трифторида азота (NF_3) качества 3.0. Технологии производства CF_4 6.0 и NF_3 3.0 разработаны в ЗАО «АСТОР» и переданы в АЭХК по лицензионному соглашению.

С самого начала работы усилия компании направлены на расширение номенклатуры фторсодержащих особо чистых газов, предлагаемых нашим клиентам. В компании созданы установки по перекачке CF_4 6.0 мощностью 300 т/год, по очистке октафторпропана (C_3F_8) 5.0 и октафторциклобутана (с- C_4F_8) 5.0 – мощностью по 100 т/год каждая и по синтезу и очистке тетрафторида кремния (SiF_4) 4.0 мощностью 30 т/год.

В настоящее время разработаны технологии производства перспективных газов для микроэлектроники- 1,3 гексафторбутадиена (C_4F_6) 4.0 и октафторциклопентена (с- C_5F_8) 4.0.

Компания прилагает большие усилия для обеспечения стабильности производства и качества продукции. В 2005 г. компания сертифицирована по международному стандарту ISO 9001:2000.

Сотрудничая с ЗАО «АСТОР», Вы найдете не только высококачественную продукцию, но и оперативную техническую поддержку. Мы готовы выполнить любые пожелания заказчика от производства продукта, имеющего не стандартную спецификацию, до создания производства нужного продукта.

СУПЕРФЛУВИС – НОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА-4 И УГЛЕВОЛОКОН

**П. Н. Гракович^а, В. А. Шелестова^а, В. В. Серафимович^а,
С. Г. Данченко^а, А. В. Смирнов^б**

^а*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова 32 а, 246050 Гомель, Беларусь, E-mail: otdel_9@hotmail.com;*

^б*ОАО «Сумское НПО им. М.В. Фрунзе», ул. Горького 58, 40004 г. Сумы, Украина*

Рынок композиционных материалов на основе фторопласта-4 растет существенно более быстрыми темпами, чем рынок чистого ПТФЭ. Для новой техники наиболее востребованы материалы с самыми высокими характеристиками, позволяющими добиться мировой конкурентоспособности по качеству изделий в целом. В этом случае проблемы высокой стоимости материала могут отойти на второй план.

Среди серийно выпускаемых в СНГ композитов антифрикционного назначения самыми современными материалами длительное время были «Флубон» и «Флувис», представляющие собой фторопласт-4, наполненный измельченными углеродными волокнами (УВ). По своим характеристикам они значительно превосходят выпускаемый с 60-х годов композиционный материал Ф4К20. Применение УВ, существенно более дорогих, чем кокс, помимо более высокой износостойкости и лучшей теплопроводности обеспечило отсутствие износа металлической поверхности контртела. Это многократно снижает затраты на ремонт и оправдывает более высокую стоимость композита.

Организовав в конце 90-х годов серийный выпуск материала Флувис, и проанализировав уровень его свойств, мы пришли к выводу о возможности значительного повышения характеристик композита путем обеспечения технологической совместимости компонентов. Требовалось изменить характер смачивания поверхности углеволокон фторопластом. Для этого разработан оригинальный метод модифицирования УВ путем плазмохимического формирования на их поверхности слоя фторполимера толщиной в десятки нанометров.

Уже первые образцы дали поразительные результаты. Плотность композита возросла на 5...8%! Это значит, в материале из необработанных волокон 5...8% объема занимали поры, которые при улучшении смачиваемости УВ удалось убрать. Прочность на разрыв композита стала равной прочности исходного фторопласта-4: 30...35 МПа. На 20...50% выросла теплопроводность, и на 20...30 — твердость. Модуль Юнга с 350...500 МПа вырос до 650...900 МПа. Предел текучести при сжатии с 18...21 МПа увеличился до 22...25 МПа, а прочность на сжатие (при 10% деформации) с 27...30 до 35...36 МПа. Особенно заметно увеличились прочностные характеристики при повышенных температурах. Так у аналогов при 150 °С предел текучести при сжатии очень мал, а у композита из модифицированных УВ он составляет 6,5...7 МПа. Увеличение твердости и теплопроводности обеспечило значительное повышение износостойкости – в 1,5...3 раза.

С 2005 г. организован опытно-промышленный выпуск композита, который получил собственное имя – СуперфлувисTM. В настоящее время его испытания проводятся на полусотне ведущих предприятий СНГ. Первые полученные результаты подтверждают высокие характеристики материала. Заинтересованность промышленности потребовала наращивания объемов выпуска и совершенствования маркетинговой стратегии, что на данном этапе является главным приоритетом нашей работы.

О-18

ТОНКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

**М. О. Галлямов^а, Л. Н. Никитин^б, В. М. Бузник^с, Э. Е. Саид-Галиев^б,
А. Р. Хохлов^{а,б}**

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, Ленинские Горы, Россия; ^бИнститут элементоорганических соединений имени
А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, Россия, E-mail: lnik@ineos.ac.ru;
^сИнститут физико-химических проблем керамических материалов РАН,
ул. Озерная, 48, Москва, Россия

Преимуществом использования сверхкритического (СК) CO₂ при приготовлении тонкопленочных покрытий является зависимость его растворяющей способности от температуры и давления, что позволяет реализовать оптимальную динамику процесса осаждения полимерных молекул. Отсутствие у CO₂ жидкой фазы при атмосферном давлении дает возможность исключить переорганизацию осажденных на подложку молекул при высыхании покрытия из-за влияния сил поверхностного натяжения и позволяет решить проблему остаточного растворителя. В настоящей работе в качестве полимерного материала для осаждения на подложки в условиях СК CO₂ использовался ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), который является продуктом термогазодинамической деструкции промышленного политетрафторэтилена (фторопласта-4), а также сополимер Teflon AF 2400 (США), $M_n=10^5$, плотностью $\rho = 1,6$ г/см³, $T_c=250$ °С. Экспериментально установлено, что из многих фторполимеров эти материалы могут быть растворены в СК CO₂. В качестве подложек для нанесения полимерных покрытий были выбраны слюда (мусковит) и высокоориентированный пиролитический графит (пирографит). Оба материала позволяют межслойным расщеплением формировать атомарно гладкие участки (с шероховатостью на нангстромном уровне). Типичная область растворимости полимеров лежит в области $T > 65$ °С, $P > 50$ МПа. Вывести полимерный раствор в сверхкритической CO₂ из области растворимости можно различными способами, например: 1) снижая температуру герметически закрытой кюветы; 2) снижая давление посредством выпуска CO₂ из кюветы. Рис.1 иллюстрирует получение тонких пленок фторсодержащих полимеров на различных подложках.

