F-2012

9-я
ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ФТОРА»

посвящается 100-летию со дня рождения
академика А.В. Фокина

ПРОГРАММА
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Россия, Москва, 22 – 26 октября 2012 г.

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

ИНЭОС

ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ФГУП «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ»

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Российская Академия Наук

ПРЕЗИДИУМ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Р И

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ (РФФИ)
http://www.rfbr.ru

SIGMA-ALDRICH®

ООО «СИГМА-АЛДРИЧ РУС»
(SIGMA-ALDRICH)
http://www.sigma-aldrich.com

CATROSA
Агентство Panreac

ООО «КАТРОСА РЕАКТИВ»
Официальный представитель Panreac в России
http://www.catrosa.ru

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:
академик РАН Бубнов Ю.Н. (ИНЭОС РАН, Москва)
Зам. председателя:
д.х.н. Чкаников Н.Д. (ИНЭОС РАН, Москва)
Ученый секретарь:
к.х.н. Николаева Е.Е. (ИНЭОС РАН, Москва)

Члены Оргкомитета:
академик РАН Бузник В.М. (ИМЕТ, Москва)
академик РАН Воронков М.Г. (Иркутский институт химии, Иркутск)
академик РАН Зефиров Н.С. (ИФАВ РАН, Черноголовка)
академик РАН Музафаров А.М. (ИНЭОС РАН, Москва)
академик РАН Мясоедов Б.Ф. (ИМГ РАН, Москва
академик РАН Нефедов О.М. (Москва)
академик РАН Чарушин В.Н. (ИОХ УроРАН, Екатеринбург)
академик РАН Чупахин О.Н. (ИОХ УроРАН, Екатеринбург)
член-корреспондент РАН Бачурин С.О. (ИФАВ РАН, Черноголовка)
член-корреспондент РАН Мартынов И.В. (ИФАВ РАН, Черноголовка)
член-корреспондент РАН Стороженко П.А. (ГНИИХТЭОС, Москва)
академик РАЕН, д.т.н. проф. Холстов В.И. (Департамент реализации конвенционных обязательств, Минпромторг РФ, Москва)
д.т.н., проф. Кондратьев В.Б. (ФГУП ГосНИИОХТ, Москва)
д.х.н. Игумнов С.М. (ИНЭОС РАН, Москва)
д.х.н. Попкова В.Я. (“Байер”, Москва)
д.х.н. Осипов С.Н. (ИНЭОС РАН, Москва)
д.х.н. Салоутин В.И.(ИОХ УрО РАН, Екатеринбург)
д.х.н. Фокин Е.А. (ФГУП «ГосНИИОХТ», Москва)
д.х.н. Любимов С.Е. (ИНЭОС РАН, Москва)
Гервиц Л.Л. (ИНЭОС РАН, Москва)
к.х.н. Хитрова О.М. (ИНЭОС РАН, Москва)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

академик РАН Бузник В.М.
д.х.н. Чкаников Н.Д.
к.х.н. Голубев А.С. (ИНЭОС РАН, Москва)
к.х.н. Волконский А.Ю.(ИНЭОС РАН, Москва)
к.х.н. Николаева Е.Е.

PL-01

ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ N–F

В. И. Холстов

Министерство промышленности и торговли Российской Федерации
Департамент реализации конвенционных обязательств,
Китайгородский проезд, 4, Москва, 109074, e-mail: holstov@minprom.gov.ru

Органические соединения со связью N–F являются ключевыми продуктами для создания ракетных топлив. В связи с высокими токсичностью и взрывоопасностью работа с данными соединениями требует особой организации работ в поиске способов их синтеза и исследования свойств. Во многом благодаря деятельности генерал-майора, академика Александра Васильевича Фокина, возглавившего в нашей стране исследования в данной области химии фторорганических соединений, был совершен прорыв в создании ракетной техники.

Результаты исследований, проведенных, главным образом в стенах специально созданной кафедры и лаборатории в Военной академии химической защиты имени Маршала Советского Союза С.К.Тимошенко, принесли заслуженное уважение и признание как руководителю этой химической школы – А.В.Фокину, так и его ученикам: докторам наук В.С. Галахову, В.А. Комарову, Ю.М. Косыреву, А.И. Рапкину, Ю.Н. Студневу и кандидатам наук Г.А. Балянскому, А.Н. Воронкову, В.Б. Колычеву, И.Н. Кротовичу, Л.Д. Кузнецовой, А.П. Кутепову, Д.С. Лаврухину, В.С. Лапику, Ф.М. Макляеву, В.П. Столярову, А.Т. Узуну, В. И. Шевченко и другим.

В докладе представлены основные направления работ А.В.Фокина, посвящённые разработке методов синтеза и исследованию свойств органических соединений со связью N-F**.** Отмечается огромный вклад А.В.Фокина в развитие теоретических и практических аспектов данного направления в химии фторорганических соединений.

Отмечая 100-летие со дня рождения выдающегося российского учёного академика Александра Васильевича Фокина, научная общественность высоко оценивает тот неоспоримый вклад, который внесли он и созданная им научная школа в развитие отечественной химической науки и укрепления обороноспособности нашей Родины.

PL-02

МОНРЕАЛЬСКИЙ ПРОТОКОЛ И ПЕРЕВОД ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ НА ОЗОНОБЕЗОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

В. Г.Барабанов

Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научный центр «Прикладная химия», Юридический адрес: 197198 г.Санкт-Петербург, проспект Добролюбова, дом 14, Почтовый адрес: 193232 Санкт-Петербург, ул.Крыленко 26а
E-mail vbarabanov @ rscac.spb.ru

Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой (1987 г.) исполнилось 25 лет (далее МП), он представляет собой удачный опыт международного экологического сотрудничества. В настоящее время (2012 г.) МП ратифицирован 197 странами; его внедрение стимулировало научно-техническую революцию в ряде отраслей промышленности.

На первом этапе исключения озоноразрушающих веществ (хлорфторуглеродов) роль их временных заменителей сыграли гидрохлорфторуглероды – ГХФУ, которые стали, следовательно, 1 *поколением альтернатив*, использованных промышленностью. Однако в целом отношение к ГХФУ было неодинаковым, во многих развитых странах потребители предпочли «перескочить» сразу к альтернативам с нулевыми ОРП, к чему их склоняло и местное законодательство. Срок полного исключения из производства и потребления ГХФУ пока еще не наступил, но стремительно приближается (2020 г.).

Альтернативами 2 поколения обычно называют гидрофторуглероды (ГФУ) и перфторуглероды (ФУ), озонорузрушающий потенциал которых равен нулю. Однако эти вещества имеют высокие потенциалы глобального потепления (далее: ПГП) и подпадают под действие другого международного соглашения, а именно, Киотского протокола (Киото, 11 декабря 1997 г.) (далее: КП).

В настоящее время развитые страны переходят на альтернативы 3 поколения, сочетающих нулевой ОРП и низким (или нулевым) ПГП. Из фторхимических продуктов к ним относятся ряд фторированных эфиров, кетонов, олефинов и т.д.

В Российской Федерации в основном используют ГХФУ (R-22, 142В, 141В и др.). Озонобезопасные заменители производятся на ОАО «ГалоПолимер» (ГФУ125 и ФУ С318). Остановлены производства по различным причинам (отсутствие потребителей, нерентабельность) на Волгоградском «Каустике» (ГФУ 152а) и на АЭХК (ФУ14), а также на ОАО «ГалоПолимер» (ГФУ227уа, ФУ218).

В результате, в России отсутствуют производства наиболее важных заменителей ОРВ 2-его поколения (ГФУ134а, 32, 245fa и др.), а также заменителей 3 поколения (фторированные эфиры, кетоны, олефины, удовлетворяющие требованиям Монреальского и Киотского протоколов). Становится сложнее не только с хладагентами, но с огнегасителями, вспенивателями, пропеллентами. Картина неутешительная для России, страдают не только бизнес, но и стратегически важные объекты (флот, авиация, атомная и космическая техника). Технологии производства заменителей 3-го поколения в России разработаны, но нет желания у производителей их внедрять

В очень близком будущем из-за неизбежного прекращения производства ГХФУ положение отечественного потребительского сектора станет критическим. Уже сейчас наши потребляющие отрасли практически зависят от импорта (главным образом, из Китая). Полная зависимость от импорта опасна для многих отраслей промышленности, а для ВПК – недопустима.

PL-03

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ 2-ЭТОКСИМЕТИЛИДЕН-3-ОКСОПРОПИОНАТЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В. И. Салоутин, Я. В. Бургарт, М. В. Горяева, Ю. С. Кудякова, О. Н. Чупахин

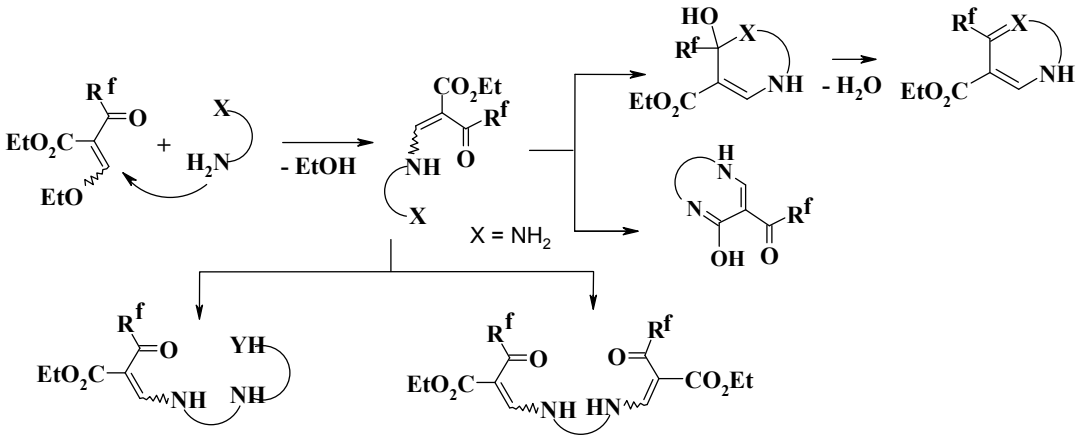
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620990, Екатеринбург, Россия
E-mail: saloutin@ios.uran.ru

3-Оксоэфиры, в т.ч. фторсодержащие, являются универсальными матрицами для построения разнообразных классов органических веществ, в том числе обладающих практически полезными свойствами. Особого внимания заслуживают их функционализированные производные. Так, нефторированные 2-этоксиметилиден-3-оксопропионаты занимают достойное место в органическом синтезе, в то время как сведения о фторсодержащих аналогах весьма ограничены.

Нами усовершенствован метод синтеза полифторалкил(арил)содержащих 2-этоксиметиден-3-оксопропионатов, позволивший значительно расширить границы их использования в качестве «блок-синтонов» для органического синтеза.

Установлены основные маршруты гетероциклизации 2-этоксиметилиден-3-оксо-3-фторалкилпропионатов. Найдено, что для реакций с α- и *гем*-диаминами характерно циклообразование по этоксиметилиден-фторацильному фрагменту. Выявлены редкие случаи циклизации с участием сложноэфирного заместителя. Возможность широкого варьирования используемых диаминов позволило получить пиразолы, пиримидины и их конденсированные производные. Найдены отличительные особенности гетероциклизации по сравнению с нефторированными аналогами.

Обнаружено, что 2-этоксиметилиден-3-оксо-3-фторалкилпропионаты реагируют с диаминами, имеющими отдаленно расположенные аминогруппы, с образованием продуктов моно- или бис-конденсации, представляющие собой лиганды-комплексообразователи, способные связывать ионы металлов. Моноконденсированные эфиры использованы в качестве субстратов для получения новых открыто-цепных лигандов.



Выявлена биологическая и каталитическая активность ряда гетероциклических и открыто-цепных производных 2-этоксиметилиден-3-оксо-3-фторалкилпропионатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проекты № 12-П-3-1030, 12-П-1020) и гранта РФФИ (№ 10-03-96017).

PL-04

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛКЕНЫ В СИНТЕЗЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

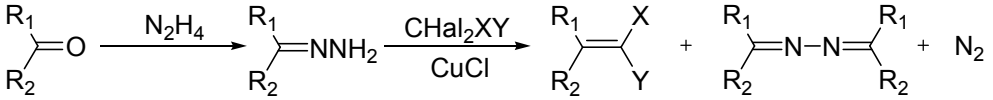
В. Г. Ненайденко[а], **В. М. Музалевский**[а], **А. В. Шастин**[б], **Е. С. Баленкова**[а]

[а] *Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 9328846, E-mail:nen@acylium.chem.msu.ru*

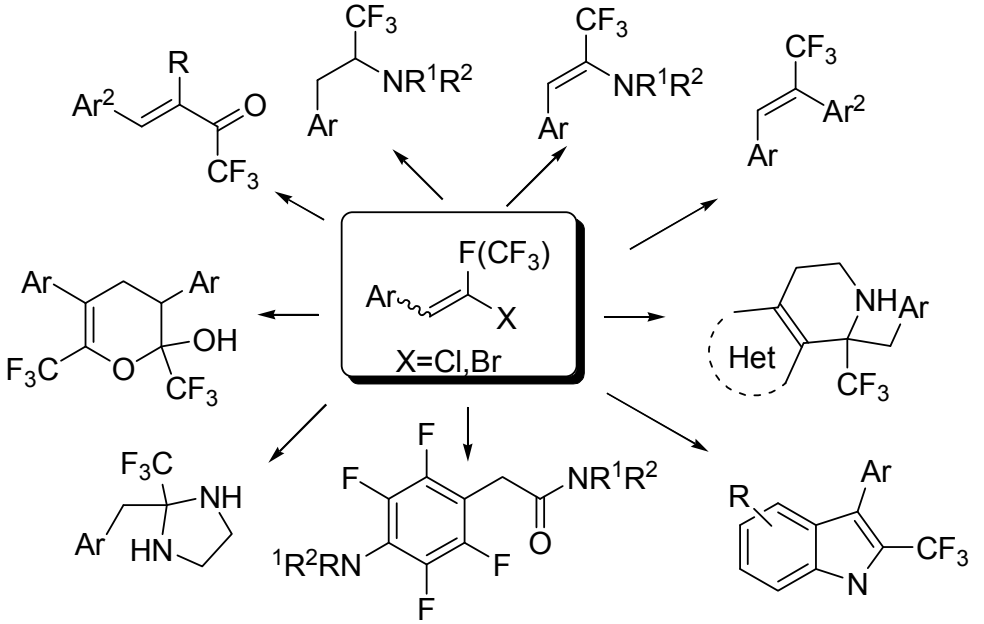
[б] *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская область*

Введение атома фтора или фторированного фрагмента в молекулу органического соединения кардинально меняет её свойства, зачастую приводя к появлению биологической активности. Так, многие гетероциклические соединения с трифторметильной группой уже нашли применение в качестве лекарственных препаратов. В тоже время, существующие методы прямого введения фтора не всегда отличаются высокими выходами и селективностью, поэтому разработка новых методов направленного синтеза фторированных соединений с заданным положением атомов фтора является важной и актуальной задачей.

Несколько лет назад нами была открыта новая реакция – реакция каталитического олефинирования. Было найдено, что *N*-незамещённые гидразоны карбонильных соединений взаимодействуют с полигалогеналканами в присутствии каталитических количеств солей меди, давая замещённые алкены, в том числе фторсодержащие.



Нуклеофильное винильное замещение в бета-галоген-бета-(трифторметил)стиролах $ArC(H)=C(Hal)CF_3$ позволяет синтезировать различные функционально замещённые фторсодержащие алкены. Полученные фторсодержащие синтоны были с успехом применены в синтезе фторированных соединений, представляющих большой интерес для медицинской химии.



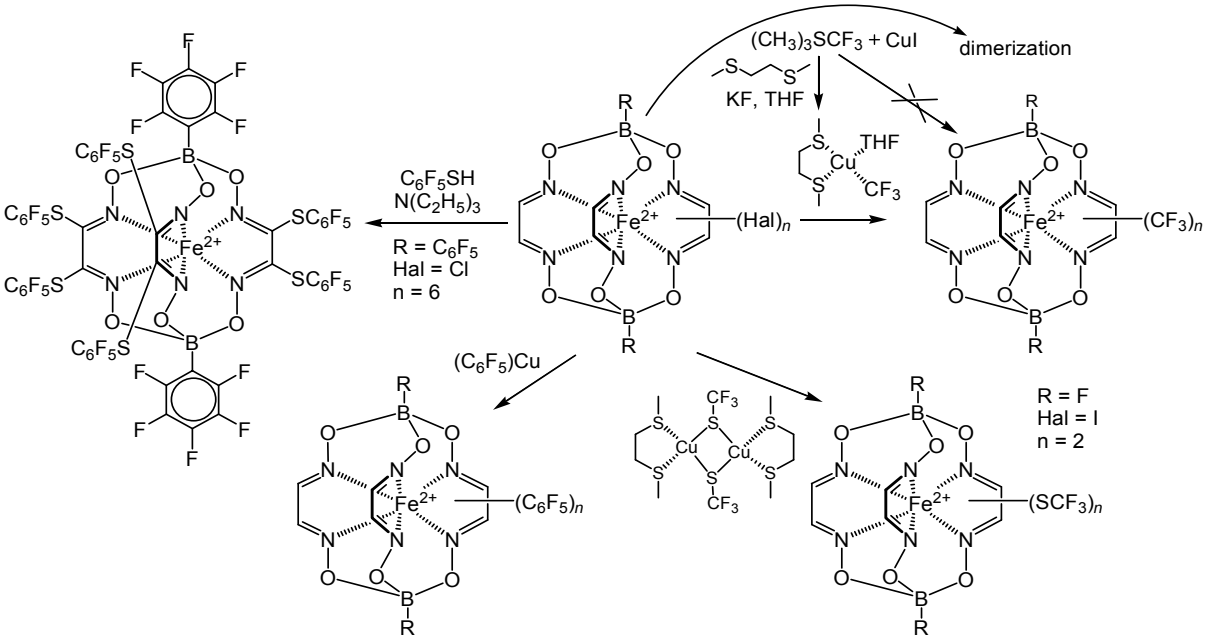
PL-05

ПРИМЕНЕНИЕ МЕДЬ-ПРОМОТИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

О. А. Варзацкий[a], И. В. Денисенко[a], Д. В. Оранский[a], И. Г. Белая[b], Я. З. Волошин[b]

[a]Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, НАНУ, пр-т ак. Палладина, 32/34, 03142, Киев, Украина, e-mail: connector9@gmail.com;
[b]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия, e-mail: voloshin@ineos.ac.ru

Уникальные физико-химические свойства, присущие перфторированным соединениям (химическая устойчивость, электронодефицитность молекул и низкая межмолекулярная когезия) обуславливают интерес к синтезу макроциклических металлокомплексов с перфторированной лигандной оболочкой[1], являющихся перспективными красителями, фотосенсибилизаторами, электрокатализаторами получения H_2 и ЯМР-релаксантами. Среди клеточных комплексов с инкапсулированным ионом металла наиболее интересны клатрохелаты с перфторорганическими группами, непосредственно связанными с макробициклическим остовом. Попытки перфторметилировать дигалогенклатрохелатные предшественники по классической реакции Рупперта и под действием $PhenCu(CF_3)$ привели только к продуктам восстановительной димеризации. Использование дитиометилэтана как лиганда, повышающего потенциал окисления комплекса меди(I) и препятствующего его карбеноидному распаду, позволило получить перфторметилклатрохелаты с высокими выходами. Реакции продукта осернения этого реагента с галогеноклатрохелатами приводят к перфторметилсульфидным комплексам.



Работа выполнена при поддержке РФФИ и ДФФД (№№ 11-03-00961и 12-03-90431).

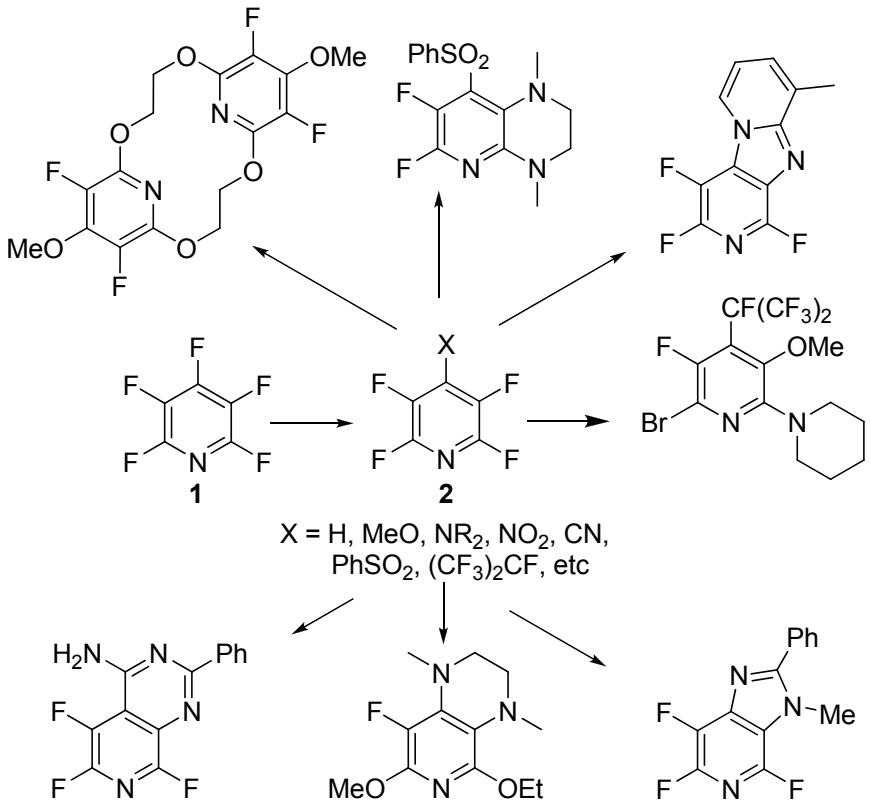
PL-06

PERFLUOROHETEROCYCLES FOR DRUG DISCOVERY

G. Sandford

Department of Chemistry, University of Durham, South Road, Durham, UK DH1 3LE
E-mail: graham.sandford@durham.ac.uk

An essential part of a drug discovery programme is the identification and ready synthesis of new chemical entities that may provide leads to novel classes of valuable, pharmacologically important systems. In particular, syntheses of molecules possessing multiple functionality and skeletal diversity which can act as scaffolds for subsequent analogue synthesis is an essential component of library design and construction. This approach relies upon the ready availability of low molecular weight, core scaffold molecules that can be efficiently processed into more sophisticated molecular systems by a series of regio- and stereo-selective reactions. In this context, heterocyclic systems are particularly valuable in the life science industries, in part, due to the favourable combination of pharmacological properties possessed by these systems and, consequently, the synthesis of polyfunctional heterocyclic core scaffolds that may be used as privileged structures in parallel synthesis are sought. In this presentation, we describe the use of perfluoroheteroaromatic derivatives as effective scaffolds for the synthesis of a variety of multi-substituted systems by techniques applicable to parallel synthesis.



The research was supported financially by GlaxoSmithKline Pharmaceuticals plc.

PL-07

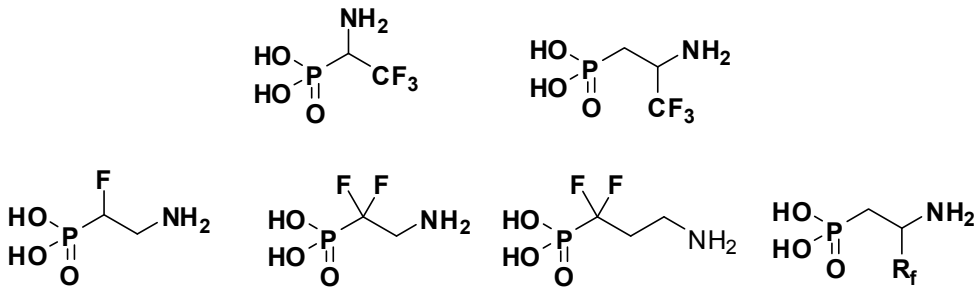
FLUORINE-CONTAINING AMINO PHOSPHONATES. A FAMILY OF BIOACTIVE MOLECULES

Valery Kukhar, Alexander Sorochinsky, Kostiantyn Turcheniuk

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kiev-94, 02660, Ukraine
E-Mail: kukhar@bpci.kiev.ua

Currently aminophosphonic acids and their derivatives are recognized as fundamental bioactive compounds in the area of medicine, biochemistry and synthetic organic chemistry. Taking into account that replacement of hydrogen atoms for fluorine atoms in bioactive agents greatly influences the bioavailability by improving the enzymatic stability and enhancing the lipophilicity, the fluorinated aminophosphonic acids and their derivatives are becoming increasingly interesting for the development of enzyme inhibitors and modification of peptides of natural and synthetic origin. Fluorinated aminophosphonic acids derivatives serve very often as fine tools in understanding of enzyme activity and construction of new bioregulators. As a result, a large number of fluorinated aminophosphonic acid derivatives exhibiting enzyme inhibitory, antibiotic, antibacterial, antiviral, antifungal, and herbicidal activities were designed and synthesized at last years.

In the report, the modern tendencies in synthesis and biochemical applications of fluorinated aminophosphonic acids will be discussed.



This work was supported by National Academy of Sciences of Ukraine (Grant 02-03-12). отечественной науке.

PL-08

MODIFICATIONS OF PORPHYRINS AND CHLORINS FOR DESIGN OF ANTITUMOR PHOTO- AND RADIOSENSITIZERS: A ROLE FOR FLUORINATION

A. A. Shtil[a], V. A. Ol'shevskaya[b], A. V. Zaitsev[b], N. Miyoshi[c], V. N. Kalinin[b]

[a]Blokhin Cancer Center, Russian Academy of Medical Sciences,
24 Kashirskoye shosse, 115478 Moscow, Russian Federation
[b]Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
28 Vavilov Street, 119991 Moscow, Russian Federation
[c]University of Fukui, Fukui, Japan
E-mail: shtilaa@yahoo.com

The tetrapyrrole-containing compounds, that is, natural and synthetic porphyrins and chlorins, bacteriochlorins, etc. are under investigation as compounds for binary antitumor therapeutic modalities. Preferential accumulation of these agents in malignant tissues, and triggering of an intratumoral free radical process upon activation by light or ionizing radiation, are used to destroy the tumor mass whereas the surrounding tissues are spared. Porphyrins and chlorins, being largely non-toxic in the dark, are suitable for a variety of chemical modifications in the coordination sphere and/or the periphery of tetrapyrrole macrocycles. For a decade other authors and we have developed the approaches for the synthesis of derivatives of porphyrins and chlorins that contain boron atoms or divalent metals (Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}) [1-3]. These modifications yielded the compounds with a higher affinity to albumin, a major protein carrier in the body. Significantly, the boronated porphyrins and chlorins demonstrated a substantially bigger efficacy in *in vivo* photodynamic therapy of transplanted rodent melanoma and sarcoma [4]. Affinity to lipid membranes and rapid (within the initial minutes after cell illumination) necrosis were identified as the leading molecular mechanisms of tumor cell photodamage [5]. To further increase the therapeutic potency we synthesized a carborane-containing derivative of 5,10,15,20-*tetrakis*(pentafluorophenyl)porphyrin (compound **1**). This agent accumulated in both the cytoplasm and the nuclei of cultured rat glioma cells. At low micromolar concentrations **1** was cytotoxic in the dark and upon light illumination. Importantly, cells loaded with **1** and irradiated with thermal neutrons (a model of boron neutron capture therapy) died via a necrotic pathway. Accordingly, **1** was potent in boron neutron capture therapy of transplanted animal glioma. Thus, boronation and fluorination of tetrapyrrole macrocycles can yield the agents with predictable physico-chemical properties (e.g., amphiphilicity) and valuable therapeutic characteristics, that is, potency and multiple antitumor activities.

The study was supported by the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation (State contract № 11411.1008700.13.085, Agreement *№ 3220-2011*).

[1] Ol'shevskaya V.A. *et al. Org. Biomol. Chem.* 2006, **4**, 3815-3821.
[2] Ol'shevskaya V.A. *et al. J. Organometal. Chem.* 2009, **694**, 1632-1637.
[3] Hao E. et al. *Org. Biomol. Chem.* 2008, **6**, 3732–3740.
[4] Ol'shevskaya V.A. *et al. Bioorg. Med. Chem.* 2009, **17**, 1297-1306.
[5] Moisenovich M.M. *et al. PLoS One.* 2010, 5(9), pii: e12717.

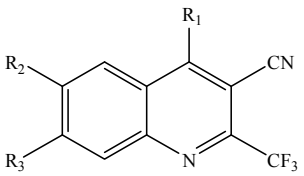
PL-09

NEW FLUORINATED HETEROCYCLIC CYTOSTATICS

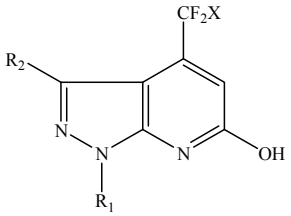
N. D. Chkanikov[a], A. S. Golubev[a], D. V. Gusev[a], A. F. Shidlovskii[a], M. A. Baryshnikova[b], Yu. N. Bulychev[b], N. G. Yakunina[b], L. G. Dezhenkova[b], A. A. Shtil[b]

[a]A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,
28 Vavilov Street, 119991 Moscow, Russia
[b]N.N. Blokhin Cancer Center, 24 Kashirskoe shosse, Moscow, Russia
nchkan@ineos.ac.ru

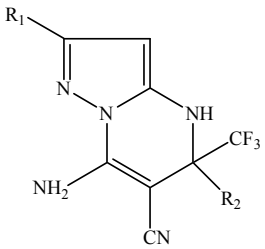
In order to create novel antitumor agents, we developed the synthesis of new fused heteroaromatic compounds modified by various fluorinated substituents. The cytotoxic activity of novel heterocycles was screened using a panel of human tumor cells. The series of active compounds have been selected and are currently undergoing further preclinical studies as perspective antitumor agents. Specifically, a new method was developed for the synthesis of 4-substituted 2-trifluoromethyl-3-cyanoquinolines (I), the fluorinated analogues of cyclin dependent kinase inhibitors. Within these series, the compounds exhibiting high cytotoxic activity (in low micromolar range) were selected. The active compounds with similar mode of action were obtained from pyrazolo[3,4-b]pyridines modified by fluorinated substituents at position 4 (II). The compounds containing aryloxydifluoromethyl and arylthiodifluoromethyl groups were the most interesting. From 3-aminopyrazoles and trifluoromethylsubstituted dicyanoethylenes 5-trifluoromethyl-4,5-dihydropyrazol[1,5-a]pyrimidine derivatives (III) were prepared, among them active cytostatics are often discovered. 2-(Trifluoromethyl)tryptamine was prepared from indole and 3,3,3-trifluoronitropropene and used for the synthesis of active 4-trifluoromethylcarbolines (IV). In our research directed to the synthesis of antitumor polycyclic compounds which bind with DNA, we obtained 9-trifluoromethyl acridines (V) and 7-trifluoromethyl derivative of alkaloid luotonin and started the work for studying their biological activity.



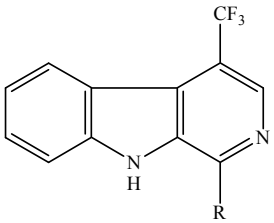
(I)



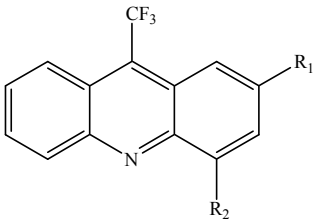
(II)



(III)



(IV)



(V)

The next generation of fluorinated heterocyclic compounds was obtained from the most potent derivatives. We now focus on the molecular mechanisms of tumor cell death induced by our novel organofluorine compounds.

This work has been supported by Russian Foundation for Basic Research (project 08-04-13562) and by Ministry of Science and Technologies of the Russian Federation (project 02.434.7066)

PL-10

RADIOSYNTHESIS OF ^{18}F-LABELLED AMINO ACIDS AND PEPTIDES FOR POSITRON EMISSION TOMOGRAPHY

R. N. Krasikova

N.P. Bechtereva Institute of the Human Brain of the Russian Academy of Sciences (IHB RAS), 9, Pavlova str., 197376, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: raisa@ihb.spb.ru

This presentation summarizes the recent advances in synthesis of amino acids and peptides labelled with ^{18}F. This short-lived radioactive isotope of fluorine has gained a prominent place in Positron Emission Tomography (PET) due to ideal physical properties, relatively long half-life ($T_{1/2}$ 109.8 min) and a multiform ^{18}F-radiochemistry. In contrast to the traditional methods for the preparation of fluoro-organics via electrophilic reagents, ^{18}F-radiochemistry is based on nucleophilic reactions. The radionuclide in a no-carrier-added (n.c.a) form as [^{18}F]fluoride ion can be made available in amounts up to 25 Ci using ^{18}O(p,n)^{18}F nuclear reaction when bombarded [^{18}O]H_2O in a cyclotron liquid target. To improve the reactivity, $^{18}F^-$ is commonly transformed to anhydrous form as a complex with phase-transfer catalyst (Kryptofix 2.2.2) using potassium as a counter ion while other base/catalyst combinations are possible. The radiotracers can be produced in high specific radioactivity, so the amount of "non-radioactive mass" administered per injection is very low (typically less than 1-10 nmol), therefore avoiding possible issues of pharmacological effects and/or toxicity. In the last couple of decades the nucleophilic methods basically developed already in the 1980th have been adapted to the synthesis of hundreds of aromatic (SN_{Ar}) and aliphatic (SN_2) compounds. For a few routinely used PET radiotracers (including [^{18}F]FDG) radiolabelling proceeds via direct nucleophilic substitution of a suitable leaving group in the aliphatic or aromatic substrate followed by deprotection. However for a great variety of molecular probes, in particular, for aromatic amino acids and peptides, direct introduction of n.c.a. ^{18}F-fluoride into the structure is not possible. To fulfill increased clinical demands in ^{18}F-labelled amino acids, especially in 6-[^{18}F]-L-FDOPA - a well established radiotracer for PET evaluation of the integrity of dopamine neuronal system and excellent agent for imaging brain and neuroendocrine tumors, the development of efficient nucleophilic production methods is a great challenge. Suggested approaches based on multi-stage "built-up" procedures starting from introduction of the label into substituted benzaldehyde and followed by asymmetric key synthesis step failed to be integrated into modern automated synthesis modules. Very recently reductive elimination of diaryliodonium salts in nonpolar solvents has been suggested to prepare 6-[^{18}F]-L-FDOPA by two-step synthesis; however the practical value of this approach has to be evaluated. For large biomolecules such as peptides or oligonucleotides the indirect methods are based on the use of pre-labelled ^{18}F-reagents, so called prosthetic groups. They can be attached to the biomolecule mostly through amino- or thiolreactive groups via acylation, alkylation, amidation, imidation, oxime, or hydrazone formations. However this long-termed production process requires several intermediate steps of purification and is difficult for automation. Many research groups are now focusing on new synthesis strategies that avoid the use of prosthetic groups. Recently suggested methods for labelling peptides in a single-step via ^{18}F-labelling of silicon based modification of peptides or by direct labelling of chelate-attached-peptide with aluminum-fluoride (Al^{18}F) seem to be promising. The further progress in this area may provide efficient routine production methods of various ^{18}F-labelled peptides - the unique molecular probes for PET evaluation of dysregulation of apoptosis in cancer cells, monitoring of angiogenesis in tumor growth and for many other applications.

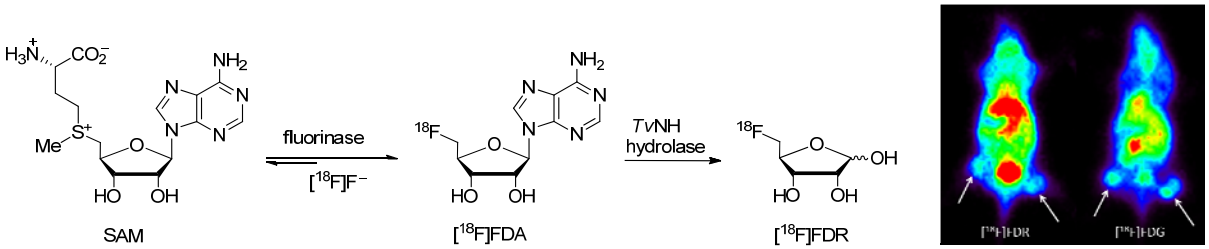
PL-11

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF A FLUORINATION ENZYME: FLUORINASE

David O'Hagan

School of Chemistry and Centre for Biomolecular Sciences, University of St Andrews, St Andrews, Fife, KY16 9ST, 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.[1] 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). The enzyme has been cloned, over-expressed and crystallised.[2] The X-ray structure, stereochemical and theory studies 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.



Scheme 1 Two steps enzymatic synthesis of [^{18}F]FDR with the fluorinase enzyme followed by a nucleoside hydrolase. Tumor images of [^{18}F]FDR and [^{18}F]FDG in mice models.

In particular applications for using the fluorinase for positron emission tomography (PET) will be highlighted, whereby the enzyme can be used to incorporate the ^{18}F isotope from $^{18}F^-$fluoride ion to generate 5'-[^{18}F]FDA and related molecules. [3-6]

[1] D. O Hagan, C. Schaffrath, S. L. Cobb, J. T. G. Hamilton, C. D. Murphy, *Nature*, **2002**, *416,* 279.

[2] C. Dong, F. L. Huang, H. Deng, C. Schaffrath, J. B. Spencer, D. O'Hagan and J. H Naismith, *Nature*, **2004**, *427*, 561.

[3] M. Winkler, J. Domarkas, L. F. Schweiger, D. O'Hagan *Angew. Chemie. Int*. Ed., **2008**, *47*, 10141 - 10143.

PL-12

NEW PERFLUOROCARBON EMULSIONS USED IN MEDICINE

Eugene Maevsky, Nataly Karmen, Elena Orlova, Amin Zakarov, Gadgy Guseinov, Andrei Orlov, Victor Moroz, Genrikh Ivanitsky

Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Pushchino, Russia
Institute of General Reanimatology, Moscow, Russia
E-mail: eim11@mail.ru

Perfluorocarbon emulsions (PFCE) were initially created as oxygen-carrying blood substitutes. According to the indications extracted from the instruction of 2002 for Russian medicine Perftoran, at first Perftoran had been designed for treatment of hypovolemia at acute or chronic haemorrhage, operation and postoperation blood loss, after traumatic, burn, infection and toxic shock and crania-cerebral trauma, damages of microcirculation, peripheral and brain bloodstream, hypoxic changes of tissue metabolism, fat emboli; and also as medium for regional perfusion, lung lavage, washing-out of septic wound, abdominal and other cavities; as antiischemic protector of donor organs and for preparation of donors and recipients for transplantation. For a long time the main function of PFCE taken for granted, was improving the exchange of oxygen and carbon dioxide. During preclinical trails and clinical investigations we and our colleagues have discovered that PFCE exhibit tropic to biological membrane, vasodilation and anti-inflammatory activities. These activities of PFCE were evaluated as minor properties that are connected with improving the exchange of oxygen and carbon dioxide. Unexpectedly and progressively these minor properties gave new PFCE indications: treatment of atherosclerotic and diabetic vessel disorders; acceleration of wound healing, inhibition of inflammatory damages, antitoxic and conservation action. When we consider all properties of Perftoran we have a_right to suppose that PFCE are unique polyfunctioning agents with rather broad applications. Various investigations have shown that most of PFCE properties are due to a number of special physical characteristics of PFCs and their nanodispersion form. The principal characteristics are (1) high affinity of PFC components, particularly PFMCP (perluoromethylcyclohexylpiperidine), to calveolas riched by cholesterol and sphingomyelin and (2) solubility of perfluorodecaline in hydrophobic sites of regulatory molecules, for instance, cytochrome P450 and NO-synthase. Calveolas represent the collectors of membrane receptors on cell surface. Many transduction ways of cell signalling begin from them. And finally, gaseous messengers such as endogenous NO, H_2S and CO can dissolve in PFC nanoparticles much better than in water or lipid phase. Hereupon nanodispersed PFCE can act as regulators of inflammatory, edema, vasodilatation and magrophage activities which are dependent on these gaseous messengers.

PL-13

NEW METHODOLOGY TOWARDS SF_5-CONTAINING COMPOUNDS

P. Beier[a], **N. Vida**[a], **T. Pasýříková**[a], **G. Iakobson**[a], **M. Pošta**[a]

[a] *Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Flemingovo nam. 2, 166 10 Prague, Czech Republic*
E-mail: beier@uochb.cas.cz

The interest in life science and material industries in novel fluorine containing substituents is nowdays prevalent. One of such fluorine containing groups which has gained considerable attention recently, mainly in crop science and liquid crystal industries, is the pentafluorosulfanyl group. The SF_5 group brings about an unusual combination of properties to organic compounds such as high lipophilicity and strong electron withdrawing character with high thermal and hydrolytic stability. However, the lack of good synthetic routes available for the preparation of these compounds and inaccessibility of basic building blocks are currently the main constraints to the exploration of chemistry and development of applications of compounds with the SF_5 group.

We have developed new synthetic methodologies towards various SF_5-benzene derivatives starting from nitro-(pentafluorosulfanyl)benzenes. Employing nucleophilic aromatic substitution for the nitro group, oxidative nucleophilic substitution for hydrogen, or vicarious nucleophilic substitution for hydrogen we have shown access to number of selectively substituted SF_5-benzenes and SF_5-containing heteroaromatics (Figure 1). [1–4]

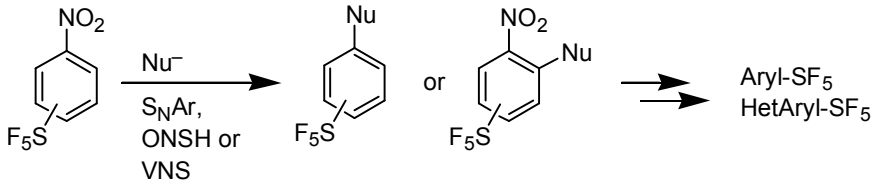


Figure 1.