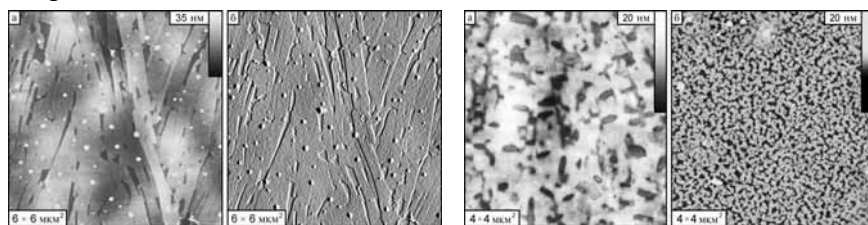


Рис. 1. Пленка AF 2400, осажденная на пирографит (а) и пленки из УПТФЭ, осажденные на пирографит (б) и слюду (в). Толщина пленок составляет 4-8 нм.

(а)

(б)

(в)

Тонкопленочные покрытия из AF 2400 и УПТФЭ, приготовленные методом осаждения из СК CO₂, могут быть весьма интересны в свете их потенциального применения в оптике, электронике и других областях техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 04-03-32311, 04-03-39012, 04-03-32879, 04-03-08143, 04-03-32297 и 05-03-33046), Российской академии наук (гранты в рамках комплексных программ ОХНМ РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” и “Создание новых металлических, керамических, стекло, полимерных и композиционных материалов”).

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ, ГИДРОФОБНЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Д. П. Кирюхин^a, И. П. Ким^a, В. М. Бузник^b

^a*ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская. обл., Россия;* ^b*ИФХПКМ РАН, Москва, Россия*
E-mail: kir@icp.ac.ru

К недостаткам политетрафторэтилена (ПТФЭ) следует отнести его нерастворимость практически во всех известных растворителях, что сильно ограничивает возможности его применения и усложняет технологию нанесения фторполимерных покрытий. Использование метода радиационного инициирования позволяет получать новые продукты на основе ТФЭ для создания защитных, гидрофобных и антифрикционных покрытий. Существенным преимуществом радиационно-химического синтеза является независимость скорости инициирования реакции от температуры и отсутствие вещественных инициаторов, эмульгаторов и катализаторов процесса, т.е. возможность получения высокочистых продуктов при экологичности технологии. В докладе приводятся данные получения растворимых теломеров ТФЭ в результате радиационной теломеризации мономера в растворителях. Исследованы кинетика и механизм реакции и свойства синтезированных теломеров. Полученные растворы могут быть использованы для создания тонких защитных покрытий. После обработки на поверхности образуется тонкая пленка (1-5 мкм), обладающая свойствами близкими к свойствам ПТФЭ. Нанесение покрытия не вызывает трудностей и не отличается от традиционных способов, используемых при нанесении лаков и красок (кистью, окунанием, пульверизатором). Растворы могут сохраняться в закрытых сосудах без изменения своих свойств долгое время. Раствор теломеров ТФЭ можно применять для пропитки тканей, дерева, асбеста и других материалов, для придания им химической стойкости, водоотталкивающих и антифрикционных свойств. Незначительная толщина покрытия позволяет получать покрытия с хорошей теплопроводностью, прозрачностью и выгодными экономическими показателями. Физико-химические свойства покрытий позволяют использовать растворы для интенсификации процессов конденсации воды в теплообменных аппаратах и защиты оптических материалов.

Другим существенным преимуществом радиационного инициирования является возможность модификации поверхности методом пострадиационной прививочной полимеризации при различных температурах. Этот метод позволяет осуществить прививку ТФЭ на различные полимерные материалы, каучуки и изделия из них. Значительный интерес представляет прививочная полимеризация на поверхности твердых неорганических веществ, таких, как окислы металлов, природные минералы, силикагели, микропористые стеклянные волокна, активированный уголь и пористый углеродный сорбент. В результате получены продукты, сочетающие в себе все ценные свойства фторполимерного покрытия и минерального каркаса.

O-20

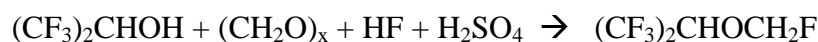
INHALATIONAL FLUOROETHER ANESTHETIC SEVOFLURANE

L. A. Rozov^a, R. A. Lessor^a, K. Ramig^b, L.V. Kudzma^a

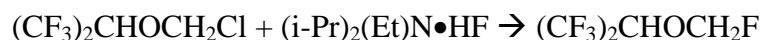
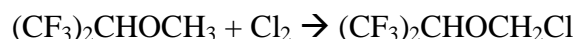
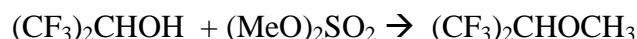
^a*Baxter International Inc., 95 Spring Street, New Providence, New Jersey 07974, USA
E-mail: leo_rozov@baxter.com*

^b*Department. of Natural Sciences, Baruch College/CUNY, 17 Lexington Ave.,
New York, NY 10010, USA*

Фторированный ингаляционный анестетик сивофлуран [фторметил-2,2,2-трифтор-1-(трифторметил)этиловый эфир] был впервые применен в клинической практике в 1994 году. Первый промышленный метод синтеза этого препарата был основан на реакции фторметилирования гексафторпропанола системой формальдегид/фтористый водород в присутствии дегидратирующего агента - серной кислоты.^{1,2}



Нами разработан трехстадийный процесс для производства сивофлурана:^{3,4}



Кислотный гидролиз промежуточных соединений, образующихся при производстве сивофлурана, а также разнообразных побочных продуктов этого синтеза приводит к регенерации гексафторпропанола, что существенно увеличивает выход целевого продукта.⁵

Сивофлуран, являющийся чрезвычайно ценным фармацевтическим препаратом, обладает также целым рядом интересных химических свойств. Так, например, сивофлуран может выступать в качестве источника фтор-иона в реакциях галогенидного обмена.⁶



¹ Coon C.L. *et al.* US Patent 4,250,334, **1981** (Baxter Travenol Laboratories).