This research project is supported by the Czech Academy of Sciences (Research Plan AVZ40550506) and the Grant Agency of the Czech Republic (P207/12/0072).

---

[1] P. Beier *et al. Org. Lett.* 2011, **13**, 1466–1469.
[2] P. Beier *et al. J. Org. Chem.* 2011, **76**, 4781–4786.
[3] P. Beier *et al. Tetrahedron Lett.* 2011, **52**, 4392–4394.
[4] T. Pastýříková *et al. Eur. J. Org. Chem.* 2012, in press.
[5] N. Vida *et al. J. Fluorine Chem.* 2012, in press.

PL-14

FLUORINE, NITROGEN AND SULFUR TRIAD: FROM NEW FLUORINATED MOIETIES TO A NEW TRIFLUOROMETHANESULFANYLATING REAGENT

Th. Billard[a,b]

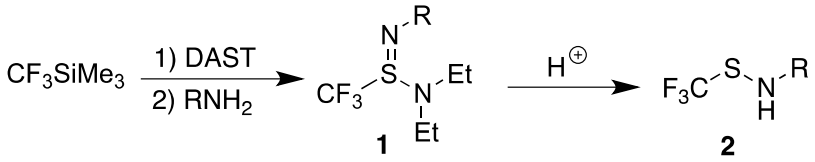
[a]*Institute of Chemistry and Biochemistry (ICBMS – UMR CNRS 5246), University of Lyon, 43 Bd du 11 novembre 1918, F-69622, Lyon, France.*
[b]*CERMEP - in vivo imaging, PET Department, Neurological Hospital, 59 Bd Pinel, F-69677 Lyon, France.*
E-mail: Thierry.billard@univ-lyon1.fr

Fluorine occupies a specific place among all the elements of the periodical classification because of its high electronegativity and its specific properties. Because of this singular nature of the fluorine atom, fluorinated molecules find more and more applications in various fields and more particular in medicinal chemistry and agrochemistry.

These last years, there has been a growing interest in the association of trifluoromethyl group with heteroatoms. In particular, the CF_3S moiety is of huge interest because of its high hydrophobicity parameter (π_R = 1.44). Consequently compounds bearing this group are potentially important targets in the pharmaceutical and agrochemical fields.

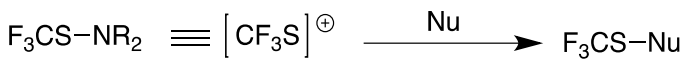
However, more than one heteroatom can be also associated to the CF_3 group. The most popular representative of such associations is the perfluoroalkylsulfonylimidyl group, which has found applications in various fields. Surprisingly, among these nitrogen- and sulphur-containing groups, trifluoromethanesulfinamidines 1 have never been described and studied until now.

In our quest for new fluorinated groups exhibiting specific physicochemical properties for biological applications or materials, we focused our interest on the synthesis of such compounds. We have then demonstrated that the Ruppert's reagent could react with DAST and primary amines to give, easily, the expected trifluoromethanesulfinamidines 1.[1]



Some of these compounds are acidic sensitive and can be transformed into trifluoromethanesulfanamides 2. This new group, CF_3SNH, presents also some interesting properties.

Furthermore, these trifluoromethanesulfanamides 2 can, under activation, behave as electrophilic trifluoromethanesulfanylating reagents. Their reactions with various nucleophiles constitute an interesting way to obtain CF_3S-substituted molecules. [2,3]



[1]A. Ferry, T. Billard, B. R. Langlois, Eric Bacqué. *J. Org. Chem.* **2008**, *73,* 9362-9365.
[2]A. Ferry, T. Billard, B. R. Langlois, Eric Bacqué. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48,* 8551-8555.
[3]F. Baert, J. Colomb, T. Billard. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *submitted.*

PL-15

ALKENE METATHESIS WITH FLUORINATED CATALYSTS AND SUBSTRATES

Jaroslav Kvíčala, Markéta Rybáčková, Mario Babuněk and Jan Hošek

Department of Organic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, Prague 6, 166 28, Czech Republic, E-mail: kvicalaj@vscht.cz

Although alkene metathesis became in last decades standard part of synthetic arsenal of organic and polymer chemists, limited attention has been paid to the synthesis of fluorinated ruthenium metathesis catalysts on one side and to application of alkene metathesis on fluorinated substrates on the other. This lecture intends to cover both areas including both known literature information and original results from our laboratory.

Alkene metathesis became increasingly popular after the introduction robust ruthenium complexes, Grubbs and Hoveyda-Grubbs catalysts. Modifications of these catalysts with fluorine followed several main targets: first, *ortho*-methyl substituents of mesitylene groups used as part of NHC (nitrogen heterocyclic carbene) ligands are probably responsible for the decomposition of catalysts resulting in the formation of Ru-H bond and subsequent alkene isomerization and hence substituted by fluorine atoms; second, chloride ligands were exchanged for short-chain perfluoroalkanoates with the aim to finely tune the catalyst activity; and third, polyfluoroalkylation in the phosphane or alkoxybenzylidene ligand led to fluorous metathesis catalysts, which could be recycled by fluorous separation methods.

Several metathesis catalysts, containing one per- or polyfluoroalkyl group in the alkoxybenzylidene ligand of the Hoveyda-Grubbs catalyst, were synthesized aimed in light fluorous recycle using fluorous SPE on polyfluoroalkylated silica. On the other hand, only one example of heavy fluorous Grubbs catalysts is known using phosphane ligand with three long fluorinated chains, which could be recycled by fluorous extraction into perfluorinated solvent.

We started systematic study of fluorous modifications at various positions of Hoveyda-Grubbs catalysts with the aim to obtain phosphane-free heavy fluorous complexes. Whereas combined modification in the mesitylene group of the NHC ligand and in the alkoxybenzylidene ligand resulted in catalyst **1** with fluorous partition coefficient P_i(FBS) between perfluoro(methylcyclohexane) and toluene lower than 1 and hence still only light fluorous, the latter modification combined with the exchange of chlorine ligands for perfluoropolyoxaalkanoates led to first phosphane-free heavy fluorous complexes **2** (Fig 1).

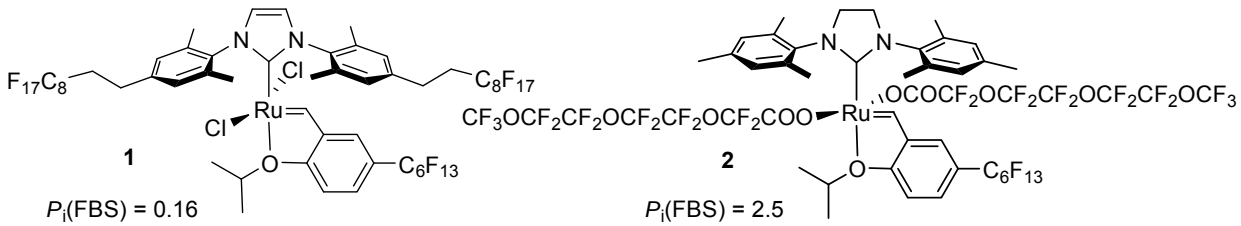


Fig. 1. Examples of fluorous metathesis catalysts synthesized in our laboratory

Several attempts have been made to employ metathesis of fluorinated alkenes in the preparation of precursors of biologically compounds. The role of the number of fluorine atoms and their distance from the double bond in successful metathesis will be discussed in detail, as well as the results of our computational study on the metathesis with various fluoroalkenes.

The research was supported financially by the Grant Agency of the Czech Republic (Project No. 207/10/1533).

PL-16

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ФТОРПОЛИМЕРОВ

Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов, Л. А. Калинин

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси
ул. Кирова 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь
E-mail: etolstopy@mail.ru

Рассмотрены экспериментальные результаты исследований и разработанные модели лазерной абляции полимеров. Отмечено значительное различие между процессами и результатами абляции импульсными лазерами ультрафиолетового диапазона излучения (ИЛА) и лазерами непрерывного излучения (НЛА), прежде всего, инфракрасного диапазона. Наибольшее развитие в настоящее время получил метод импульсной лазерной абляции. Для этого метода предложены также перспективные технологические применения, находящиеся пока на стадии лабораторных испытаний.

Абляция полимеров лазерами непрерывного излучения изучена в меньшей степени. В то же время процессы, протекающие в полимерах при НЛА, значительно сложнее, чем при ИЛА, прежде всего, за счёт влияния опережающего фронт абляции движущегося температурного поля и индуцируемых им термохимических процессов в зоне облучения полимерной мишени. В результате свойства повергаемого лазерному воздействию участка мишени отличаются от свойств исходного полимера. Локальные изменения претерпевают оптические (на длине волны лазерного излучения – коэффициенты поглощения, рассеяния и отражения), теплофизические, реологические диффузионные и другие характеристики. Большинство из упомянутых характеристик зависит от физического состояния мишени исходного полимера, что в ряде случаев предопределяет ход последующих процессов, приводящих к абляции.

Среди полимеров, исследованных а качестве мишеней как при ИЛА, так и при НЛА, первоочередное внимание было уделено фторопластам, а в этой группе – прежде всего политетрафторэтилену (ПТФЭ). При изучении ИЛА ПТФЭ разными исследователями получены отличающиеся результаты, что до настоящего времени не нашло удовлетворительного объяснения в моделях. НЛА ПТФЭ в вакууме с использованием CO_2 лазера всесторонне исследовалась в ИММС НАН Беларуси. Одним из результатов этого процесса является образование микроволокон полимера в значительных количествах, что не наблюдается ни на каких других полимерах. Микроволокна продукта НЛА и волокнисто-пористый материал, получаемый при НЛА сфокусированным лучом, также исследованы. Получены композиционные волокнистые материалы, содержащие наночастицы меди, серебра и железа. Накопленные экспериментальные результаты дали основу для разработки моделей НЛА, учитывающих изменение локальных характеристик полимера в процессе абляции. Выводы моделей обобщены на другие полимеры.

Обнаруженный на ПТФЭ эффект образования микроволокон полимера положен в основу опытной технологии получения волокнисто-пористого материала «Грифтекс», используемого в том числе для изготовления фильтров «Гриф». Фильтры выпускаются серийно и используются в химических производствах, газоперекачивающих агрегатах, установках подготовки сжатого воздуха, очистки технологических выбросов, содержащих агрессивные газы.

Сделан вывод о перспективности дальнейшего развития работ по лазерной абляции фторполимеров и практическому применению метода.

PL-17

ХИМИЯ N-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФЛАМИДА

Б. А. Шаинян

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия
E-mail: bagrat@irioch.ru

Химия трифторметансульфонамида (трифламида) и его N-функциональных производных столь же многообразна, сколь и своеобразна. Трифламиды представляют собой наиболее многочисленный класс трифлатных соединений и, благодаря сильному электроноакцепторному характеру трифлильной группы ($CF_3SO_2 \equiv Tf$), во многих реакциях проявляют реакционную способность, отличную от таковой у их нефторированных аналогов.

В докладе рассмотрены химические превращения трифламида и его функциональных производных, таких как азиды, N-сульфинильные производные, N-трифлилиминопниктораны, их реакции конденсации с карбонильными и непредельными соединениями в различных условиях, приводящие в ряде случаев к неожиданным продуктам, наиболее интересные из которых представлены ниже.

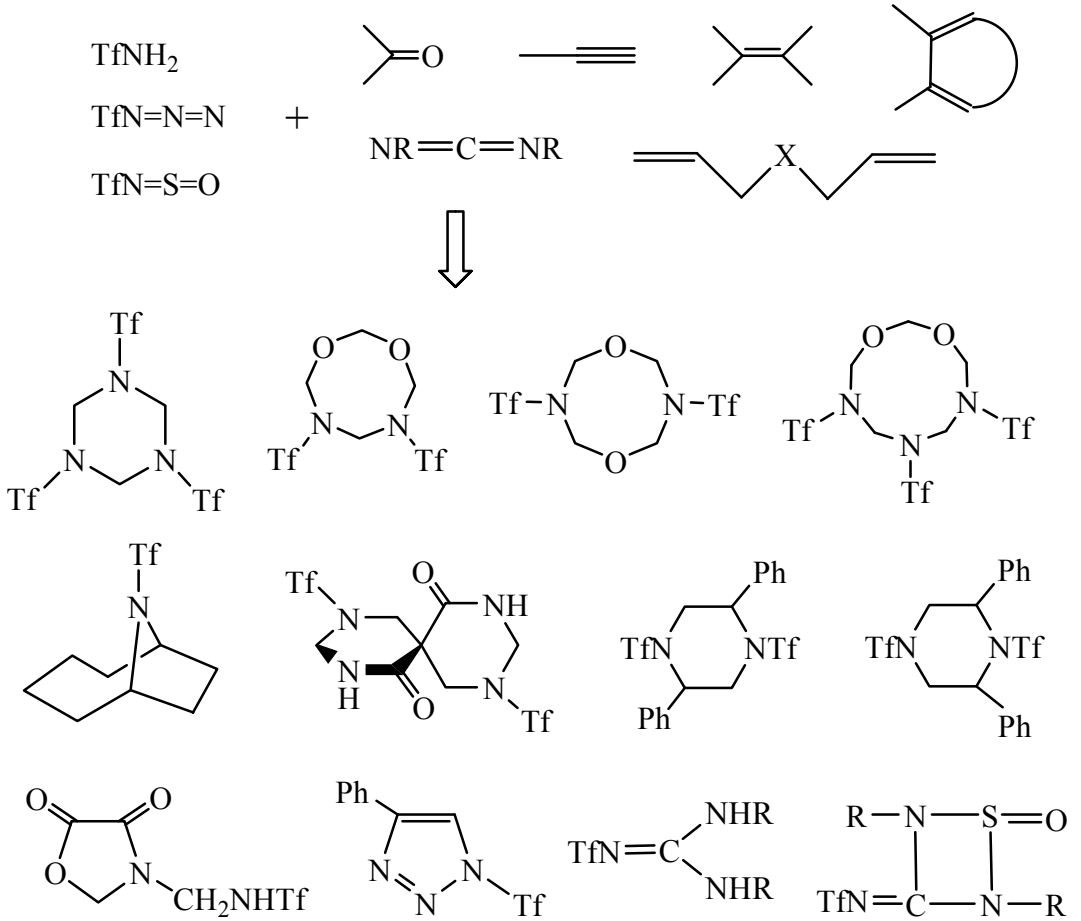


Рис. 1. Продукты взаимодействия трифламида и его производных с непредельными соединениями

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00110).

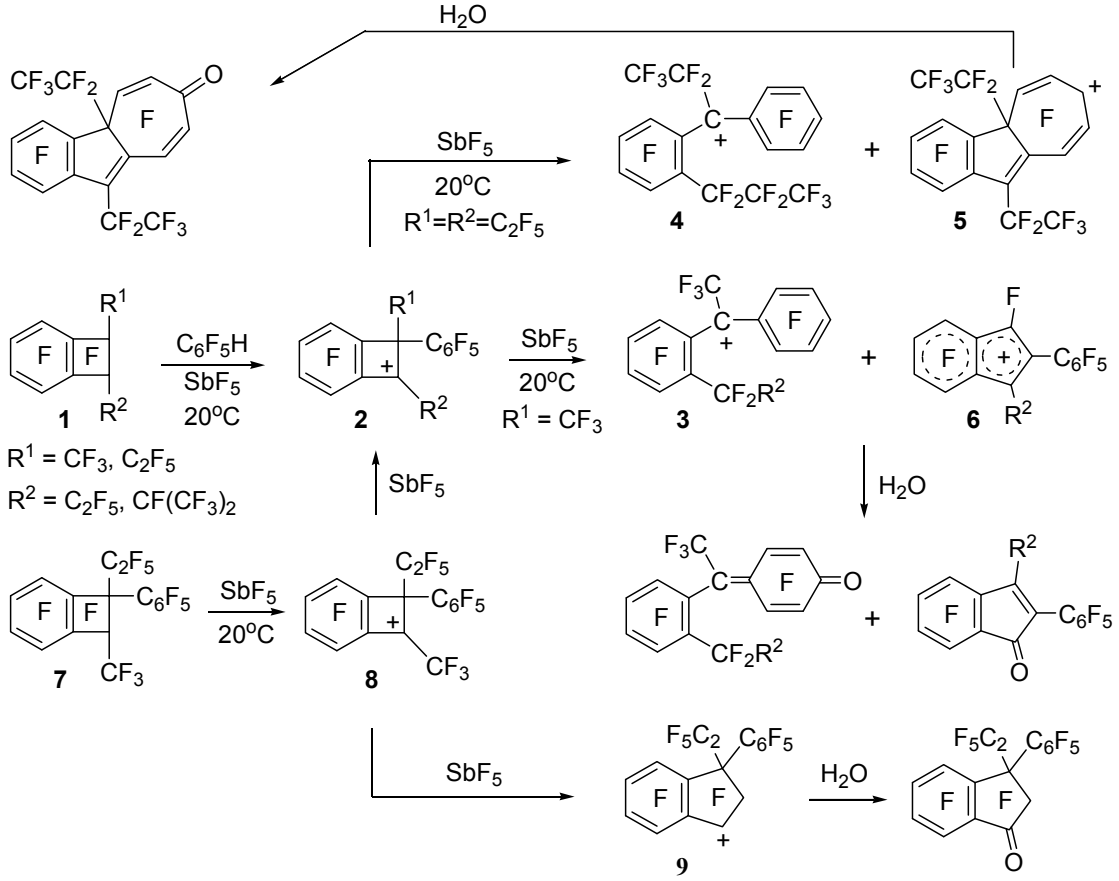
O-01

ПОЛУЧЕНИЕ И СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОР-1,2-ДИАЛКИЛ-1-ФЕНИЛБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОВ В СРЕДЕ SbF_5

Т. В. Меженкова, В. Р. Синяков, В. М. Карпов, В. Е. Платонов

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

При пентафторфенилировании перфтор-1,2-диалкилбензоциклобутенов (**1**) в среде SbF_5 генерируются перфтор-1,2-диалкил-2-фенилбензоциклобутен-1-ильные катионы (**2**), которые далее претерпевают раскрытие четырехчленного цикла и фторирование, в результате получаются диарилалкильные катионы (**3**,**4**). Наряду с раскрытием четырехчленного цикла происходит расширение пентафторбензольного кольца до семичленного (R^1=R^2=C_2F_5), приводящее к катиону (**5**), или расширение четырехчленного цикла в пятичленный (R^1=CF_3) и последующее дефторирование с образованием инденильных катионов (**6**).



Перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутен (**7**) в среде SbF_5 дает перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**8**), который изомеризуется в перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**2**). Наряду с этим в ионе (**8**) происходит расширение четырехчленного цикла в пятичленный с образованием катиона (**9**). Гидролиз реакционных смесей, содержащих соли катионов, приводит к соответствующим кетонам. Обсуждаются пути протекания реакций. *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00120).*

O-02

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АЛКИЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ И ПЕРОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова, Л. А. Бутковская, О. Н. Кутыга, О. С. Богданова, Д. А. Вершинин

Волгоградский государственный технический университет,
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28
E-mail: organic@vstu.ru

Более 30 лет назад в Волгоградском государственном техническом университете начаты исследования в области химии фторорганических соединений по инициативе академиков И. Л. Кнунянца и А. В. Фокина [1]. Первоначальным направлением работ был синтез пероксидных инициаторов, работы были поддержаны академиком Г.А. Разуваевым [2].

Основными результатами исследований являются:

1. Разработан каталитический синтез хлорформиатов, $H(CF_2CF_2)_nCH_2OC(O)Cl$, пероксимоно- и дикарбонатов, $[H(CF_2CF_2)_nCH_2OC(O)]_2O$, $H(CF_2CF_2)_nCH_2OC(O)OOC(CH_3)_3$, изучены особенности гомолитического разложения нового класса пероксидов, свойства полифторалкильных радикалов и наномодификация ПВХ и других полимеров [3-6] полифторированными фрагментами для улучшения физико-химических и механических показателей полимерных материалов.
2. Синтезированы и изучены реакции полифторированных α-хлорэфиров в синтезе акриловых мономеров и новых пероксидных наномодификаторов полимеров [7,8].
3. Впервые предложен каталитический синтез, сделавший доступными класс полифторалкилирующих агентов – полифторалкилхлорсульфитов, $H(CF_2CF_2)_nCH_2OS(O)Cl$ для синтеза симметричных и несимметричных простых эфиров $H(CF_2CF_2)_nCH_2OCH_2(CF_2CF_2)_mH$, простых алкиловых, алкениловых, ариловых и сложных эфиров [9-11].
4. Впервые показана возможность нанополифторалкилмодификации водорастворимых полимеров для понижения вязкости и температуры замерзания водных растворов [12].

---

[1] Рахимов А. И. Химия и технология фторорганических соединений. М.: Химия, 1986, 271с.
[2] Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979, 389с.
[3] Rakhimov A. I. Initiator for manufacture of PVC. New York.: Nova Science Publishers, Inc. 2008, 182p.
[4] Рахимов А. И. и соавторы. Соединения фтора. Химия, технология и применение. Сб. научных трудов. ФГУП Рос. науч. центр «Прикладная химия». СПб. 2009, 288-296.
[5] Рахимов А. И. Сб. Новые перспективные материалы и технологии их получения НПМ-2010. Сб. научных трудов V Междунар. конф. Волгоград, 2010, 78-79.
[6] Рахимов А. И. и соавторы. *ЖОХ*. 2011, **81**(5), 795-800.
[7] Рахимов А. И. и соавторы. *ЖОХ*. 2011, **81**(3), 559-561.
[8] Рахимов А. И. и соавторы. *ЖОХ*. 2011, **81**(11), 1927-1928.
[9] Рахимов А. И. *ЖОХ*. 2010, **80**(8), 1626-1645.
[10] Рахимов А. И. и соавторы. *ЖОХ*. 2011, **81**(2), 274-276.
[11] Рахимов А. И. и соавторы. *ЖОХ,* 2008, **78** (11), 1842-1848.
[12] Rakhimov A. I. *et al. Fluorine Notes: on-line J.* 2011, 4.

O-03

СИНТЕЗ CF_3-СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКАРБОКСИЛАТОВ И АМИНОФОСФОНАТОВ

С. Н. Осипов, А. К. Маилян, И. М. Крылов, М. А. Зотова, Д. В. Воробьева

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

Известно, что введение трифторметильных (CF_3) групп в органические соединения существенно влияет на их химическую и метаболическую стабильность, липофильность, селективность связывания с биорецепторами из-за сильного электроноакцепторногоэффекта и большого гидрофобного объема CF_3 группы.[1]

Недавно нами разработана эффективная стратегия синтеза разнообразных циклических трифторметилсодержащих производных аминокислот и их фосфорных аналогов. Метод основан на металлокатализируемых трансформациях с участием функционализированных ненасыщенных систем, полученных из легкодоступных CF_3-содержащих строительных блоков, таких, как высокоэлектрофильные имины и диазосоединения[2-4] (Рис. 1).

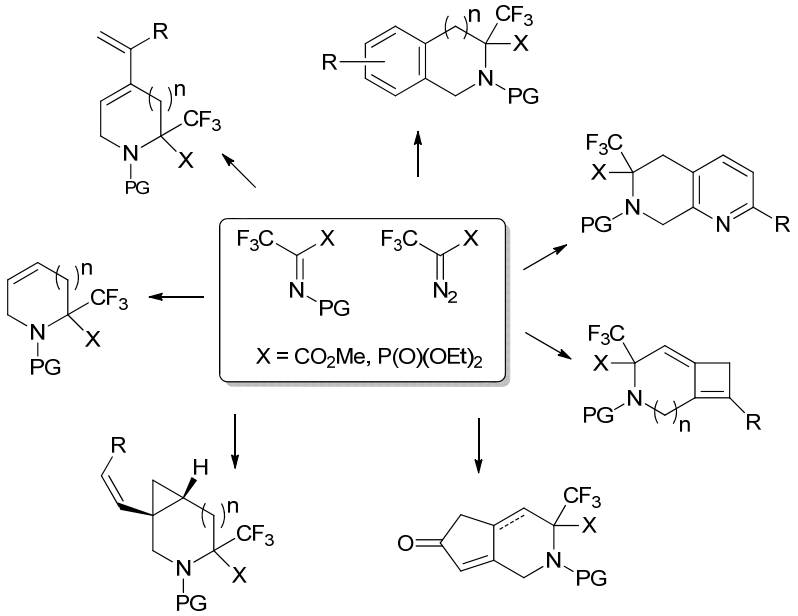


Fig. 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты№ 08-03-92504, 12-03-00557).

1. J. Nie, H.-C. Guo, D. Cahard, J.-A. Ma, *Chem. Rev.* **2011**, 455.
2. G.T. Shchetnikov, S.N. Osipov, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Synlett***2008**, 578.
3. D.V. Vorobyeva, N.M. Karimova, I.L. Odinets, G.-V. Roeschenthaler, S.N. Osipov, *Org. Biomol. Chem.***2011**, *9*, 7335.
4. D.V. Vorobyeva, A.K. Mailyan, A.S. Peregudov, N.M. Karimova, T.P. Vasilyeva, I.S Bushmarinov, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, S.N. Osipov, *Tetrahedron,* **2011**, *67*, 3524.

O-04

НОВЫЙ СИНТЕЗ *N*-ЗАМЕЩЕННЫХ *o*-ТРИФТОРАЦЕТИЛАНИЛИНОВ

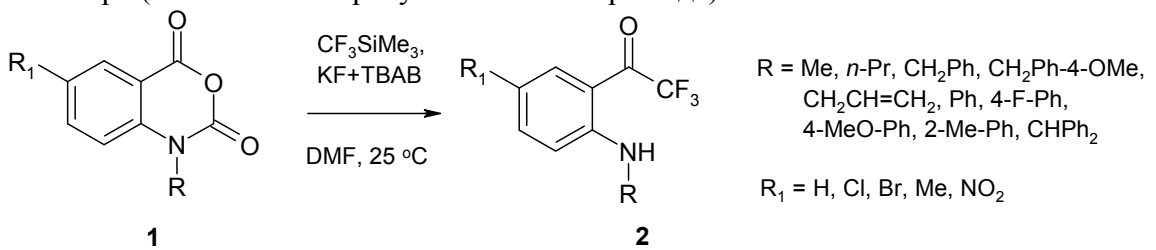
А. С. Голубев, А. Ф. Шидловский, Д, В. Гусев, К. Ю. Супоницкий, А. С. Перегудов, Н. Д. Чкаников

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

o-Трифторцетиланилины широко используются в синтезе различных физиологически активных гетероциклов, в частности, ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ-1, антидиабетических препаратов, фтораналогов противоопухолевых алкалоидов луотонина и камптотецина. Разработано несколько подходов к синтезу *o*-трифторцетиланилинов. Однако, разработанные методы синтеза *o*-трифторцетиланилинов зачастую сложны в экспериментальном оформлении и имеют существенные ограничения с точки зрения введения конкретных заместителей по атому азота или в ароматическое ядро *o*-трифторцетиланилинов.

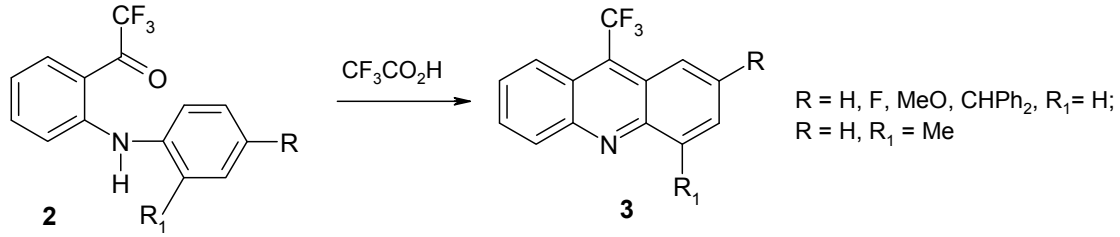
Нами разработан общий метод синтеза N-замещенных *o*-трифторцетиланилинов реакцией N-замещенных изатовых ангидридов с реагентом Рупперта-Пракаша (CF_3SiMe_3).

Найдено, что как N-алкил-, так и N-арилзамещенные *o*-трифторцетиланилины образуются с высокими выходами (70 - 90%) при взаимодействии N-замещенных изатовых ангидридов **1** с реагентом Рупперта-Пракаша в ДМФА в присутствии катализатора (смесь KF и тетрабутиламмоний бромида).



Разработанный метод позволяет синтезировать *o*-трифторцетиланилины как с электронодонорными, так и электроноакцепторными эаместителями в ароматическом ядре. Обсуждаются особенности протекания реакции в зависимости от природы заместителя у атома азота N1 в изатовых ангдридах **1**.

Предложенный удобный метод синтеза N-арилзамещенных *o*-трифторцетиланилинов **2** позволил нам получить ранее неизвестные 9-трифторметилакридины **3**. Было найдено, что N-арилзамещенные *o*-трифторцетиланилины **2** претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием 9-трифторметилакридинов **3** с выходом 50-70% при длительном (3-7 дней) выдерживании в трифторуксусной кислоте.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект офи-ц № 08-04-13562).

O-05

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 4-ГИДРОКСИКУМАРИНОВ

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

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620990, Екатеринбург, Россия
E-mail: burgart@ios.uran.ru

Производные кумаринов как природного, так и синтетического происхождения, применяются в качестве современных лекарственных средств, флуоресцентных и люминесцентных маркеров, красителей и зооцидов. Особого внимания заслуживает семейство 4-гидроксикумаринов, которые используются при лечении заболеваний, связанных с нарушением системы свертываемости крови, а также в качестве родентицидов.

Нами разработаны методы синтеза полифтосодержащих 4-гидроксикумаринов. Разнообразие заместителей в положении 3 4-гидроксиполифторкумаринов обеспечивается вариативностью способов их получения. Методами РСА, ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии изучено их строение. Найдено, что присутствие различных функциональных групп в положении С-3 4-гидроксиполифторкумаринов существенно влияет на их строение.

При изучении химических свойств 4-гидроксиполифторкумаринов обнаружена устойчивость их пиронового кольца в реакциях с мононуклеофилами. При этом взаимодействие с высокоосновными моноаминами приводит к образованию стабильных солей, а с вторичными аминами - продуктов нуклеофильного ароматического замещения атома фтора по центру С-7. Превращения 3-замещённых 4-гидроксиполифторкумаринов с моноаминами характеризуются возможностью конкурентного протекания реакций по функциональным группам. При взаимодействии полифторированных 4-гидроксикумаринов с S-нуклеофилами основным реакционным маршрутом является нуклеофильное замещение одного или трех атомов фтора в зависимости от строения исходных субстратов и реагентов.

Под действием динуклеофилов полифторированные 4-гидроксикумарины претерпевают раскрытие пиронового цикла с последующей рециклизацией в новые конденсированные гетероциклические системы.

Обнаружено, что 3-замещённые полифторированные 4-гидроксикумарины обладают комплексообразующими свойствами в отношении ионов переходных металлов. Среди ряда производных полифторированных 4-гидроксикумаринов найдены соединения, проявившие высокую биологическую активность в отношении вируса гриппа человека H_3N_2 и микобактерий туберкулёза $H_{37}Rv$.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 12-П-3-1030) и гранта Президента РФ поддержки ведущих научных школ (проект НШ-5505.2012.3)

O-06

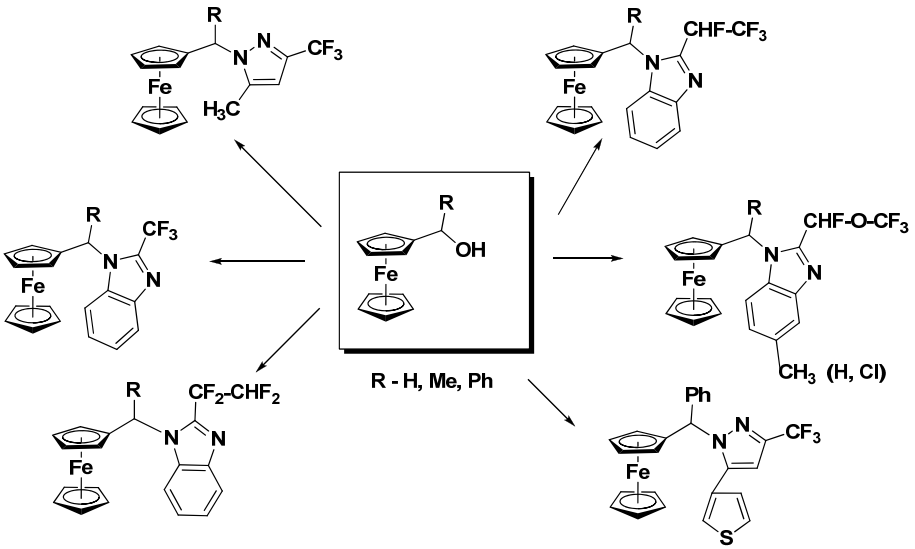
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРОЦЕН-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Л. В. Снегур, А. А. Сименел, Е. А. Акулинина, М. М. Ильин, З. А. Старикова, Н.Б. Морозова[a], Ю. С. Некрасов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28;
[a]Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена, Москва, 2-й Боткинский пр., 3, E-mail: snegur@ineos.ac.ru

Фтор, как двуликий Янус, и разрушитель, и жизненно необходимый для организма элемент. При недостаточном (менее 0,5 мг/литр питьевой воды) или избыточном (более 1 мг/литр) потреблении фтора могут развиваться заболевания зубов: кариес и флюороз (крапчатость эмали), а также костей – остеосаркома. Вместе с тем, благодаря фтору улучшается усвоение железа. Противоопухолевое средство антиметаболитного действия 5-фторурацил нарушает синтез ДНК, угнетая деление опухолевых клеток. Этот препарат, входя в состав многих схем химиотерапевтического лечения, однако, наряду с другими химиопрепаратами, имеет высокую токсичность.

Нами разработаны препаративные подходы к синтезу ферроцен-содержащих фторгетероциклов (Схема 1). Уникальные свойства ферроценовой системы, $(C_5H_5)Fe(C_5H_5)$, а именно, низкая токсичность, хорошая проницаемость через липидные мембраны, лёгкость и обратимость одноэлектронных редокс-переходов при физиологических pH, выдвинули этот класс соединений в ряд наиболее перспективных противоопухолевых агентов.



В экспериментах на животных установлено, что ферроцен-модифицированные полифторбензимидазолы тормозят развитие модельных опухолей Ca755 и B16 в широком диапазоне концентраций, проявляя низкую токсичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине»).

Л.В. Снегур, В.Н. Бабин, А.А. Сименел, Ю.С. Некрасов, Л.А. Островская, Н.С. Сергеева, Противоопухолевая активность соединений ферроцена (обзор), *Изв. АН. Сер. хим.,* **2010**, 2113.

O-07

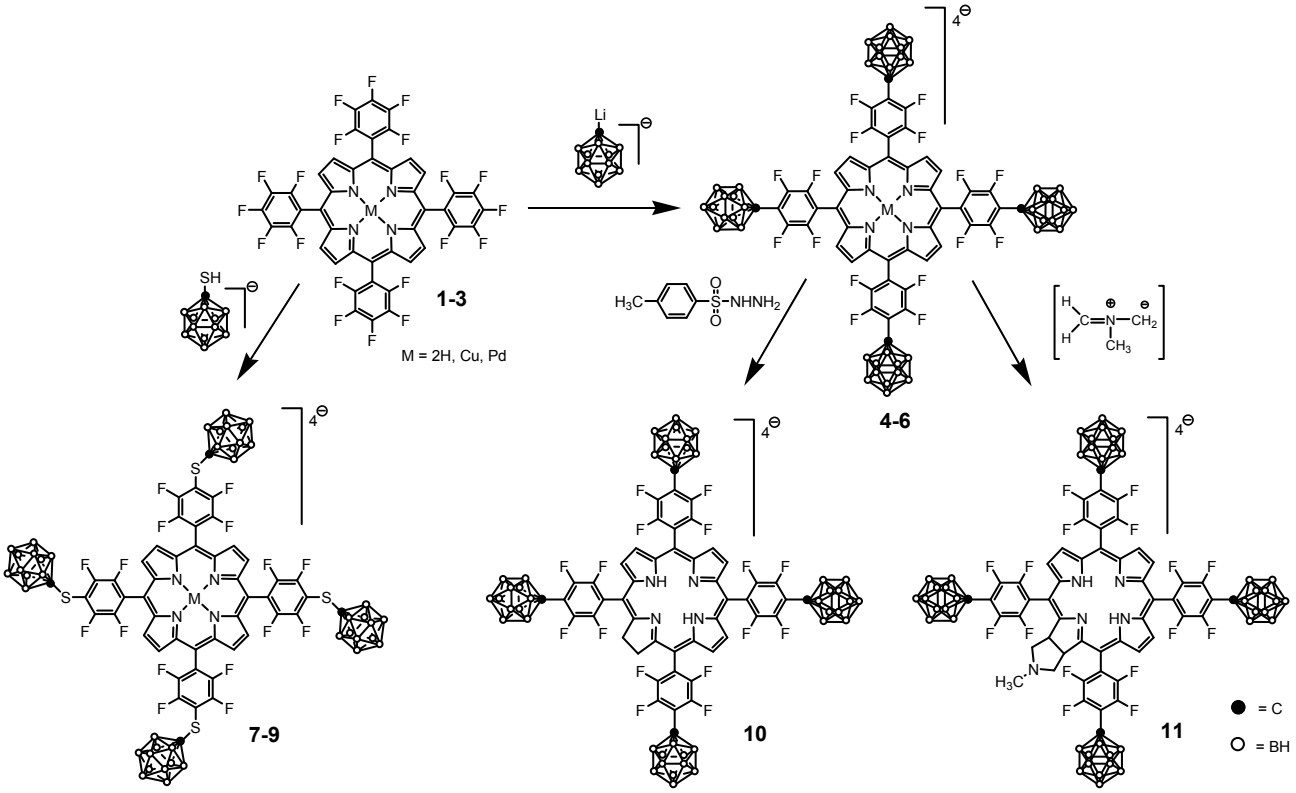
СИНТЕЗ БОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТОРИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ И ХЛОРИНОВ

А. В. Зайцев, В. А. Ольшевская, Н. Д. Чкаников, А. Л. Сиган, В. Н. Калинин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: porphyrin@yandex.ru

Исследование борированных порфиринов и хлоринов направлено на создание препаратов двойного терапевтического действия, которые могут быть использованы в бинарных противоопухолевых стратегиях – борнейтронозахватной (БНЗТ) и фотодинамической (ФДТ) терапии. В настоящей работе мы осуществили модификацию борными полиэдрами 5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирин (1) и его металлокомплексы (2, 3), так как известно, что введение фтора в молекулы субстанций лекарственных средств повышает их устойчивость к метаболизму, биодоступность, показатели связывания с белками и обеспечивает оптимальные липофильные характеристики конечных продуктов.

Было показано, что нуклефильное замещение атомов фтора в порфиринах **1-3** при действии литиевых солей нейтральных и анионных *клозо*-карборанов приводит к образованию фторированных тетракарборанилсодержащих порфиринов **4-6**. Аналогичным образом были получены карборанилтиопроизводные порфиринов **1-3** при реакции с соответствующими *клозо*-меркаптокарборанами. (Схема 1).



Кроме того, осуществлен синтез водорастворимых борированных хлоринов **10-11**, при восстановлении порфирина **4** *п*-толуолсульфонилгидразидом или азометинилидным комплексом, полученным из N-метилглицина и формальдегида.

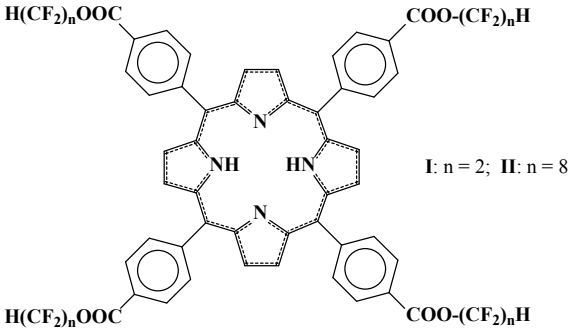
O-08

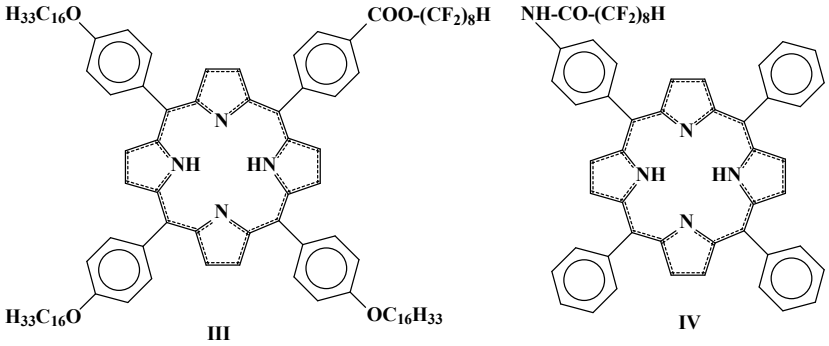
ФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Г. А. Пригорелов[а], М. А. Сальникова[б], А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков[б], О. А. Комарова[а]

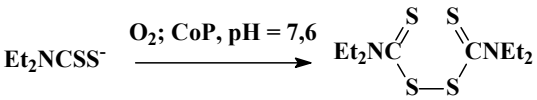
[а] Военная академия войск радиационной, химической и биологической защиты и инженерных войск имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко, ул. Горького, 16, 156015, Кострома, Россия
[b]Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново, Россия.
E-mail: prigorelov52@gmail.com

С целью создания новых мезоморфных, биологически и каталитически активных соединений разработаны методы синтеза симметричных и несимметричных порфиринов I – IV, содержащих длинноцепочечные полифторированные заместители.