² Coon C.L. *et al.* US Patent 4,469,898, **1984** (Baxter Travenol Laboratories).

³ Kudzma L.V. *et al.* US Patent 5,886,239, **1999** (Baxter International Inc.).

⁴ Kudzma L.V. *et al.* *J. Fluorine Chem.*, 2001, **111**, 11-16.

⁵ Rozov L.A. *et al.* US Patent 6,987,204, **2006** (Baxter International Inc.).

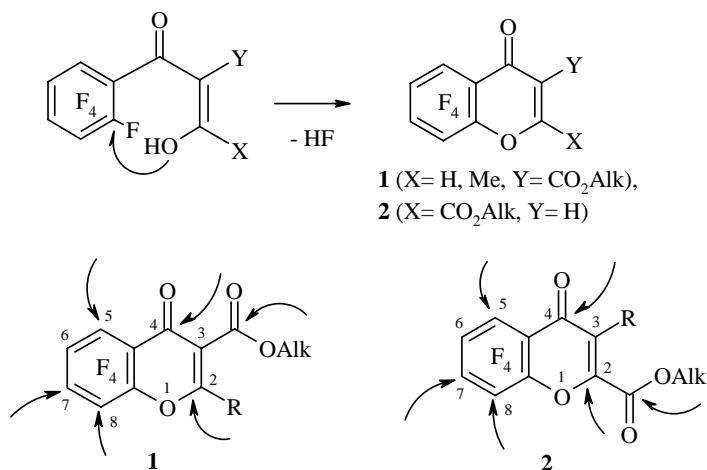
⁶ Rozov L.A. *et al.* *J. Fluorine Chem.*, 1998, **88**, 51.

СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИИ АЛКОКСИКАРБОНИЛ-5,6,7,8-ТЕТРАФТОРХРОМОНОВ

Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин

*Институт органического синтеза УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/ Академическая, 20/22, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: saloutin@ios.uran.ru*

Хромоновый фрагмент является важной структурной компонентой ряда биологически активных соединений как синтетического, так и природного происхождения, многие из которых успешно применяются в медицинской практике. Кроме того, хромоны служат строительными блоками в синтезе соединений различных классов. Нами разработаны удобные методы синтеза 2(3)-алкоксикарбонил-5,6,7,8-тетрафторхромонов **1**, **2** и изучены пути их трансформаций. Для синтеза хромонов **1**, **2** использовали внутримолекулярную циклизацию соединений, имеющих винильный фрагмент с вициально расположенными пентафторбензоильной и гидроксильной группами. Хромоны **1**, **2** являются полифункциональными соединениями, способными к различным трансформациям под действием нуклеофильных реагентов. Атака нуклеофила в зависимости от условий реакции и типа нуклеофила может осуществляться: — по атому углерода C(2), при этом присоединение нуклеофила по C(2)=C(3) связи возможно с сохранением пиринового ядра или с раскрытием гетероцикла и образованием производных 2-амино-4-(2-гидрокси-3,4,5,6-тетрафторфенил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты; — по карбонильному атому углерода C(4); — по ароматическому кольцу по активированным центрам C(7) и C(5); — по алкоксикарбонильной группе (центр C(9)).



Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант № НШ-9178.2006.3) и Фонда содействия отечественной науке.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ХИНОЛОНОВ, ХИНАЗОЛИНОВ, БЕНЗОТИАЗИНОВ

Э. В. Носова, А. А. Лаева, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин

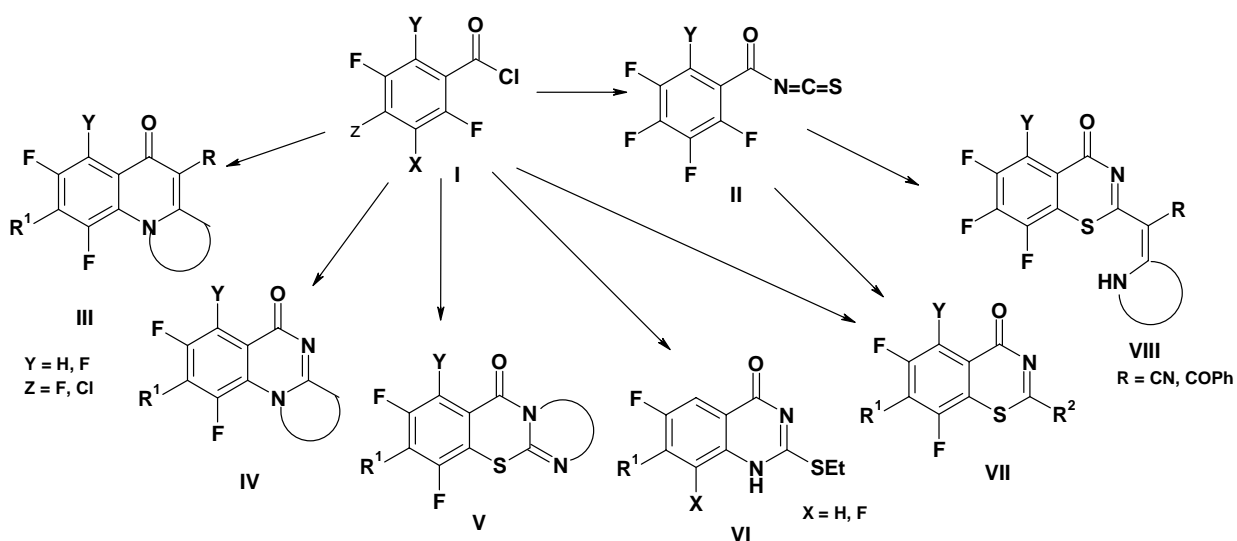
Уральский государственный технический университет, ул. Мира 19,
620002 Екатеринбург, Россия; E-mail: ndvd@unets.ru

В последнее время возрос интерес к фторсодержащим конденсированным производным азаетероциклов, так как многие из этих соединений обладают биологической активностью.

Разработаны способы получения пиридо- и бензимидазо[а]-аннелированных хинолонов (III), азо- и азино[а]-аннелированных хиназолинов (IV), имидазо[2,1-*b*]бензотиазинов (V), 1Н-хиназолин-4-онов (VI) и 2-арил(гетерил)-[1,3]бензотиазинов (VII), основанные на взаимодействии хлорангидридов фторсодержащих бензойных кислот с динуклеофилами.

Нами впервые использован новый фторсодержащий синтон – полифторбензоилизотиоцианат – для построения фторсодержащих гетероциклов. Взаимодействие циклоалкилиминов, аминоазино, аминоазолов и СН-активных бензимидазолов и пиридинов с полифторбензоилизотиоцианатами (II) приводит к образованию производных [1,3]бензотиазина (VII, VIII). Изучены реакции аминодефторирования синтезированных соединений, а также замещение группировки в положении 2 соединений (VI-VIII) при действии нуклеофилов.

(Полифторбензоил)тиомочевины, образующиеся при присоединении по связи N=C изотиоцианатов (II) арил(гетерил)аминов, гидразинов, гидразидов, тиосемикарбазидов и других N-нуклеофилов, могут подвергаться циклизации не только с участием орто-атома фтора, но и по C=O и C=S связям, что приводит к образованию фторсодержащих [1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиримидинов, бензо[4,5]азоло[2,3-*c*][1,2,4]-триазолов, 1,5-дигидро[1,2,4]триазол-5-тионов, тиазолидинов и 1Н-1,2,4-триазолов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 06-03-32747, № 04-03-96107-Урал и № 04-03-96011-Урал), грантов Минобразования и CRDF, Annex BF4M05, EK-005-X2[REC-005], “BRNE 2004 post-doctoral fellowship award” Y2-C-05-01, а также грантов Президента РФ МК-1492.2005.03 и НШ-9178.2006.3.

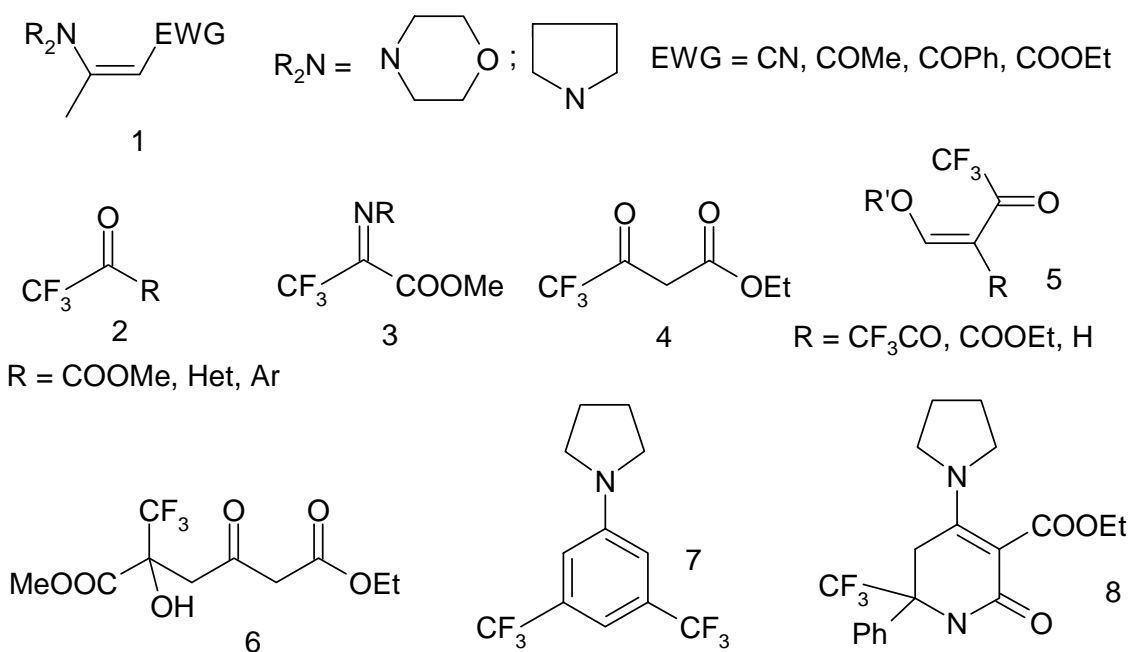
ПУШ-ПУЛЬНЫЕ ЕНАМИНЫ В СИНТЕЗЕ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ, КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Н. Костюк, Д. М. Волочнюк, Д. А. Сибгатулин, Ю. В. Священко

*Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская 5, Киев 94, 02094, Украина
E-mail: A.kostyuk@enamine.net*

Фторорганические соединения проявляют уникальные свойства, и их потенциал все более широко используется в различных областях жизни, особенно в фармацевтической и агрохимической промышленности. Введение фтора в алифатические, карбо- и гетероциклические соединения позволяет существенно изменять их физико-химические свойства, такие как кислотность и основность, липофильность и способность образовывать водородные связи. Для успешного поиска новых лекарственных средств необходимо синтезировать большое количество соединений с различными физико-химическими параметрами. Однако прямое введение трифторметильной группы в уже готовый субстрат часто является весьма сложной задачей.

Мы разработали метод синтеза трифторметилсодержащих алифатических, карбо- и гетероциклических соединений с использованием легко доступных пуш-пульных енаминов **1** и трифторметил-содержащих субстратов **2-5**.^{3,4,5,6}



Данный метод позволил синтезировать ряд новых трифторметилсодержащие производные, например **6-8**.

³ Volochnyuk D.M. et al. *Tetrahedron*, 2005, **61**/11, 2839.

⁴ Volochnyuk D.M. et al. *Tetrahedron*, 2004, **60**/10, 2361.

⁵ Sibgatulin D.A. et al. *Synlett*, 2005, 1907.