В докладе представлены методы синтеза порфиринов **I – IV**, описаны их спектральные и некоторые физико-химические свойства. Представлены данные о каталитической активности кобальтовых комплексов синтезированных порфиринов (CoP) в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха:



Эта реакция, интересная сама по себе как способ получения лекарственных препаратов и ускорителей вулканизации каучуков, более важна как модель промышленного процесса очистки нефти и нефтепродуктов от меркаптанов. Ныне применяемые порфириновые катализаторы сераочистки не удовлетворительны по своей химической стойкости. Введение в структуру катализаторов полифторированных длинноцепных заместителей – очевидный путь повышения их стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00305-а).

O-09

ДИГАЛОГЕНИРОВАНИЕ И ГАЛОДЕБОРАТИРОВАНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АЛКЕНИЛ- И АЛКИНИЛ-ТРИФТОРБОРАТОВ ГАЛОГЕНИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

В. В. Бардин[а], Н. Ю. Адонин[б], Х.-И. Фрон[в]

*[а]Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН.
пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия,
E-mail: bardin@nioch.nsk.ru; [б]Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия;
[в] Факультет химии Университета Дуйсбурга-Эссена,
Лотарштрассе, 1, 47048 , Дуйсбург, ФРГ*

Изучены реакции $M[R_FCF{=}CFBF_3]$, $M[CF_2{=}C(CF_3)BF_3]$ и $M[R_FC{\equiv}CBF_3]$ с фтором, хлором, бромом, "BrF" ($Br_2 + BrF_3$), ICl в слабокоординирующих растворителях (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, $CF_3CH_2CF_2CH_3$), с NCS, NBS, бромом в безводном HF (aHF), и с фтором, хлором, бромом в осно́вных растворителях (MeCN, MeOH, сульфолан).

Направление реакции (дигалогенирование / галодеборатирование) в слабо-координирующих растворителях определяется катионом {M = Bu_4N (раствор), K (суспензия)}, и природой группы R_F ($R_F = C_nF_{2n+1}$, F, C_4H_9, C_6H_5).

$$[Bu_4N][R_FCF{=}CFBF_3] + Cl_2 / CH_2Cl_2 \longrightarrow [Bu_4N][R_FCFCl\text{-}CFClBF_3] + R_FCF{=}CFCl$$

R_F:				
	F	(0 °C, 0.5 ч)	33%	14%
	trans-C_4F_9	(20 °C, 24 ч)	94%	

$$[Bu_4N][R_FCF{=}CFBF_3] + (BrF_3 + Br_2) \xrightarrow{CF_3CH_2CF_2CH_3} [Bu_4N][R_FCFBr\text{-}CF_2BF_3] + R_FCF{=}CFBr$$

R_F:				
	cis-C_2F_5	(20 °C, 5 ч)	86%	10%

В среде полярных растворителей (кислотных и осно́вных) происходит преимущественно сопряженное присоединение.

$$K[CF_3C{\equiv}CBF_3] + 2NBS \xrightarrow{aHF\ (20\ °C,\ 3\ ч)} K[CF_3CBr_2{-}CF_2BF_3]$$

$$K[\textit{trans}\text{-}C_4F_9CF{=}CFBF_3] + Cl_2 \xrightarrow{MeOH\ (20\ °C,\ 1\ ч)} \underset{74\%}{K[C_4F_9CFCl{-}C(O)BF_3]} + \underset{5\%}{K[C_4F_9CFCl{-}CFClBF_3]}$$

Результаты реакции с бромом менее предсказуемы.

$$K[CF_3C{\equiv}CBF_3] + Br_2 \xrightarrow{aHF\ (20\ °C,\ 3\ ч)} K[CF_3CBr{=}CBrBF_3]\ (37\%)$$

$$K[\textit{trans}\text{-}CF_3CF{=}CFBF_3] + Br_2 \xrightarrow{aHF\ (20\ °C,\ 1\ ч)} K[CF_3CFBr{-}CF_2BF_3]\ (90\%)$$

$$K[\textit{trans}\text{-}C_4F_9CF{=}CFBF_3] + Br_2 \xrightarrow{MeCN\ (100\ °C,\ 2\ ч)} C_4F_9CF{=}CFBr\ (18\%) + C_4F_9CF{=}CFH\ (55\%)$$

O-10

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛИФТОРАРИЛТРИФТОРБОРАТАМ КАЛИЯ: НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В $K[C_6F_5BF_3]$

А. Ю. Шабалин[а], Н. Ю. Адонин[а], В. В. Бардин[б], В. Н. Пармон[а]

[а]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия, 630090;
[б]Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, Россия, 630090
adonin@catalysis.ru

Разработан метод получения солей $K[4\text{-}RC_6F_4BF_3]$ взаимодействием O-, N- и C-нуклеофилов с $K[C_6F_5BF_3]$ (**1**). Условия проведения реакции существенно зависят от природы нуклеофила и растворителя (Схема 1). Соединение **1** легко реагирует с Bu^tOK в ДМЭ (25 °C, 3 ч), давая $K[4\text{-}Bu^tOC_6F_4BF_3]$. В тоже время с алкоголятами натрия в этих условиях не достигается полная конверсия бората **1**. При замене ДМЭ более полярными растворителями (ДМФА, ДМСО) и повышении температуры до 100–130 °C удается достичь полной конверсии соли **1** и получить целевые продукты, $K[4\text{-}ROC_6F_4BF_3]$ (R = Me, Et, Pr, Pr^i, Bu, Bz, Ph), с выходами 81–88 %. С щелочными солями азолов (пиррол, бензимидазол, имидазол) соответствующие бораты образуются с выходами выше 80%, но с пиперидином, морфолином, диэтиламином и их натриевыми солями нуклеофильное замещение фтора в борате **1** не происходит. Напротив, серия солей $K[4\text{-}AlkC_6F_4BF_3]$ легко получается реакцией соли **1** с алкиллитием в мягких условиях.

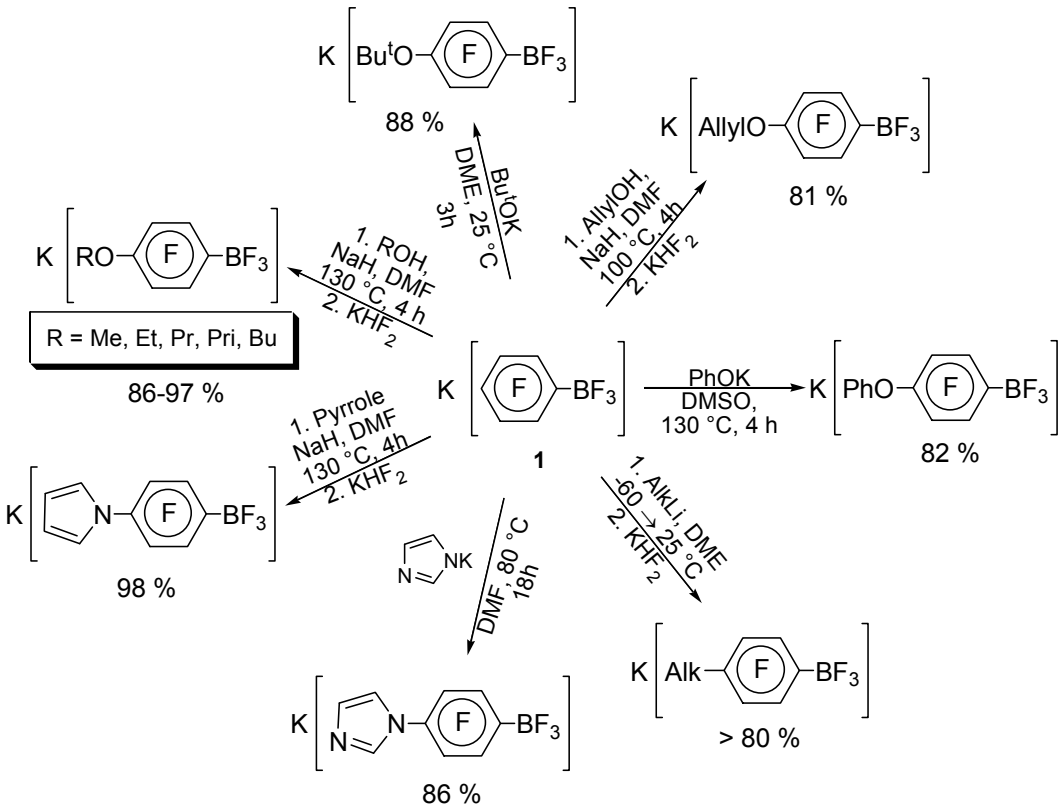


Схема 1

O-11

ВЛИЯНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ КОМПОНЕНТЫ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Г. Ю. Юрков, В. М. Бузник

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, 119334, Москва, Россия
E-mail: gy_yurkov@mail.ru, bouznik@ngs.ru

Создание композиционных материалов является одним из перспективных направлений получения новых материалов сочетающих в себе свойства матрицы и наполнителя. Из-за совокупности механических и физических свойств одними из наиболее перспективных полимеров, используемых для матричной стабилизации наноразмерных наполнителей и позволяющих создавать композиции, являются фторсодержащие полимеры.

В представляемой работе в качестве фторсодержащей матрицы использовался ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), получаемый термогазодинамическим методом и представляющий собой композит со структурой ядро-оболочка, ядро частицы по своему строению близко к политетрафторэтилену, а поверхность представлена полимер-олигомерными продуктами. Наличие полимер-олигомерной оболочки открывает широкие возможности использования этого материалы при создании новых типов композиционных материалов. Композиты синтезировались с помощью термодеструкции металлсодержащих соединений в кипящем слое микрогранул УПТФЭ над поверхностью разогретого минерального масла[1]. Этот метод позволяет создавать композиции различного химического состава, варьировать размеры образующихся частиц. Результатом работы стало создание композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц на поверхности гранул УПТФЭ. Использованием физико-химических методов анализа позволило установить, что образующие металлсодержащие наночастицы взаимодействуют с фторсодержащей матрицей с образованием фторидной оболочки на поверхности металла[2].

Изучение магнитных свойств созданных композиций показало, что образующиеся фторидные фазы вносят значительный вклад в коэрцитивную силу, магнитную анизотропию и остаточную намагниченность за счет возникающих обменных процессов между ядром наночастицы и ее оболочкой состоящей из фторидной и оксидной компонент. На примере реакции изомеризации дихлорбутенов показано, что введение фторсодержащей компоненты в изучаемые металлсодержащие композиции увеличивает их каталитические свойства и позволяет создавать готовые катализаторы не требующие активации и обладающие хорошей селективностью.

Полученные в работе результаты свидетельствуют, о том, что использование фторсодержащих полимеров, как основу композитов, позволяет создавать перспективные материалы, обладающие набором свойств превосходящими их аналоги на основе других полимерных матриц. *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00015, 11-03-12068-офи-м-2011, 11-08-12085-офи-м-2011).*

[1]Г.Ю.Юрков и др. *Журнал неорганической химии.* 2006, **51**(2), 212-219.
[2]Г.Ю.Юрков и др. *Неорганические материалы*. 2006**, 42**(9), 1112-1119.

O-12

РОССИЙСКИМ ФТОРПОЛИМЕРАМ 65 ЛЕТ
(Ретроспектива, status quo, прогноз, предложения)

Н. Н. Логинова

ОАО «Пластполимер»,
Полюстровский пр., 32, 195197, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ftorlon@plastpolymer.org

1. В марте 2012 года исполнилось 65 лет российским фторполимерам (ФП). За эти годы разработано около 40 видов различных ФП, технологии их синтеза и переработки, созданы два завода по производству ФП, предприятия по переработке. ФП используются в ведущих отраслях специальной и бытовой техники.

2. Пиком достижений в области ФП можно считать 80-е годы 20 века: были созданы новые оригинальные виды ФП, эффективные технологии синтеза и переработки, ФП активно использовались при создании изделий новой техники в авиации, ракетно-космической отрасли, судостроении и др. Сотни статей, авторских свидетельств, патентов подтверждали высокий уровень российских разработок.

3. В условиях рынка традиционные связи нарушились, фторполимерное сообщество распалось. Разработки, финансируемые государством, были приостановлены, объемы производства снизились. Прекратились работы по реконструкции заводов, созданных в 60-70-е годы. Многие уникальные установки были закрыты, пострадали прикладные институты. Россия заметно отстала от мирового прогресса в области ФП.

4. Сейчас в России появились новые факторы: приватизация предприятий, конкуренция, отсутствие контроля и участия государства. Два завода по производству ФП (КЧХК и «Галоген») приватизированы и объединены в ОАО «ГалоПолимер». Прекращен выпуск многих нужных видов ФП, что создает тупиковые ситуации по выполнению госзаказов. Необходима разумная координация по проблеме, наша задача изобрести механизм, пригодный для современных условий.

5. Новое положительное явление – образование небольших фирм по выпуску новой продукции из ФП, а также доступность ФП любому потребителю, что инициирует их развитие.

6. Необходимым для развития ФП в России является восстановление потенциала прикладных институтов – основного, незаменимого звена по разработке и внедрению материалов и технологий. Идеальный вариант – организация Научно-технического центра по фторпродуктам и создание нового универсального комплексного малотоннажного (50-70 т/год) производства ФП, не выпускаемых, но необходимых потребителям, с разработкой на этой базе принципиально новых процессов и ФП для техники нового поколения.

O-13

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ И РОСТА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. А. Жаров, Д. И. Москвин

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), Москва
E-mail: Zharov@ioc.ac.ru

Объектами исследования были гексафторбутадиен (**ГФБ**), димер гексафторбутадиена (**ДГФБ**) гексафторпропилен (**ГФП**), перфторметилвиниловый эфир (**ПФМВЭ**) и перфторпропилвиниловый эфира (**ПФПВЭ**). При давлениях 400-1200МПа мономеры полимеризуются термически. **ГФП** и **ПФМВЭ** образуют полимеры с ММ$\leq 10^6$ с выходом до 90%. Полученные полимеры обладают весьма ценными свойствами. Также как и политетрафторэтилен (фторопласт-4) они обладают высокой химической стойкостью, устойчивы термически. **ПФМВЭ** и **ПФПВЭ,** исходя из дериватограммы, теряют 0,1%веса при 370°С. Все полимеры оптически прозрачны, имеют низкий показатель преломления, (1,3233 -1,3334). Полимер **ГФП -**твердый пластик, полимеры **ПФПВЭ** и **ПФМВЭ -** эластомеры, (для **ПФМВЭ** Tg = –30°С). **ГФБ и ДГФБ** в присутствии радикальных инициаторов, а при высоких температурах и без них, способны полимеризоваться с образованием твердого прозрачного полимера, который, вероятно, из-за сшитой структуры является неплавким и нерастворимым. Ранее было высказано предположение, что полимеризация указанных выше мономеров инициируется бирадикалами. В настоящей работе приводятся доказательства существования бирадикалов при полимеризации каждого из мономеров. Бирадикальный механизм димеризации и полимеризации **ГФБ** доказывается исходя из величины активационного объема $\Delta V^{\neq}$ 2+2 циклоприсоединения молекул **ГФБ**. Существование бирадикалов при полимеризации **ДГФБ** доказывается реакцией с трифторметилбромидом, в результате которой образуются дибромиды димера. **ГФП**, с последующим анализом продуктов методом хроматомасс-спектроскопии. Возникновение бирадикалов при полимеризации **ГФП и ПФМВЭ** доказывается методом ^{19}F-ЯМР а также реакцией с трифторметилбромидом. Данные кинетических исследований полимеризации **ПФПВЭ** также свидетельствуют об инициировании полимеризации бирадикалами. Обсуждаются кинетические и термодинамические особенности реакций роста полимерных цепей. Структура полимеров изучалась методом ^{19}F-ЯМР. Выполнены квантово-химические расчеты. Предложена наиболее вероятная структура димерного бирадикала **ГФП**. Показано, что вероятность присоединения растущего полимерного радикала к мономеру в положение «голова к хвосту-хвост к голове» или «голова к голове-хвост к хвосту» происходит в соответствии с рассчитанным распределением зарядов в молекулах **ГФП** и **ПФМВЭ**.

O-14

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.П. Пророкова[a], **В.М. Бузник**[b]

[a]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, 153045, Иваново, Россия; [b]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, 119991 Москва, Россия; E-mail npp@isc-ras.ru

Текстильные волокнистые материалы, в том числе синтетические, обладающие специальными эксплуатационными характеристиками, пользуются на мировом рынке все возрастающим спросом. Однако задача модифицирования традиционных синтетических волокон является достаточно сложной, поскольку волокна, развитие производства которых считается приоритетным (полиэфирные, полипропиленовые), отличаются высокой химической инертностью и плотностью структуры. В настоящем докладе представлены результаты исследований институтов, входящих в консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» (координатор – академик В.М. Бузник), по приданию улучшенных потребительских свойств синтетическим волокнистым материалам посредством их модифицирования с использованием разработанных в России фторполимерных материалов (ультрадисперсного политетрафторэтилена различных видов, теломеров тетрафторэтилена, суспензии фторопласта 4Д), а также газовых смесей, содержащих фтор. В наших работах придание специальных свойств синтетическим волокнистым материалам осуществляется за счет создания волокнистых нанокомпозитов посредством импрегнирования в волокно нано- и ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена, формирования на поверхности текстильного материала фторполимерных покрытий упорядоченной структуры или химического модифицирования поверхностного слоя волокон.

В докладе представлены результаты исследования иммобилизации в полипропилене ультрадисперсных частиц политетрафторэтилена посредством введения их в расплав полипропилена при формовании нитей в целях придания полипропиленовым комплексным нитям повышенной прочности, износостойкости и т.п.

Изучена возможность формирования на поверхности полиэфирных волокнистых материалов в целях придания им сверх высокой гидрофобности, наноразмерной пленки со свойствами политетрафторэтилена, образованной посредством нанесения низкомолекулярного политетрафторэтилена из среды сверхкритического диоксида углерода или теломеров тетрафторэтилена из растворов в ацетоне и хлористом бутиле Исследовано влияние на степень гидрофобизации полиэфирных материалов предварительной их активации посредством направленного щелочного гидролиза поверхности. Рассмотрена возможность направленного изменения структуры фторполимерного покрытия за счет сложного деформационного воздействия на него. Изучено влияние модифицирования синтетических волокнистых материалов с использованием фторполимеров и газообразного фтора на биоцидные свойства волокнистых материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ОХНМ РАН №7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов» на 2009-2011 гг., программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» на 2009-2011 г.г. и грантов РФФИ № 08-03-12152-офи и № 11-03-12048-офи-м-2011.

O-15

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЯДА НОВЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛОМЕРОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д. П. Кирюхин[a], Г.А. Кичигина[a], А.И. Большаков[a], П.П. Кущ[a], Н. П.Пророкова[b], Т. Ю. Кумеева[b], В. М. Бузник [a,c]

[a]Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия;
[b]Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия;
[a,c]Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия; E-mail: kir@icp.ac.ru

Радиационно-химическим способом синтезированы новые растворы фторсодержащих теломеров R_1-(C_2F_4)n-R_2 с различными функциональными концевыми группами R_1, R_2 (C_4H_9, C_4H_8Cl, CH_2Cl, $CHCl_2$, Cl, H, CH_3, $COCH_3$, CH_2COCH_3 и др.) и длиной тетрафторэтиленового блока n. Для этого в качестве телогенов был использован ряд растворителей различной природы и реакционной способности (хлористый бутил, четыреххлористый углерод, хлороформ, хлористый метилен, ацетон, фреоны). Свойства и возможности практического применения, полученных теломеров определяются длиной тетрафторэтиленового блока n и природой концевых групп R_1 и R_2. Получение и наработка опытных партий проведены в специально разработанном реакторе, позволяющем поддерживать постоянную концентрацию мономера (давление) в ходе процесса. Проведено исследование кинетики и механизма процесса, состава и строения полученных продуктов. Определены основные параметры, позволяющие регулировать свойства полученных продуктов. Исследованные хлорсодержащие растворители-телогены можно расположить в следующей последовательности: по реакционной способности, длине цепи n, термостабильности полученных теломеров $CCl_4 > CHCl_3 > CH_2Cl_2 > C_4H_9Cl \sim CH_3COCH_3$, а по растворимости $C_4H_9Cl \sim CH_3COCH_3 > CH_2Cl_2 > CHCl_3 > CCl_4$.

Разработана оригинальная методика нанесения растворов полученных теломеров на полиэфирные ткани для придания им сверхгидрофобных свойств. Проведены испытания стойкости покрытия модифицированной ткани к реальным эксплуатационным воздействиям (химчистка, стирка). Показатели (гидрофобность, водопоглощение), полученные при использовании теломеров, не уступают, а в ряде случаев превосходят показатели используемого в промышленности фторсодержащего препарата Nuva TTH швейцарской фирмы Clariant.

Показана перспективность создания радиационно-химической технологии производства растворов фтортеломеров и их использования для получения композиционных материалов и нанесения защитных, гидрофобных, антифрикционных фторполимерных покрытий на изделия различного предназначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-03-12048-офи-м).

O-16

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПРИВИВКОЙ МОНОМЕРОВ

А. П. Харитонов[a], Г. В. Симбирцева[a], Л. Н. Харитонова[a], В. Д. Войлов[b], В. Г. Назаров[c], Е. А. Анохина[c] , В. П. Столяров[d], Ю. Н. Александрова[d]

[a]ФИНЭПХФ РАН, Черноголовка, Московская область; [b]ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская область; [c]МГУП имени Ивана Федорова;
[d]НЦ ФГУ «33 НИИИИ МО РФ»;
E-mail: khariton@binep.ac.ru

Впервые проведено модифицирование поверхности полимерных пленок полиэтилена высокой (ПЭВП) и низкой (ПЭНП) плотности, сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и двуосноориентированного полипропилена (ПП) методом прямого фторирования с последующей газофазной прививкой акрилонитрила (АН), стирола (Ст) и акриловой кислоты (АК) и исследованы физико-химические свойства модифицированной поверхности. Методом МНПВО Фурье-ИК спектроскопии и РФЭС было показано наличие привитых мономеров на поверхности полимеров. Атомно-силовая микроскопия подтвердила существенное влияние фторирования и прививки мономеров на текстуру поверхности полимеров. Для исследования равномерности распределения привитых мономеров по полимерной поверхности был использован метод картографии в сочетании с РФЭС. По данным измерений поверхностной энергии прививка всех изученных мономеров к ПП не приводит к улучшению гидрофильности и повышению поверхностной энергии, но существенно улучшает гидрофобность: краевой угол воды может быть увеличен с 65 до 91° при прививке АН. Полная поверхностная энергия и её полярная компонента могут быть существенно уменьшены: с 42.4 до 30 мН/м и с 14.5 до 1.9 мН/м соответственно. Краевые углы воды для изготовленных методом горячего прессования немодифицированных ПЭВП и СВМПЭ уменьшаются 80° и 96° до 70° и 69° соответственно через 3 месяца хранения на воздухе. Для ПЭВП прививка АН повышает краевой угол воды до 98°, для СВМПЭ прививка Ст и АН позволяет повысить краевой угол воды до 86°. Прививка АК к СВМПЭ повышает полную поверхностную энергию и её полярную компоненту – до 45.4 и 12.3 мН/м соответственно. Была установлена стабильность (и даже улучшение) гидрофобности поверхности ПЭВП и СВМПЭ с привитыми мономерами от времени хранения на воздухе по сравнению с исходными полимерами, у которых отмечено ухудшение гидрофобности со временем хранения. При исследовании влияния прививки на адгезионные свойства полимерных пленок использовали метод отрыва по нормали к поверхности плёночных образцов высушенных слоёв двух полиграфических красок: сольвентной краски CELLOFLEX на основе целлюлозы и краски на водной основе TEXILAC PO-E ROSSO. Для ПП и СВМПЭ прививка Ст и АН приводит к снижению усилия отрыва сольвентной краски, т.е. полимеры приобретают улучшенные антивандальные свойства, становятся более устойчивыми к нанесению «граффити», а сами «граффити» легче удаляются. В то же время для ПЭВП и ПЭНП прививка всех исследованных мономеров привела к увеличению усилия отрыва красочного слоя от поверхности полимерных пленок, т.е. к улучшению адгезионных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-12032 офи-м-2011*).*

О-17

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРОПЛАСТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

В. Г. Курявый[а], В. М. Бузник[б]

[а]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия; [б]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия; E-mail: kvg@ich.dvo.ru

Авторским способом совместной деструкции ПТФЭ и различных по составу электродов в плазме импульсного высоковольтного разряда получены различные композиты. Все изученные композиты содержат нанографит и нанодисперсную фторированную сажу. В случае золотых электродов композит содержит наночастицы золота размерами 10÷50 нм. В случае платиновых – наночастицы платины размерами 2÷5 нм, собранные в агломераты. После дополнительной обработки СВЧ излучением агломераты преобразуются в хорошо огранённые нанокристаллы платины размерами ~ 50 нм. Для других вариантов электродов (Al, C, W, Mo, H_2O) из массы фторопласта отделяются нанофибриллы ПТФЭ. В случае водных электродов образуются нанофибриллы с пониженным, относительно состава молекул ПТФЭ, содержанием фтора. Для Al и C электродов наночастицы, размерами 2÷5 нм, содержащие Al или C, внедряются в объём нанофибрилл изолированным образом. Для W и Mo наночастицы оксидов Mo или W заполняют нанофибриллы сплошным образом. Строение индивидуальных нанофибрилл, вырванных разрядом из ПТФЭ, изучено на ПЭМ с молекулярным разрешением и схоже с губкой, составленной из волокон диаметром ~0.5 нм. Диаметр пор в “губке” 0.5-1нм. Картина дифракции электронов, записанная для блоков нанофибрилл, отвечает аморфной структуре.

В случае железосодержащих электродов взаимодействие компонент приводит к образованию сложных кристаллитов и сферолитов размерами 20÷300 нм. Они содержат небольшое количество железа (до 6 ат. %), фтор, углерод, кислород, проявляют на ЭСМ и ПЭМ сложное морфологическое строение из наноблоков и наночастиц, включая железосодержащие наночастицы размерами 1÷5 нм. Картина дифракции электронов от кристаллитов и сферолитов отвечает сложной поликристаллической структуре. Магнитные измерения указывают на различное магнитное упорядочение ядра и оболочки частиц. Все это показывает, что сами кристаллиты и сферолиты являются сложными нанокомпозитами. В случае электродов из сплавов Fe с другими элементами (Ni, Cr, Mn и др.) наночастицы содержат и эти элементы, наряду с Fe. В случае комбинации электродов Fe-Ti наночастицы композита содержат оба этих элемента. То есть, в рассмотренных случаях происходит перемешивание соединений, содержащих химические элементы материалов электродов, на наномасштабном уровне. Изучены функциональные свойства ряда полученных образцов. При использовании танталовых электродов получается высокоабразивный нанодисперсный порошок, при использовании железосодержащих – высококоэрцитивные магнитные материалы, титановых – катализатор реакций химического сшивания молекул ацетона.

Примененный способ открывает перспективы для синтеза различных функциональных наноматералов и практичной утилизации отходов ПТФЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта ДВО РАН 12-III-A-04-001.

O-18

МОДИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

И. А. Новаков[a], Н. А. Рахимова[a], А. П. Краснов[b], В. Б. Иванов[c], Я. В. Зубавичус[b], С. В. Кудашев[a]

[εa]Волгоградскиц государственный технический университет, пр.Ленина, 28, 400131,Волгоград, Россия;
[b]Институт элементорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия;
[c]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН ул.Косыгина, 4. 117218, Москва, Россия; E-mail: organic@vstu.ru

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].

Рентгеноструктурный анализ и квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий ПКА, модифицированного ПФС, выявили увеличение порядка связей между ассоциированными группами, указывающее на упрочнение водородных связей -NH···O=C< между соседними макромолекулами под влиянием ПФС уже при достаточно низких концентрациях (одна молекула ПФС на несколько макромолекул ПКА) [2].

Полученные нами полифторалкиловые эфиры олигомеров ε-аминокапроновой кислоты являются эффективными трибомодификаторами ПКА. Они достаточно хорошо совмещаются с ПКА, позволяя проводить переработку в изделия в тех же условиях, что и немодифицированный полимер[3].

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 гигроскопичностью [4]. Фторсодержащее ПКА волокно рекомендовано для получения хирургического шовного материала, способствующего более быстрому заживлению рубца.

Разработаны фторсодержащие слоисто-полимерные композиционные материалы на основе поли-ε-капроамида, полидиен- и политиоуретанов, а также вулканизатов полисульфидных олигомеров характеризуются более высоким уровнем упруго-прочностных, трибологических и защитных характеристик и могут быть использованы для изготовления триботехнических изделий, строительных герметиков, монолитных спортивных, гидроизоляционных и кровельных покрытий.

1. И.А. Новаков и др. *Progress in Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites* / ed. by R.A. Pethrick [et al.].- N.Y., 2009.- P. 365-376.- Англ.
2. И.А. Новаков и др. *Журнал прикладной химии*. - 2009. - **Т. 82,** вып. 1. - С. 160-164.
3. И.А. Новаков и др. *Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов"*. **Вып. 5:** 2008. - № 1. - С. 125-129.
4. И.А Новаков и др. *Докл. Междунар. Конф. “Композит-2004”*. Саратов, 2004. С. 316.

O-19

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

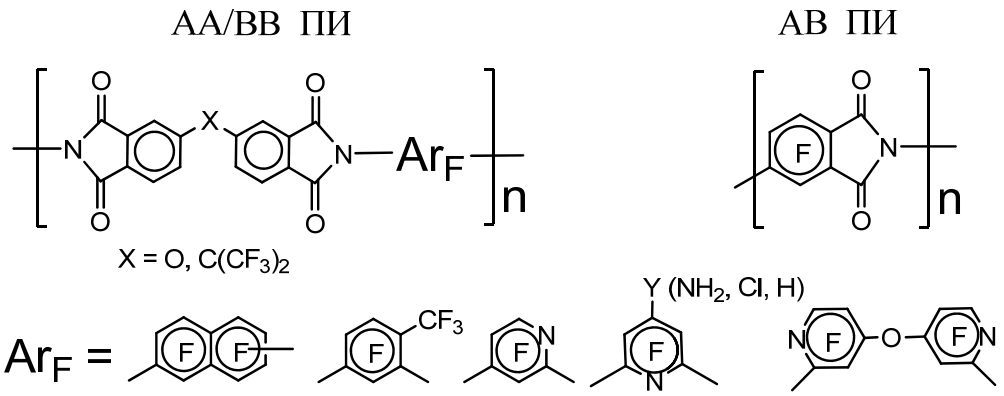
Т. А. Ваганова, И. К. Шундрина, В. И. Родионов, С. З. Кусов, Е. В. Малыхин

Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
просп. акад. Лаврентьева, 9, 630090б Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru

Ароматические полиимиды (ПИ) с полностью или частично фторированным остовом отличаются превосходными оптическими свойствами (широким диапазоном пропускания и высокой прозрачностью), термостабильностью (высокими температурами стеклования и потери массы), низкими диэлектрическими константами и влагопоглощением. Эти важные характеристики обуславливают перспективы их использования в качестве материалов высоких технологий.

Методы высокотемпературного твердофазного наращивания цепи и одностадийной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты применены для получения ПИ на основе малореакционноспособных полифторированных диаминов, различающихся природой ароматического остова и заместителей. Из трифтораминофталевого ангидрида получен первый исчерпывающе фторированный полиимид АВ-типа (см. рис. 1) [1-5].

Контроль процесса (динамика роста полиимидной цепи, наличие активных концевых групп, молекулярный вес) и оптимизация условий поликонденсации осуществлены с использованием спектроскопии ^{19}F ЯМР. Структура ПИ подтверждена методами MALDI TOF MS, ИК-спектроскопии, элементным анализом.



Выявлены ключевые характеристики - прозрачность ПИ-пленок в ультрафиолетовом, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, термическая и термоокислительная стабильность, диэлектрические характеристики, влагопоглощение и растворимость, проанализирована их зависимость от переменных факторов структуры полиимида и условий синтеза.

1. Vaganova T.A. *et al. J. Fluor. Chem.* 2012, **135**, 129-136.
2. Ваганова Т.А. *и др. Химия в интересах уст. развития* 2011, **19** (6), 661-668.
3. Shundrina I.K. *et al. J. Fluor. Chem.* 2011, **132**, 207-215.
4. Shundrina I.K. *et al*. J. Fluor. Chem. 2009, **130**, 733-741.
5. Vaganova T.A. *et al. Polymer International*, *in press*.

O-20

КОМПОЗИТЫ СЕМЕЙСТВА «СУПЕРФЛУВИС». СОСТОЯНИЕ, НОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ, ПЕРСПЕКТИВЫ

П. Н. Гракович, В. А. Шелестова, С. Ф. Жандаров, С. Г. Данченко

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси
ул. Кирова 32А, 246050, Гомель, Республика Беларусь
E-mail: grapn@rambler.ru

Разработанные в ИММС НАН Беларуси и серийно выпускаемые ОАО «Гродненский механический завод» композиты семейства «Суперфлувис» на основе фторопласта-4 и аппретированных нанопокрытием из фторполимера углеволокон в настоящее время пользуются очень большим спросом. Объем продаж в 2012 г. удвоился и это далеко не предел. Развитие работ идет в нескольких направлениях:

- Совершенствование технологии, в первую очередь в области углеволокон «Белум»;
- Расширение марочного ассортимента;
- Систематическая работа с конструкторами, обеспечение их всей необходимой информацией о характеристиках композитов в конкретных рабочих условиях, совместный анализ работы изделий из композитов;
- Создание новой нормативной документации на композиты

Нами предложен новый подход к созданию нормативной документации на композиты на основе фторопласта-4, включающий:

- создание ТУ не на «Материал…» для любых отраслей применения, а ТУ на «Материал для конкретного применения», напр. уплотнений компрессоров, или запорной арматуры;
- ревизию методик измерений физико-механических характеристик, например замена некорректного (из-за пористости композита) метода определения плотности гидростатическим методом на другие;
- введение в ТУ методик измерения физико-механических свойств материала при рабочих условиях, в первую очередь, при рабочей температуре (факультативно).

Обязательным является включение в ТУ методик, которые позволяют измерять основные характеристики материала в заготовке, а не на специально сделанных Изготовителем образцах. Это позволит Потребителю организовать входной контроль и, при необходимости, выставить юридически значимые претензии.

Новая идеология создания нормативной документации нашла свое отражения в серии новых ТУ на «Композиты «Флувис-У» и «Суперфлувис-У» для уплотнений компрессоров», разрабатываемых для ОАО «Белтрансгаз» и ОАО «Сумское машиностроительное производственное объединение им. М.В. Фрунзе».

По нашему мнению, именно такой подход позволит повысить конкурентоспособность новой техники и снизит уровень технического риска при работе оборудования, что в целом обеспечит повышение конкурентоспособности конкретных композитов.

О-21

ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ВОЛНОВОДОВ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ИНТЕГРАЦИИ МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ УФ-ФОТОЛИТОГРАФИИ

А. С. Ахманов[а], С. М. Игумнов[б], В. Я. Панченко[а], В. И. Соколов[а], Е. В. Хайдуков[а]

[а]Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, 140700, г. Шатура Московской обл., ул. Святоозерская, 1, Россия;
[б]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: visokol@rambler.ru

Методом контактной УФ фотолитографии сформированы массивы многомодовых и одномодовых полимерных волноводов на стандартной печатной плате FR4. Для создания волноводов использовались фторсодержащие акриловые мономеры, обладающие высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм. Степень интеграции многомодовых и одномодовых волноводов составляет 125 и 625 шт/см соответственно. Достигнуто аспектное отношение (отношение высоты волновода к его ширине) выше 1.5. Массивы полимерных волноводов могут быть использованы в качестве оптической шины передачи данных для высокоскоростных микропроцессорных вычислительных систем, в которых обмен информацией между СБИС осуществляется с помощью оптических сигналов.

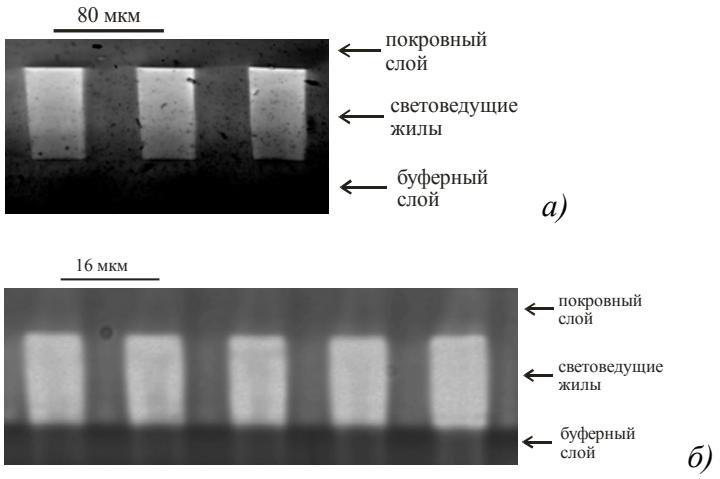


Рис. 1. Фотографии массивов многомодовых (а) и одномодовых (б) фторполимерных волноводов на печатной плате, сформированных методом контактной УФ фотолитографии. Вид с торца.

O-22

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА НАТРИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ РАКА.

С. В. Кузнецов, А. В. Рябова, Д. С. Лось, В. В. Воронов, П. П. Федоров, В. В. Осико

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия
E-mail: kouznetzovsv@gmail.com

В последнее десятилетие интерес к синтезу и исследованию люминесцентных характеристик неорганических фторидов в субмикронном и наноразмерном состоянии значительно возрос, в том числе из-за изменения их свойств по сравнению с макроскопическими образцами [1]. В [2] был отмечен экспоненциальный рост количества статей по данной тематике. Одним из сильных трендов современных исследований являются работы, посвященные исследованию синтеза и свойств порошков, обозначенных как «$NaYF_4$»:Yb:R (R = Er, Tm, Ho) как кубической, так и гексагональной фаз для фотодинамической диагностики и терапии (ФДТ) рака.

Для синтеза порошков в работе был использован метод соосаждения из водных растворов фторида натрия и нитратов соответствующих редкоземельных элементов. В ряде экспериментов был использован полиэтиленимин.

Определено влияние концентраций исходных растворов, времени и порядка смешивания растворов, pH и температуры сушки на фазовый состав образцов, а также подобраны условия синтеза однофазных образцов «$NaYF_4$»:Yb:Er как кубической так и гексагональной фаз легированных РЗЭ. На основе анализа люминесцентных характеристик порошков кубической фазы был определен перспективный образец с номинальным составом $NaY_{0,80}Yb_{0,17}Er_{0,03}F_4$, квантовый выход ап-конверсионной люминесценции которого составил 1,9% при мощности накачки 3 Вт.

Работа выполнена при поддержке Гранта президента РФ (МК-4408.2011.2), гранта РФФИ-12-02-00851 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Г/к №14.740.12.1343).

[1] Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. *Успехи химии*. 2006, **75**(12), 1193-1211.
[2] Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. *J. Fluorine Chemistry*. 2011, **132**(12), 1012-1039.

О-23

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ: ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М. И. Бирюкова[а], В. Ю. Кузнецова[б], Ю. Е. Вопилов[3], Д. П. Кирюхин[г], А. В. Гороховский[д], О. В. Попков[1], Г. Ю. Юрков[а,б], В. М. Бузник[а,б]

[а]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, Ленинский пр-т,49,119991, Москва, Россия;
[б]Всеросийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио,17, 105005, Москва, Россия;
[в]Физический факультет Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы д. 1, стр. 2, 11999, Москва, Россия;
[г]Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр-т академика Семенова, 1, 142432,Черноголовка, Россия;
[д]Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., , ул. Политехническая, 77, 410054, Саратов, Россия;
E-mail : marino4cka.b@yandex.ru

Механические и триботехнические свойства политетрафторэтилена позволяют применять его в узлах трения без смазки. В тоже время низкая износостойкость политетрафторэтилена требует разработки новых способов и методов повышения механических и триботехнических свойств, для работы при высоких удельных нагрузках и скоростях скольжения.

Для приготовления экспериментальных смазочных композиций использовали пластичную смазку Литол-24 и наноструктурированный ПТК модифицированный ПТФЭ. Для улучшения трибологических свойств модификация полититаната калия осуществлялась с помощью высаживания наноразмерной пленки ПТФЭ из суперкритического CO_2 и теломером тетрафторэтилена.

Приготовление экспериментальных смазочных композиций производилось путём интенсивного механического перемешивания используемых порошков в базовой смазке при помощи устройства УППС-1 до образования тонкой, однородной суспензии.

Получены следующие составы смазочных композиций с концентрацией 3% модифицированных порошков ПТК: Литол-24+3%ПТК, Литол-24+3%ПТК/Форум, Литол-24 +3%ПТК/Теломер.

Результаты испытаний сравнивали с данными, полученными при испытании базовой пластичной смазки Литол-24. Для оценки трибологических свойств исследуемых смазочных материалов проводили серию лабораторных трибологических испытаний МТУ-1М на четырёхшариковой машине трения.

Испытания каждого образца смазочного материала состояли из серии опытов. При проведении испытаний противоизносные свойства смазочных композиций оценивали по диаметру пятна износа, антифрикционные – по величине момента трения в контакте деталей пары трения.

Модифицирование ПТК фторсодержащими полимерами снижает износ трущихся поверхностей по сравнению со смазкой содержащей чистый ПТК и уменьшает высокое трение в начальный период использования смазки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 11-08-00015 и Президиума РАН П-8.