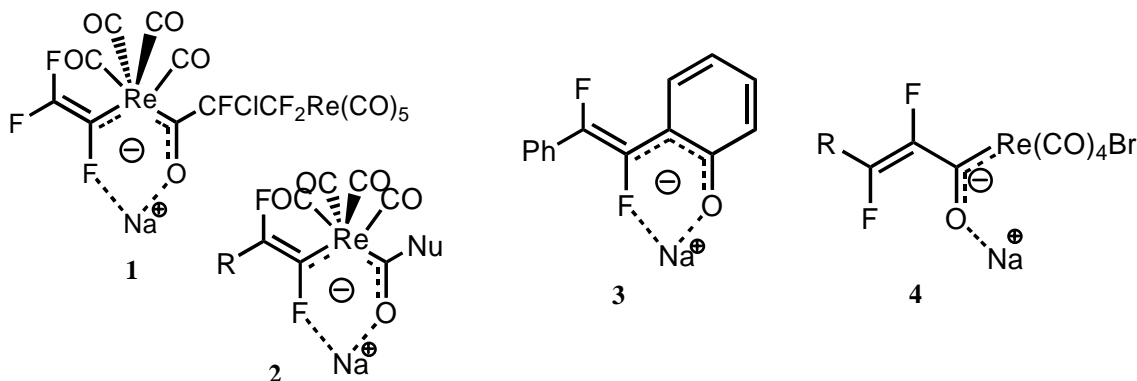
⁶ Volochnyuk D.M. et al. *Synthesis*, 2004, (13), 2196.

КООРДИНАЦИЯ С-F...NA В РАСТВОРАХ β-ФТОРЕНОЛЯТОВ И α-ФТОРВИНИЛ(АЦИЛ)РЕНАТОВ

П. К. Сазонов, Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая

*МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы д. 1, стр. 3, 119992, Москва, Россия
E-mail: petr@elorg.chem.msu.ru*

Способность фторорганических соединений участвовать в координации катионов металлов за счёт атомов фтора, выступающих в качестве жёстких донорных центров, при всей своей очевидности, не была распознана вплоть до 80-х годов XX века.⁷ В настоящее время накоплено уже достаточно много данных о контактах CF...Mⁿ⁺ в кристаллической фазе, но известно только несколько примеров, когда такой контакт сохраняется в растворе.



Мы обнаружили, что в растворах соединения **1** сигнал α-F в спектре ЯМР ¹⁹F расположен в необычно сильном поле и уширен, но смещается на 10 м.д. в слабое поле и сужается при добавлении к раствору 18-краун-6 эфира. Такое поведение является признаком координации CF...Na. Обнаруженный эффект оказался общим для серии полученных α-фторвинил(ацил)ренатов **2**, причём смещение сигнала α-F в сильное поле при добавлении краун-эфира достигает 15 м.д. Синтез и изучение ЯМР ¹⁹F спектра модельного соединения **3** показало, что для проявления данного эффекта не обязательно присутствие рения. Однако в других β-F оксианионах, изоэлектронных **1** – **3**, например **4**, эффект координации CF...Na не проявляется.

Исследуемые анионы можно рассматривать как аналоги β-дикетонатов, в которых один из атомов кислорода заменён атомом фтора. Для того, чтобы понять чем определяется повышенная способность CF связей к координации с катионами, строение и устойчивость расширенной серии модельных CF...Na...OC хелатов рассчитана методами квантовой химии (HF, MP2, B3LYP).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-03-32905).

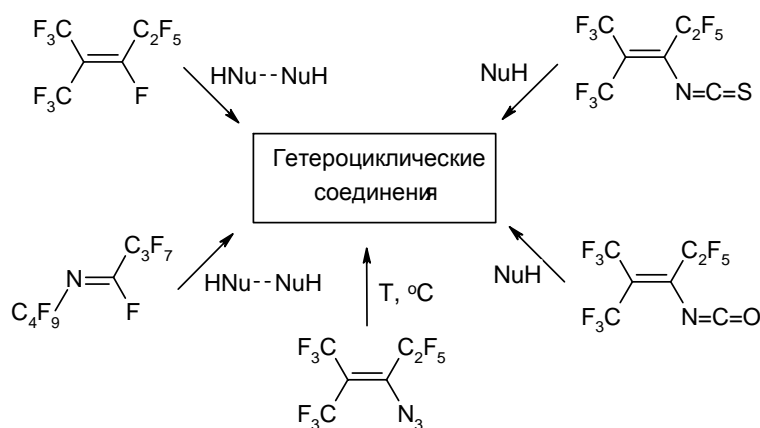
⁷ (a) Glusker J.P. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**(10), 3206; (b) Plenio H. *Chem. Rev.* 1997, **97** (8), 3363.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Г. Г. Фурин

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия; E-mail : furin@nioch.nsc.ru

Приводится обзор собственных данных по изучению реакций перфтор-2-метил-2-пентена и перфтораз-5-нонена-4, их изотиоцианатных, изоцианатных и азидных производных с ди- (1,1N,N; 1,2N,N; N,O; 1,3N,N; N,S; N,O; S,S; 1,4N,N; N,O;) и моно-нуклеофильными реагентами, приводящих к формированию 3-7-членных гетероциклов.



Для подтверждения строения новых соединений проведен рентгеноструктурный анализ. Изучены и обсуждены следующие вопросы :

- 1) Влияние структурных факторов исходных субстратов на направление циклизации.
- 2) Роль изомеризационных процессов, реализующихся в этих реакциях.
- 3) Возможность превращения интернальных перфторолефинов в терминальные за счет изомеризации под влиянием оснований.
- 4) Особенности действия динуклеофильных реагентов системы **a-b-c** на ненасыщенные соединения, содержащие атомы фтора, и какой из атомов **a** или **c** участвует в первичной атаке нуклеофила.
- 5) Каковы причины образования 5 или 6-членных гетероциклов при использовании динуклеофильных реагентов системы **a-b-c** с различными гетероатомами (N, S, O).

Обсуждается роль оснований и влияние различных факторов на структуру формируемого гетероцикла. Показана возможность образования 3- и 5-членных азотсодержащих циклов при наличии при кратной связи азидной группы (N_3). Демонстрируются примеры образования бициклических гетероциклов за счет последующего взаимодействия образованного гетероцикла, при наличии в его составе системы **a-b-c**, с перфторолефином.

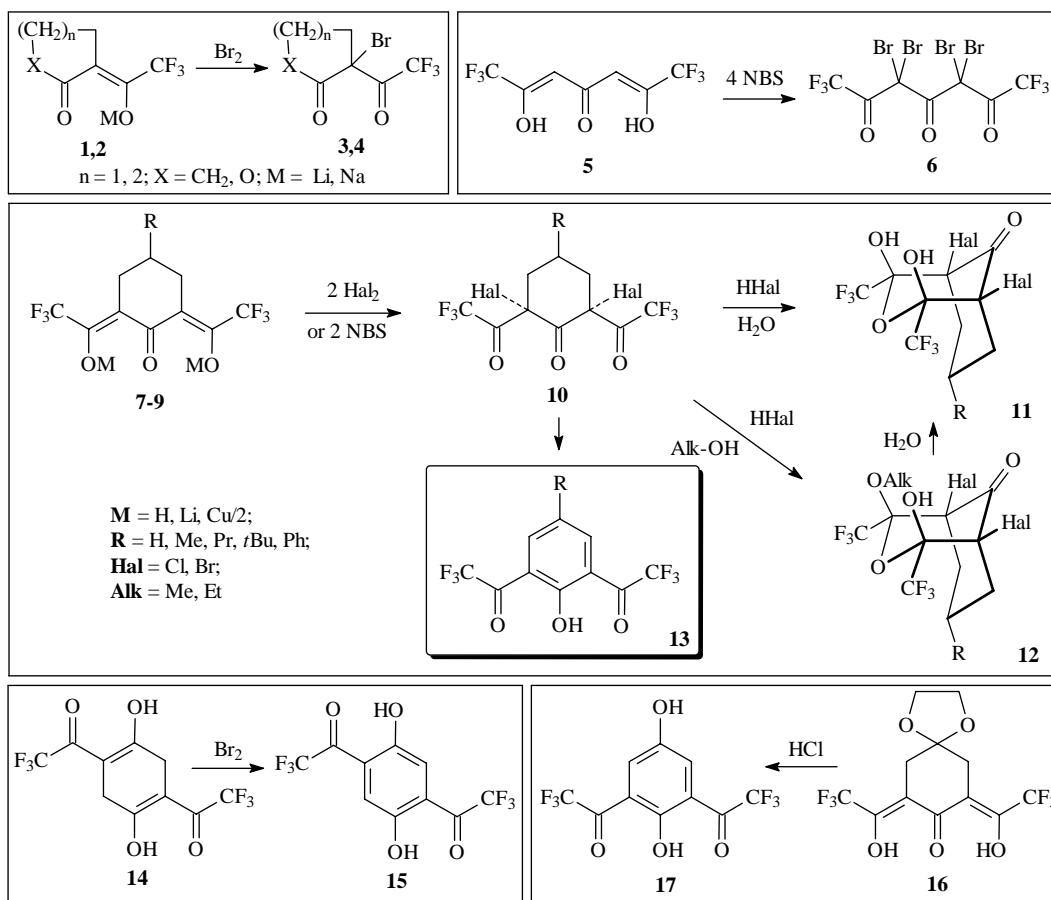
Показаны сферы практического использования фторсодержащих гетероциклов.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИ- И 1,3,5-ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. В. Севенард^a, О. Казакова^a, V. W. Vogel^a, J. Poveleit^a, Д. Л. Чижов^b,
Д. С. Ячевский^b, В. Н. Чарушин^b, Е. Lork^a, G.-V. Rösenthaler^a

^aInstitute of Inorganic & Physical Chemistry, University of Bremen, Leobener Str., 28334 Bremen, Germany; ^bInstitute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences, Ural Branch, S. Kovalevskoy Str. 22, 620219, Ekaterinburg, Russia
E-mail: sevenard@chemie.uni-bremen.de

Благодаря полифункциональному характеру и высокой реакционной способности фторсодержащие 1,3-кетозэфиры, имеющие дополнительный атом галогена в положении 2, являются ценными субстратами в синтезе органических препаратов¹. Принимая во внимание этот факт, мы исследовали поведение ряда производных циклических 1,3-дикарбонильных (**1,2,14**) и 1,3,5-трикарбонильных соединений **5,7-9** в реакциях галогенирования. В настоящем докладе представлены синтезы моно- (**3,4**), ди- (**10**) и тетрагалогенпроизводных **6**, а также каркасных пиран-4-онов **11,12**. Показано, что тандемное галогенирование-дегидрогалогенирование циклогексанонов **7-9** представляет собой удобный способ получения 2,6-бис(трифторацетил)фенолов **13**, и продемонстрирована применимость этой методологии для синтеза изомерных гидрохинонов **15,17**. Обсуждены перспективы синтетического использования соединений **13,15,17**, получение которых иными методами сопряжено со значительными трудностями.



¹(a) Archer S. *et al. J. Med. Chem.* 1979, **22**, 306-309. (b) Hahn H.-G. *et al. J. Heterocyclic Chem.* 2000, **37**, 1003-1008.

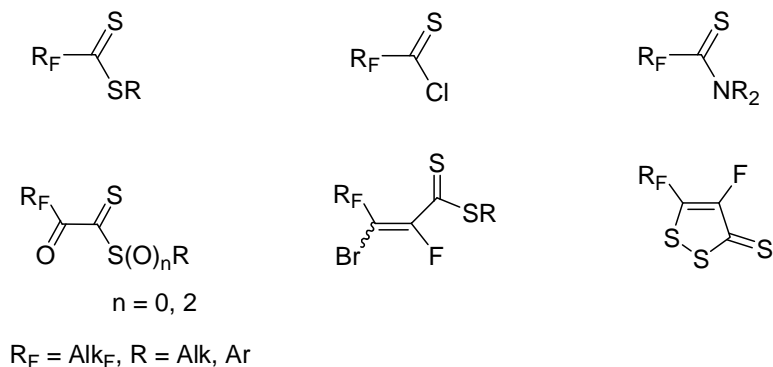
ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СИНТЕЗАХ СЕРОФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. М. Тимошенко^a, Ж.-П. Буйон^b, Ш. Портелла^b, Ю. Г. Шермолович^a