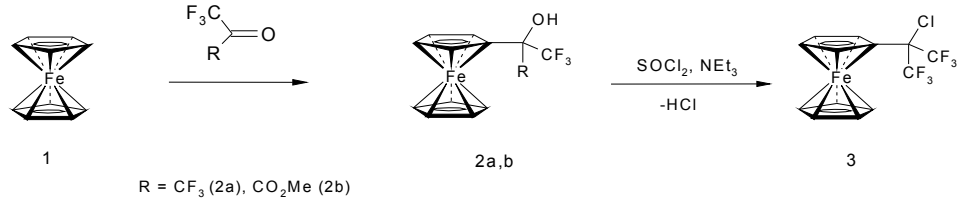
O-24

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФЕРРОЦЕНОМ КАК ОСНОВА ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

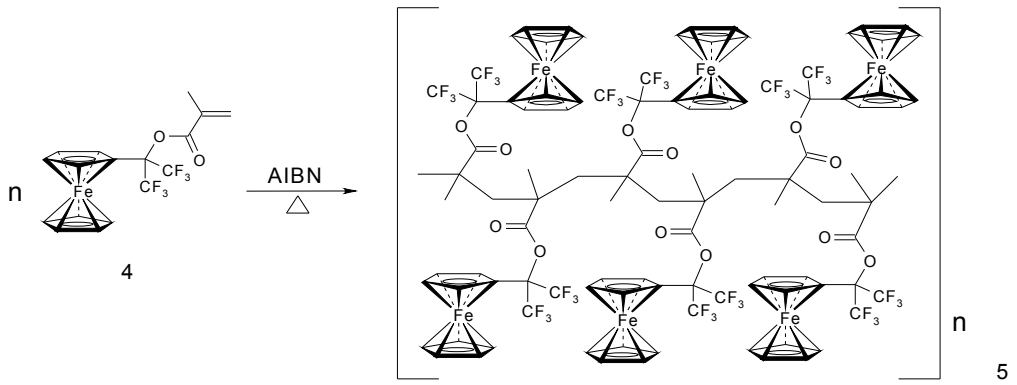
В. И. Дяченко, О. А. Мельник, Л. Н. Никитин, В. А. Шандинцев, М. И. Бузин, И. В. Благодатских, Я. С. Выгодский, С. М. Игумнов, А. Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: vic-d.60@mail.ru

Изучены реакции полифторкарбонильных соединений с ферроценом, приводящие к образованию соответствующих производных альфа-трифторметил-альфа-ферроценил-карбинолов 2a,b. Отмечены особенности протекания этих процессов в ряду гексафторацетон, метилтрифторпируват и нитропентафторацетон. Обсуждается роль образующегося в данных превращениях ферроций-катиона.



Действием тионилхлорида на 2a в присутствии NEt_3 был синтезирован первый стабильный хлорметилферроцен 3.[1] Начато изучение его реакционной способности. Этерефикацией карбинола 2a и метакрилоилхлорида нами синтезирован новый элементоорганический мономер 4 для полимерной химии. При действии на него AIBN



в СК-CO_2 или органических растворителях он полимеризуется с образованием полимера **5.** С другими (мет)акрилатами **4** образует сополимеры различного состава и строения. Установлено, что в полученных таким образом сополимерах **4** выступает в качестве антиоксиданта, непосредственно встроенного в полимерную цепь.

Исследованы физико-химические свойства (со)полимеров метакрилата **4**.

Показано, что (со)полимеры на основе 4 могут быть использованы как прекурсоры для получения пироуглеродных композитных материалов, содержащих многослойные углеродные нанотрубки с включением наночастиц атомарного железа. *Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 11-03-12068-офи-м и Программы П8 Президиума РАН 2012 года.*

[1] Dyachenko V.I. *et al. Rus. Chem. Bull., Int. Ed.,* 2011, **60**(4), 764-765.

O-25

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГО- И ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В ФТОРОГАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ КЧХК

З. Л. Баскин

Вятский государственный гуманитарный университет, г. Кирово-Чепецк, Россия
E-mail:baskin.k-ch@rambler.ru

Завод № 752 на реке Вятке в Кировской области, известный сегодня в России и в мире как Кирово-Чепецкий химический комбинат (КЧХК), был одним из первых трех предприятий атомной промышленности Советского Союза. На Кирово-Чепецком химическом заводе (КЧХЗ) были пущены первые в СССР крупнотоннажные производства фторопласта-4 (1956г.), плавких фторопластов и фторкаучуков, фторуглеродных и фторхлоруглеродных жидкостей и смазок (1961-1965 г.г.), необходимых народному хозяйству страны. Для обеспечения надежного автоматического контроля экологически значимых параметров технологических процессов переработки агрессивных и токсичных фторхлорсодержащих сред на КЧХЗ были созданы первые в СССР специализированные промышленные хроматографы для контроля состава агрессивных фторсодержащих сред ХП-АС и ХП-АФС и промышленные анализаторы фторорганических соединений «ПАФОС», с помощью которых впервые был осуществлен непрерывный автоматический контроль примесей фторорганических соединений и других загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе рабочих зон и в выбросных технологических газах. Такой контроль обеспечил безопасность технологического оборудования и обслуживающего персонала (1963-1975г.г.). Опыт применения этих приборов в фторорганическом производстве КЧХЗ позволил разработать концепцию непрерывного промышленного эколого-аналитического контроля загрязнения воздуха рабочих зон и выбросных технологических газов. Она предусматривает непрерывный статистический учет концентраций ЗВ в контролируемых зонах и оперативную индикацию недопустимого повышения содержания приоритетных ЗВ или их суммы при использовании динамических методов метрологического обеспечения измерений. Автоматизированный статистический учет обеспечивали с помощью автоматизированных пробоотборных устройств АПВ путем непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП) ЗВ на твердых селективных сорбентах, периодической через заданное время (смену, сутки) замены отработанных пробоотборных сорбционных трубок (ПСТ) и аэрозольных фильтров (АФ) новыми и автоматизизированного лабораторного определения сконцентрированных примесей хроматографическими, спектрометрическими, гравиметрическими и другими инструментальными методами. Автоматический статистический учет обеспечивали с помощью автоматических хроматографов «ПАФОС», «ТОКСИГАЗ», «МИКРОФТОР» путем газохроматографического и ионохроматографического анализа концентрируемых ЗВ с использованием ПСТ в режиме короткоцикловой сорбции, десорбции и регенерации. Оперативная индикация превышения концентрации ЗВ предусматривалась с помощью химических сенсоров. Метрологическое обеспечение измерений было основано на непрерывных динамических методах приготовления проверочных газовых смесей (ПГС) путем смешивания газовых потоков, диффузионного и экспоненциально-сорбционного дозирования микропотоков анализируемых веществ в поток газа-разбавителя и подачи ПГС в калибруемые или проверяемые аналитические приборы в комплекте с пробоотборными устройствами в условиях, соответствующих рабочим. На КЧХК впервые в СССР разработаны фторопластовые стабильные источники микропотоков газов и паров СИМГП «Микрогаз» и фторопластовые динамические установки «МИКРОГАЗ-Ф» для непрерывного приготовления ПГС. Разработанные на Кирово-Чепецком химическом комбинате методы и средства промышленного технолого-аналитического и эколого-аналитического контроля и экомониторинга обеспечили экологическую безопасность технологических процессов, производственного персонала комбината и населения города Кирово-Чепецка.

O-26

СООСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ: ПОДБОР ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТРИЦ И ИХ ЛЕГИРОВАНИЕ

М. Н. Маякова, П. П. Федоров, С. В. Кузнецов, А. В. Рябова, В. В. Воронов, В. В. Осико

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 38, Россия;
e-mail: mayakova@lst.gpi.ru

В последние годы сформировалась новая область исследований – синтез и изучение нанофторидов. Свойства, проявляемые наноматериалами, а также уникальный набор физико-химических свойств фторидов обуславливают возможности использования нанопорошков фторидов в различных областях науки и техники. Порошки фторидов интересны как компоненты просветляющих оптических покрытий, перспективны для создания нового поколения сцинтилляторов, источников белого света, в качестве шихты для получения лазерной керамики и монокристаллов и т.д. Фторидные частицы сложного состава перспективны для биомедицинских приложений.

Целью данной работы было исследование синтеза порошков в бинарных системах MF_2-RF_3 (M = Ca, Sr, Ba; R = Sc, Y, Bi), подбор матриц и последующее их легирование в двух основных направлениях: ионы Ce^{3+} и пары Yb^{3+}-R^{3+} (R = Er, Tm). Легирование парами Yb^{3+}-R^{3+} проводилось с целью создания люминофора, обладающего высокой ап-конверсионной эффективностью преобразования излучения ИК диапазона в видимый. Матрицы, легированные ионами Ce^{3+}, перспективны в качестве материалов, генерирующих излучение в среднем ИК диапазоне.

Проведено исследование синтеза фторидов в системах MF_2-YF_3 (M = Ca, Sr, Ba), NaF-RF_3 и BaF_2-RF_3 (R = Sc, Bi). Были выявлены области осаждения однофазных образцов. В системах BaF_2 – BiF_3 и BaF_2 – YF_3 гидролиз образцов протекает уже при комнатных температурах. Ряд образцов был исследован с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Результаты этих исследований позволяют говорить о получении бескислородных однофазных порошков в изученных системах, а также о высоком соответствии в исследованных образцах номинального состава с составом полученных порошков. Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволило получить представление о морфологии частиц и строгой иерархии в образовании агломератов частиц в некоторых системах. На фотографиях СЭМ некоторых образцов различимы крупные (200-500 нм) агломераты, состоящие из наночастиц размером 10-30 нм. В результате исследований были выявлены наиболее перспективные матрицы для последующего легирования РЗЭ, а также условия синтеза образцов требуемого гранулометрического состава и морфологии.

На основе выбранных матриц получены однофазные легированные образцы. Методом СЭМ исследована морфология частиц. Проведены исследования квантового выхода люминесценции частиц легированных парами Yb^{3+}-Tm^{3+} и Yb^{3+}-Er^{3+} при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 974 нм.

О-27

ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ФТОРПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

М. А. Смирнов[а], Т. П. Кулагина[б], В. П. Тарасов[а], Ю. Г. Вопилов[б], В. М. Бузник[в]

[а]Институт проблем химической физики РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова 1;
[б]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, физический факультет
[в]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-т., 49
E-mail: msu_misha@mail.ru , тел.: 8(49652)28037

В данной работе были проведены исследования ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена (ПТФЭ) получаемых из газовой фазы тетрафторэтилена ультрафиолетовым облучением. Для выбора температурного режима переработки ПТФЭ в твердой фазе необходимо знать надмолекулярную структуру и релаксационные свойства этого материала, в первую очередь температурные переходы. ЯМР измерения широких линий проводились на ядрах 19F на спектрометре AVANCE 400 фирмы Bruker, при изменении температуры от -40° C до 70° C для четырех образцов полученных различными технологическими методами. На основе развитой ранее теории спектров ЯМР в твердом теле с целью определения изменения надмолекулярной структуры образцов Ф-4 от кристаллической (жесткой) до аморфной (подвижной) при повышении температуры проведено исследование экспериментальных сигналов формы линии. В предыдущих работах был предложен метод определения степени кристалличности и получена универсальная линейная зависимость степени кристалличности от площади спектра ЯМР в ПТФЭ. Эта универсальная зависимость применена для определения степени кристалличности во всех образцах в широком температурном интервале. Для всех образцов при различной температуре установлено изменение надмолекулярной структуры от кристаллической до частично-кристаллической при повышении температуры. Анализ зависимости степени кристалличности от температуры позволяет определять оптимальные условия получения и применения материалов на основе фторполимеров.

О-28

1-ГАЛОГЕН-2-ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТИЛЕНЫ – НОВЫЕ УНИВЕРСАЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А. Б. Колдобский, **В. Н. Калинин, И. А. Годовиков, Н. П. Цветков**

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: andikineos@rambler.ru

Нами разработан общий препаративный метод получения ранее неизвестных 1-галоген-2-трифторацетилацетиленов (**3**), позволяющий синтезировать данные соединения в количествах до нескольких десятков граммов. На первой стадии проводится трифторацетилирование бис(триметилстаннил)ацетилена (**1**), после чего образующийся кетон (**2**) галогенируется (схема 1).

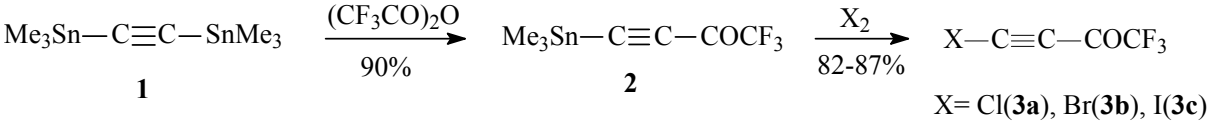


Схема 1.

Соединения (**3**) являются чрезвычайно активными диенофилами в реакции Дильса-Альдера, а также обладают необычной способностью в отсутствие освещения и катализатора вступать в орбитально запрещенную реакцию [2+2]-циклоприсоединения с простыми алкенами (схема 2).

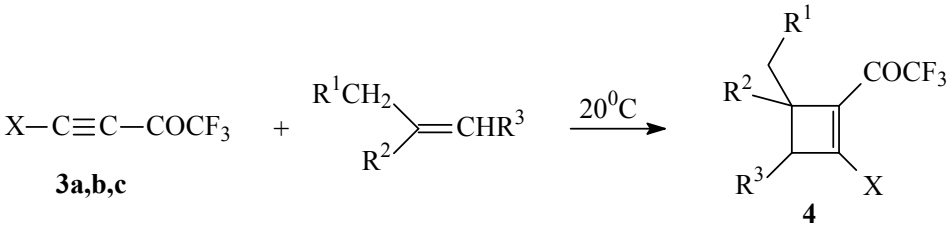


Схема 2.

Циклобутены (**4**) являются универсальными гетероциклизующими реагентами и открывают доступ к ранее неизвестным трифторметилированным циклогетеробутаренам (**5,6**) (схема 3).

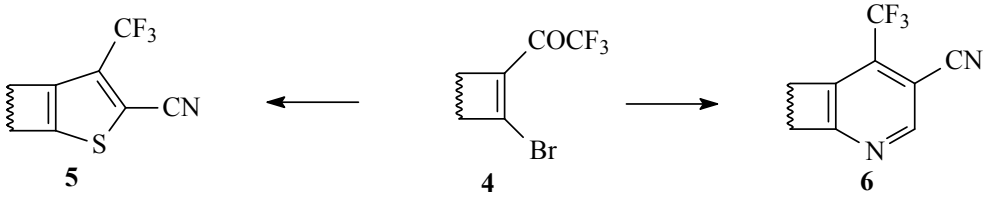


Схема 3.

O-29

ФТОРИРОВАННЫЕ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ БЕНЗОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

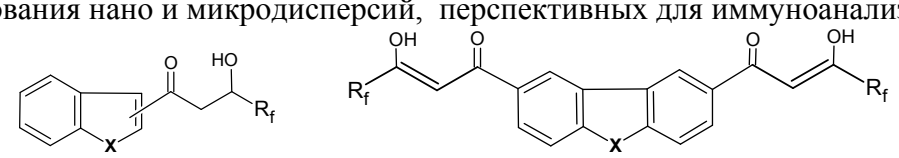
Н. В. Васильев[а], Т. С. Кострюкова[б]

[а]ГОУ ВПО Московский государственный областной университет, Москва, ул. Радио, 10а; [б]ФГУП "Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения", Москва, Волоколамское ш., 75, к.1.
E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

В докладе приводятся современные достижения в разработке и применении фторированных β-дикарбонильных бензогетероциклических соединений в медико-биологическом анализе патогенов за рубежом и в Российской Федерации.

Начиная с 80-х годов 20-го века фторированные ароматические β-дикарбонильные соединения активно используются для обнаружения опасных биологических материалов (прионов, вирусов, риккетсий, бактерий, грибов, простейших и других инфекционных агентов и их токсинов) у инфицированных людей, животных, растений, а также в объектах окружающей среды. Фторированные β-дикарбонильные соединения применяются в методах иммуноанализа в качестве хелатов - сенсибилизаторов люминесценции ионов лантаноидов (чаще всего европия), и иммунофлуоресцентные методы анализа являются в настоящее время одними из наиболее экспрессных и чувствительных методов определения заболеваний. Чувствительность этих методов во многом определяется структурой применяющегося фторированного β-дикарбонильного соединения, фторированные заместители существенно увеличивают гидрофобность образующихся комплексных соединений, препятствуют "тушению" люминесценции молекулами воды и обеспечивают устойчивость комплексообразования. В настоящее время наиболее часто применяется на практике 2-нафтоилтрифторацетон, комплексы которого с Eu^{3+} имеют константы устойчивости $\approx 10^{-7}$, что не позволяет обеспечить решение ряда перспективных задач иммуноанализа высокопатогенных заболеваний.

В течение ряда лет за рубежом, а также и в нашей стране активно разрабатываются фторированные комплексоны ряда β-дикарбонильных соединений с повышенной дентатностью, улучшенными люминесцентно-спектральными характеристиками и отличающимися наличием структурных фрагментов для конъюгации и введения в нано- и микрочастицы. В частности, в последнее десятилетие получен ряд фторированных бензо- и дибензогетероциклических соединений этого ряда и изучены возможности практического применения для прямого мечения биоспецифических реакций, в том числе, для формирования нано и микродисперсий, перспективных для иммуноанализа.



X: O, S, NH, NR R_f: $(CF_2)_nY$, Y: H, F, Cl, COOAlk, ORn: 1-6

1. Романов Д.В., Осин Н.С., Ивановская Н.П., Васильев Н.В. и др. Пат. РФ № 2373200 (2009).
2. Романов Д.В., Осин Н.С., Васильев Н.В. и др. Пат. РФ № 2296756 (2007).

O-30

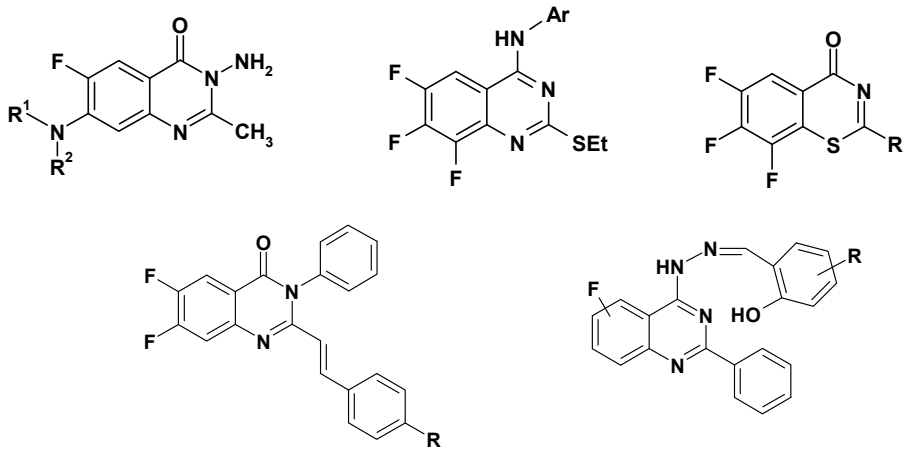
ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ ФТОРХИНОЛОНОВ

Э. В. Носова[а], Г. Н. Липунова[б], В. Н. Чарушин[б]

[а]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, ул. Мира 19,*
E-mail: emily74@rambler.ru
[б]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22*

Интерес к фторсодержащим хиназолинонам − аза-аналогам фторхинолонам обусловлен тем, что среди них найдены соединения с высокой противовирусной, противоопухолевой активностью, а также вещества, перспективные для лечения диабета, артрита и других заболеваний. Данные о фторсодержащих бензотиазинонах – тиа-аналогах хиназолинонов – практически отсутствуют, в то время как 2-замещенные бензотиазиноны, содержащие в бензокольце нитро- и трифторметильные группы, представляют собой один из современных классов противотуберкулезных агентов.

На основе ди- и полифторбензойных кислот, а также фторантраниловых кислот, их нитрилов и амидов синтезированы фторсодержащие хиназолин-4-оны и бензотиазин-4-оны. Проведены модификации новых фторбензазинов по различным положениям, которые приводят к соединениям, проявляющим туберкулостатическую или противовирусную активность либо люминесцентные свойства.



Создана единая платформа синтеза гетероаналогов фторхинолонов ряда хиназолинов и бензотиазинов на основе доступных фтораромaтических кислот. Выполнено исследование химических свойств и определены возможные направления применения новых фторсодержащих бензазинов в медицине и технике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 3.1941.2011), а также Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 11-03-00718).