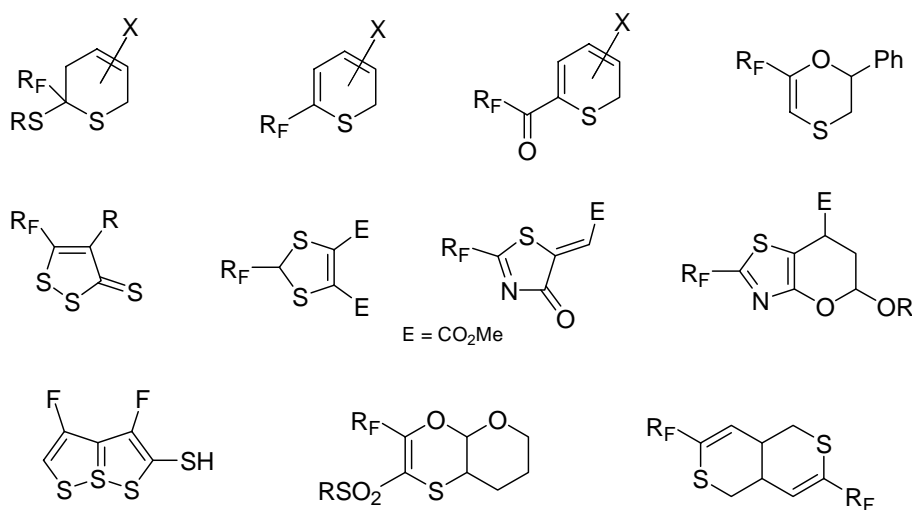
^aИнститут органической химии НАН Украины, Мурманская 5, Киев-94, Украина
E-mail: vadim@bpci.kiev.ua

^bLaboratoire 'Réactions Sélectives et Applications', Associé au CNRS (UMR 6519), Université de Reims,
Faculté des Sciences, B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

Тиокарбонильные соединения являются хорошо изученным классом сера-органических соединений, широко применяющихся в синтетической практике. Среди фторсодержащих представителей этого класса большое внимание уделяется изучению производных полифторалкандитиокарбонных кислот. Нами были разработаны удобные препаративные методы получения фторсодержащих тиокарбонильных соединений, синтетические возможности которых рассмотрены в докладе.



Наличие электроноакцепторных полифторалкильных заместителей увеличивает реакционную способность тиокарбонильной группы в реакциях циклоприсоединения и тиофильного присоединения. Применение таких "строительных блоков" с C=S кратной связью позволяет получать различные серосодержащие гетероциклы с фторалкильными заместителями – тиины, оксатиины, дитиолы, тиопираны, тритиапенталены, тиозолидины.



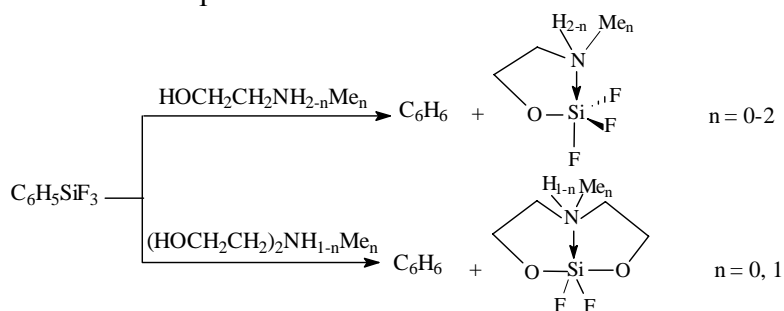
НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ФЕНИЛТРИФТОРСИЛАНА С β -АМИНОСПИРТАМИ. НОВЫЙ ПУТЬ К СОЕДИНЕНИЯМ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ

М. Г. Воронков, Е. А. Гребнева, О. М. Трофимова,
Н. Ф. Чернов, А. И. Албанов, Н. Н. Чипанина

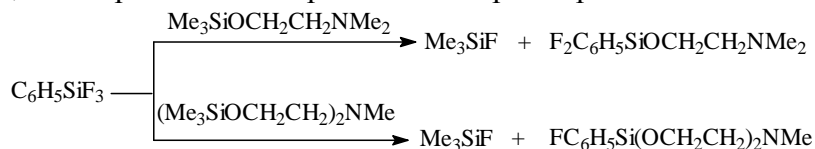
Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия
E-mail: voronkov@irioch.irk.ru

Ранее нами найдено, что реакция протодесилилирования фенилтрифторсилана 8-гидрокси- или 8-меркаптохинолином приводит к новым внутрикомплексным гетероциклическим соединениям (N→Si) 8-(трифторсилокси)- или (N→Si) 8-(трифторсиллилтио)хинолина, содержащим пентакоординированный атом кремния¹.

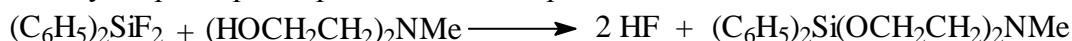
Развивая эти исследования, мы нашли, что взаимодействие фенилтрифторсилана с 2-гидроксиэтиламином, его моно- и ди-*N*-метильными производными, а также с бис-(2-гидроксиэтил)амином и его *N*-метильным производным протекает с расщеплением связи C-Si с выделением бензола и образованием внутрикомплексных соединений, содержащих пентакоординированный атом кремния.



Реакция фенилтрифторсилана с триметил(2-диметиламиноэтокси)силаном или бис-[триметил(2-диметиламиноэтокси)]силаном протекает с сохранением связи C-Si, как процесс пересилилирования, с разрывом связи Si-F, элиминированием триметилфторсилана и образованием внутрикомплексных (N→Si) фенилдифтор(2-диметиламиноэтокси)силана или 5-метил-1-фтор-1'-фенил-2,2'-диокса-5-аза-1-силациклооктана, атом кремния в которых пентакоординирован.



Взаимодействие дифенилдифторсилана с метил-бис(2-гидроксиэтил)амином в мольном соотношении 1:1 приводит к 5-метил-1,1'-дифенил-2,2'-диокса-5-аза-1-силациклооктану, содержащему тетракоординированный атом кремния.



Состав и строение синтезированных соединений подтверждено методами мультядерного ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si и ИК спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-4575.2006.3) и INTAS (грант № 03-51-4164).

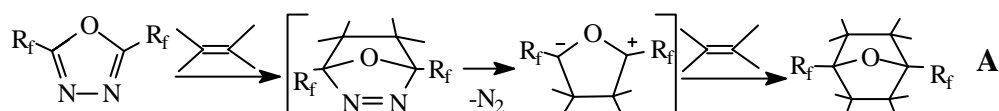
¹ Voronkov M.G. et al. *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, **19**(4), 538-541.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 2,5-БИС(ПЕРФТОРАЛКИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

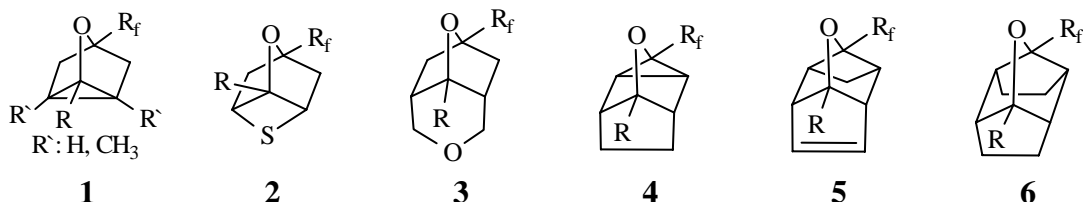
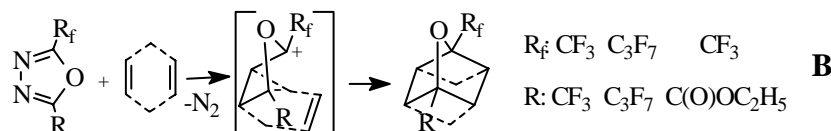
Н. В. Васильев^a, Д. В. Романова^a, Т. Д. Трусканова^a, А. А. Баженов^a, Г. В. Затонский^b

^aВоенная академия радиационной, химической и биологической защиты, пер. Бригадирский 13, 105005 Москва, Россия; ^bИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр., 47, 117913 Москва, Россия; E-mail: Zatonsk@casr.ioc.ac.ru

Известно, что взаимодействие фторированных оксадиазолов с алкенами осуществляется по направлению **A**, как последовательные [2+4]-циклоприсоединение, ретро[2+3]-циклоприсоединение с элиминированием азота и повторное [2+3]-циклоприсоединение^{1,2,3}.



В результате изучения реакций фторированных 1,3,4-оксадиазолов с ациклическими и циклическими диенами выявлено, что в ряде случаев циклоприсоединение реализуется по направлению **B**, как внутримолекулярное, с образованием кислородсодержащих каркасных структур различных типов:



Среди ациклических диенов в реакции типа **B** вступают: бутадиен, 2,3-диметилбутадиен, дивинилсульфид, диаллиловый эфир; при этом преимущественно образуются клеточные трициклические соединения **1-3**. Циклические диены: 1,3-циклогексадиен, циклопентадиен, 1,5-циклооктадиен также склонны к преимущественному образованию тетрацикланов типа **B 4-6**. Следует отметить что, взаимодействие циклических диенов, также как и ациклических, сопровождается образованием некоторого количества бициклопептанов по направлению **A**, а ряд диенов взаимодействует только по этому направлению (дивиниловый эфир, диаллилфталат, циклопентадиен, 1,4-циклогексадиен, норборнадиен).

В сообщении обсуждаются факторы, влияющие на осуществление внутримолекулярных процессов.

¹ Васильев Н.В. *et al. Хим. гетероциклических соед.*, 1987, 562.

² Seitz G. *et al. Chem. Zeit.*, 1988, **112**, 50.

³ Vasiliev N. *et al. J. Fluorine Chem.*, 1993, **65**, 227.

О-30

ГЕНЕЗИС ОТРИЦАТЕЛЬНОГО СВЕРХСОПРЯЖЕНИЯ И СВЕРХКИСЛОТНОСТИ ОЛА

**А. А. Геворкян, Г. В. Асратян, А. С. Аракелян, А. Т. Гапоян,
А. А. Мовсисян, К. А. Петросян**

Институт органической химии НАН Армении, Ереван, Армения

E-mail: agevork@sci.am

Недавно нам удалось показать, что частичный ионный характер связи Л. Полинга может быть использован как природная мера для количественной характеристики сродства атомов молекул, вступающих во внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Проблема решается, если электроотрицательному атому связи приписать отрицательный, а электроположительному – положительный заряд, численно равных ионному характеру связи. Таким путем удастся предсказать даже хемо-, регио- и стереохимию органических реакций, предлагать количественную характеристику кислот и оснований, в том числе ЖМКО Пирсона¹ и т.д. Это обстоятельство позволило также прояснить проблему генезиса отрицательного сверхсопряжения, явления суперкислотности, региохимию присоединения любых типов алкенов, в том числе их фторированных аналогов. Оказывается, превращения этих молекул контролируются абсолютно одинаковыми принципами. Более конкретно: всегда атака электрофила направляется на наиболее электронодонорный атом связи С=C. Это обстоятельство позволяет безошибочно предсказать региохимию двойной связи без какого-либо обращения к понятиям сопряжения (в том числе отрицательного), мезомерии или иному признаку поведения молекулы. Аналогично становится ясно, что (имея чисто электронную природу) взаимодействие F...Sb молекул HF-SbF₅ ведет к зарождению "голых" H-атомов с силой заряда, соответствующей разности сродства взаимодействующих атомов (+9.65-1.78=+8.78 единиц). Таким способом удастся охарактеризовать также другие магические кислоты и показать, что между величинами положительных зарядов атомов и функцией кислотности Но Гаммета соблюдается предсказуемая.

Более того, удастся выявить доказательства, согласно которым в суперкислотных условиях зарождаются не свободные карбокатионы, а ионные пары, свойства которых (их **фронтальная и анти-фронтальная электрофильности**) предсказываются на основе принципов, опубликованных нами ранее². Этот обусловленный зарядом подход предсказания свойств атомов исключений не имеет.

¹ Геворкян А. А. *et al. Хим. журн. Армении*, 2005, **58**, 92-107.

² Геворкян А. А. *et al. ЖОХ*. 2001, **71**, 676-784.