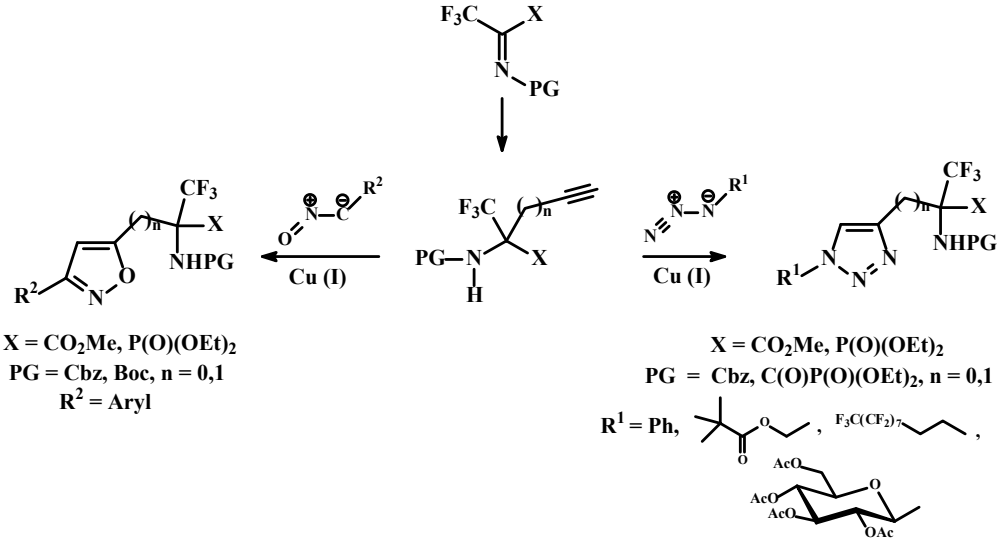
O-31

МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ: СИНТЕЗ НОВЫХ CF_3-СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗОЛОВ

Д. В. Воробьева, С. Н. Осипов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: vorobyeva-daria@yandex.ru

Разработка новых методов синтеза пятичленных гетероциклических соединений является актуальной областью в биоорганической и медицинской химии. Более того, современная стратегия поиска эффективных лекарственных препаратов предусматривает разработку и оптимизацию методов синтеза новых низкомолекулярных молекул, способных селективно связываться с разнообразными биомишенями. В связи с этим простые синтетические подходы, позволяющие быстро и легко получать большие ряды новых соединений, приобретают всевозрастающее значение в биомедицинской химии.[1] Медь-катализируемое 1,3-диполярное циклоприсоединение[2] является одним из таких методов включающий взаимодействие высоко-реакционноспособных реагентов, в результате которого необратимо образуется связь углерод-гетероатом. Так, мы исследовали реакции 1,3-диполей, таких как азиды или нитрил оксиды с терминальными алкинами с целью получения соответствующих производных 1,2,3-триазолов и 1,2-изоксазолов.[3]



Предложенный синтез новых фторированных б-аминокарбоксилатов и б-аминофосфонатов и их аналогов с триазольной и изоксазольной функциональными группами в качестве дополнительных фармакофорных групп является весьма актуальным как с синтетической, так и с биологической точки зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке DFG(проект № RO 362/37-1; № RO 362/42-1) и РФФИ (проект № 06-03-04003).

[1]Bleicher K.H. *et al. Nat. Rev. Drug Discovery*, 2003, **2**, 369-378; (b) Pritchard J.F. *et al. Nat. Rev. Drug Discovery*, 2003, **2**, 542-553.
[2]Huisgen R., in: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, ed. A. Padwa, Wiley, New York, 1984.
[3]Vorobyeva D.V. *et al. J. Fluor. Chem.*, 2010, **131** (3), 378-383; *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 7335-7342.

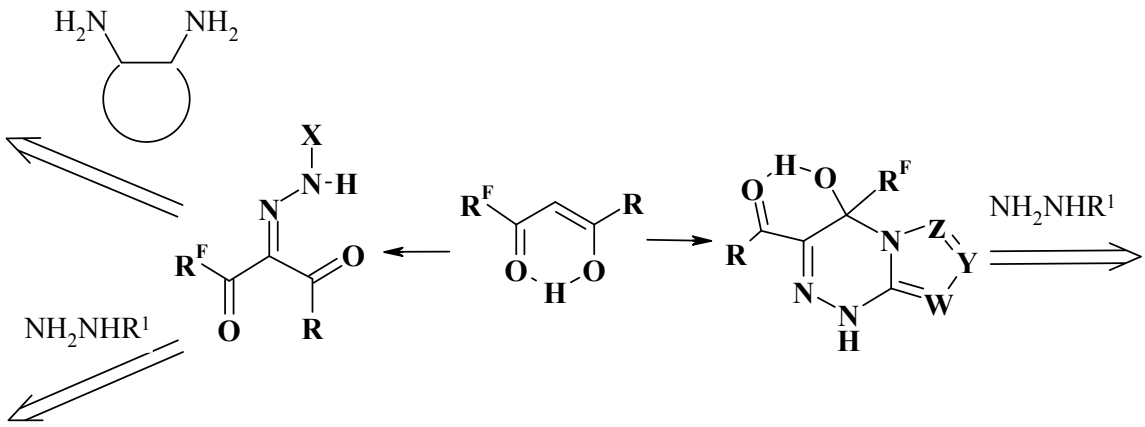
O-32

ДИЗАЙН ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 2-(ГЕТ)АРИЛГИДРАЗОНО-1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. В. Щегольков, О. Г. Худина, А. Е. Иванова, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620990, Екатеринбург, Россия
E-mail: schegolkov@ios.uran.ru

Структурные особенности полифторсодержащих 2-(гет)арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений обусловливают разнообразные возможности их химических трансформаций. Они способны реагировать не только по 1,3-дикарбонильному фрагменту, но и с участием активной группы *NH* гидразонного остатка, генерируя функционализированные гетероциклические системы различных классов, например, азолотриазины, пиразолы, бензимидазолы, бензодиазепины и т.д.[1]. Перспективность исследований в этой области обусловливается тем, что продукты превращений обладают широким спектром биологического действия.



Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 12-П-3-1030, 11-3-НП-505) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-837.2012.3).

1Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Худина О.Г., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // *Успехи химии*, **2010**, *79*, 33.

O-33

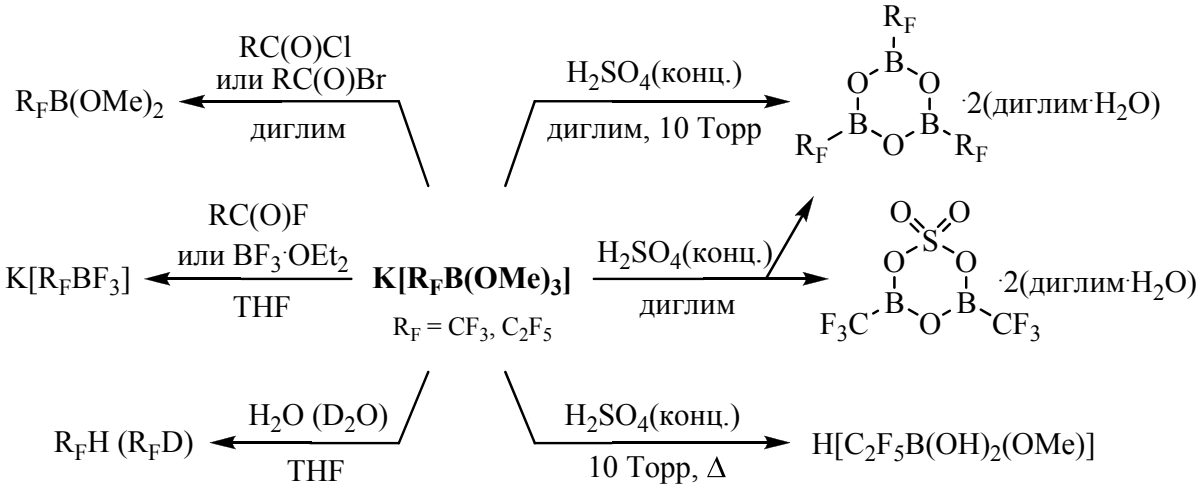
РЕАКЦИИ (ПЕРФТОРАЛКИЛ)ТРИМЕТОКСИБОРАТОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

В. Э. Бойко[ab], А. А. Тютюнов[ab], И. Г. Бараковская[a], С. М. Игумнов[ab]

[a]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия;
[b]НПО "ПиМ-Инвест", ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: tuytuynov@rambler.ru

Изучены реакции боратов общей формулы $K[R_FB(OMe)_3]$ (**1a-b**) [$R_F = CF_3$ (**1a**); $R_F = C_2F_5$ (**1b**)] с электрофилами различной природы, в том числе с кислотами Льюиса и Бренстеда.

Показано, что взаимодействие боратов **1a-b** с ацилхлоридами, перфторацилфторидами, эфиратом BF_3 и серной кислотой приводит к образованию – в зависимости от природы электрофила – (перфторалкил)диметоксиборанов, (перфторалкил)трифторборатов, (перфторалкил)бороксинов и смешанных ангидридов перфторалкилборной и серной кислот («бороксинсульфатов»).



O-34

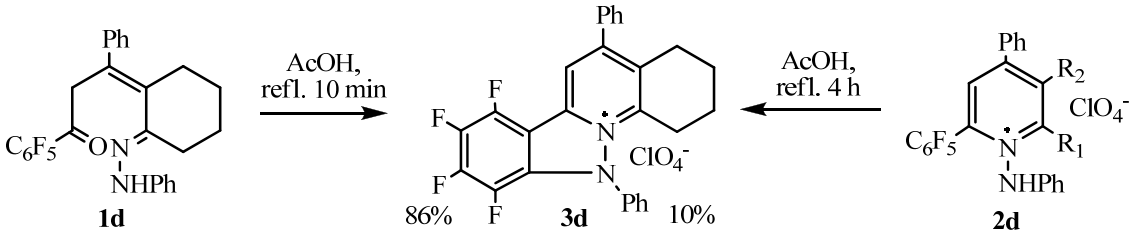
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦИКЛИЗАЦИИ В ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Н. А. Орлова, Е. А. Бородина, И. Ю. Каргаполова, Ю. В. Гатилов

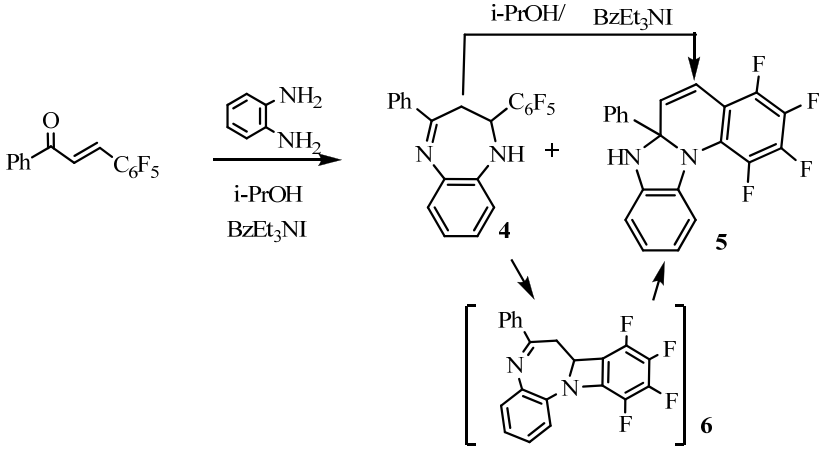
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
проспект акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: ona@nioch.nsc.ru

Наши исследования последнего времени в ряду полифторированных солей пирилия и полифторхалконов позволили обнаружить необычные внутримолекулярные циклизации, связанные с замещением *о*-фтора в перфторфенильных кольцах.

При взаимодействии α-перфторфенилсодержащих солей пирилия с фенилгидразином в этаноле образуются устойчивые ациклические интермедиаты - 1-перфторфенил-5-(2-фенилгидразоно)пент-2-ен-1-оны **1**, которые при кипячении в уксусной кислоте дают не соли N-фениламинопиридиния **2**, как это наблюдается в углеводородном ряду, а полициклические продукты их внутримолекулярной циклизации - перхлораты индазолохинолиния **3**, причем реакция завершается в течение 10 минут. Соль N-фениламинопиридиния **2d** образует соединение **3d** в более жестких условиях: кипячение в течение 4 ч приводит лишь к частичному их превращению в **3d.**



Еще одна необычная внутримолекулярная *о*-циклизация обнаружена нами при изучении реакций полифторированных халконов с *о*-фенилендиамином. Так, пентафторбензальацетофенон взаимодействует с *о*-фенилендиамином в изопропаноле в присутствии четвертичной соли аммония, образуя смесь бензодиазепина **4** и соединения, которому на основании спектральных данных и РСА приписана структура **5**.



Вероятно, образование **5** происходит путем внутримолекулярной циклизации диазепина **4** с участием аминогруппы диазепинового кольца и *о*-фтора через интермедиат **6** с неустойчивым четырехчленным циклом**,** который претерпевает перегруппировку в тетрациклическое соединение **5**. Нами показана возможность превращения диазепина **4** в пиразолопиридин **5** в условиях реакции.

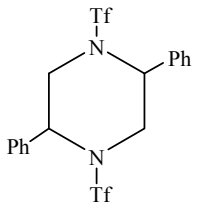
O-35

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДА К АЛКЕНАМ И ДИЕНАМ

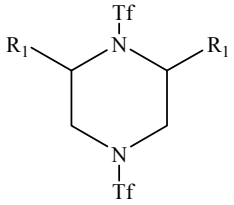
М. Ю. Москалик, В. В. Астахова

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1;
E-mail: moskalik@irioch.irk.ru

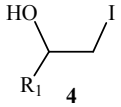
Взаимодействие трифторметансульфонамида $CF_3SO_2NH_2$ **1** с алкенами и диенами в присутствии *t*-BuOCl+NaI приводит к широкому спектру продуктов. В реакциях со стиролом, *n*-хлорстиролом, винилциклогексаном, диаллилсульфидом и 2-метилпентеном-1 образуются продукты гетероциклизации **2-3** и сульфоаминирования **5-9** [1]:



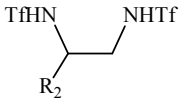
2



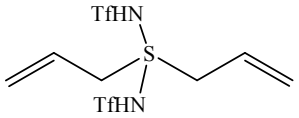
3



4



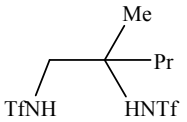
5



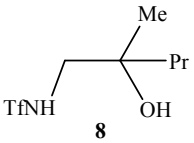
6

R_1 = Ph, *цикло*-C_6H_11

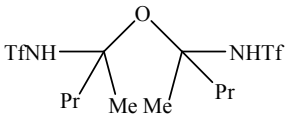
R_2 = Ph, *n*-ClC_6H_4



7



8



9

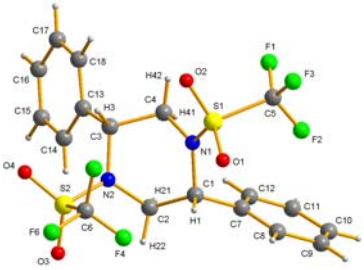


Рис.1 РСА **2**

Взаимодействие трифторметансульфонамида **1** с циклооктадиеном-1,5 протекает как циклоприсоединение с образованием 9-гетеробицикло[4.2.1]нонанов **14-15**. С циклопентадиеном и циклогексадиенами-1,4 и -1,3 реакция протекает в направлении сульфоаминирования (продукты **10-13**). *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00110).*

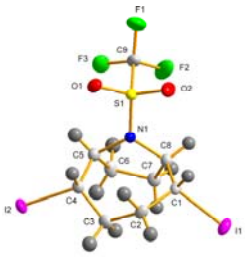
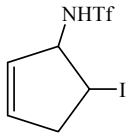
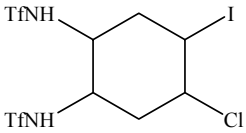


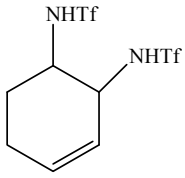
Рис. 2 РСА **14**



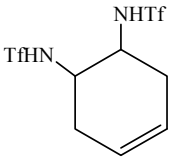
10



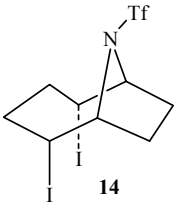
11



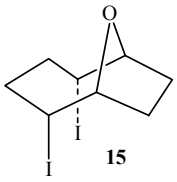
12



13



14



15

1. Shainyan B.A., Moskalik M.Y. et al. *Tetrahedron*, 2010, **66**(43), 8383.

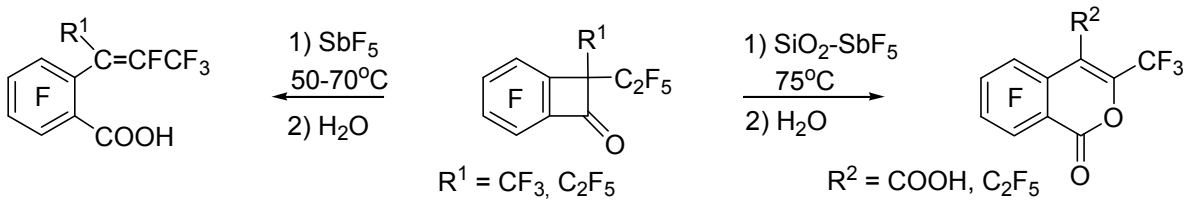
O-36

ВЛИЯНИЕ SiO_2 НА СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОВ И БЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОНОВ В СРЕДЕ SbF_5

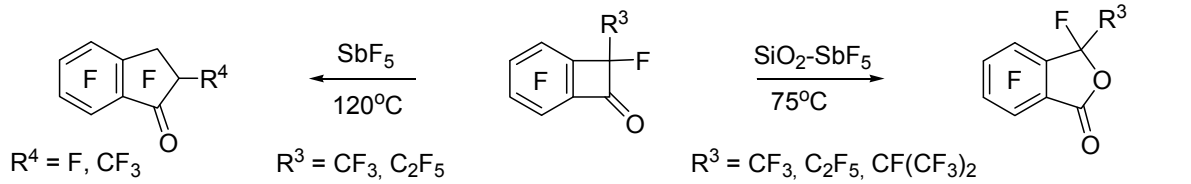
Я. В. Зонов, В. М. Карпов, В. Е. Платонов

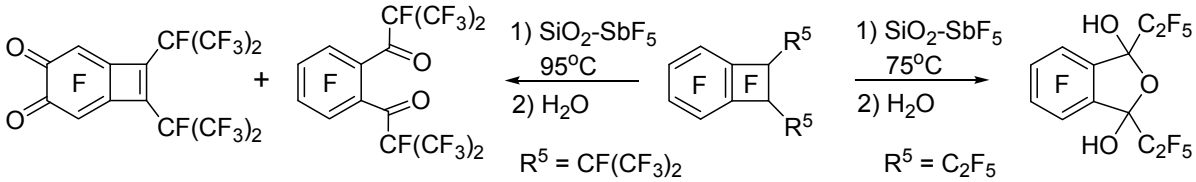
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
пр. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: yzonov@nioch.nsc.ru

Полифторированные бензоциклобутеноны, инданоны и тетралоны под действием SbF_5 претерпевают катионоидные трансформации углеродного скелета[1]. Так, в перфтор-2,2-диалкилбензоциклобутенонах в среде SbF_5 происходит раскрытие четырехчленного цикла с образованием алкенилбензойных кислот. Проведение реакции в присутствии SiO_2 не изменяет механизм раскрытия цикла, однако конечными продуктами становятся изохроменоны.



Перфтор-2-алкилбензоциклобутеноны при нагревании со SbF_5 изомеризуются в инданоны, по-видимому, также через стадию раскрытия четырехчленного цикла под действием SbF_5.[2] В отличие от этого найдено, что трансформации четырехчленного цикла в перфтор-2-алкилбензоциклобутенонах в системе SiO_2–SbF_5 происходят другим путем, в котором важную роль играет SiO_2, и приводят к образованию фталидов. Перфторированные 1,2-диалкилбензоциклобутены также реагируют с SiO_2–SbF_5, давая продукты превращения алициклического фрагмента. В отсутствие SiO_2 реакция не идет.





Таким образом, присутствие SiO_2 в среде SbF_5 индуцирует раскрытие четырехчленного цикла ряда производных бензоциклобутена. Подобное влияние SiO_2 на аналогичные процессы ранее не наблюдалось. Обсуждаются механизмы реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00120).

1.Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E *Fluorine notes* 2011, **6**(79).
2.Зонов Я.В., Карпов В.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ* 2008, **44**(10), 1512-1520.

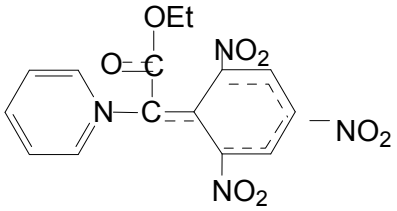
O-37

2,4-ДИ- И 2,4,6-ТРИНИТРОФТОРБЕНЗОЛЫ В СИНТЕЗЕ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С НИТРОФЕНИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

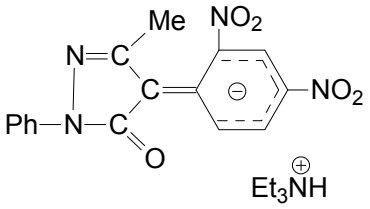
Ю.Г.Гололобов, С.В.Барабанов, А.С.Перегудов, П.В.Петровский, В.Н.Хрусталев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28, E-mail: Yugol@ineos.ac.ru

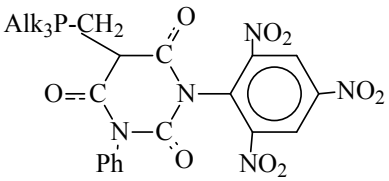
В сообщении рассматриваются опубликованные в последние годы новые превращения с участием нитрофторбензолов и функционально-замещенных СН-кислот, которые приводят к синтезу нитрофенилсодержащих пиридинов **1**, пиразолонов **2**, барбитуратов **3**, оксазиндионов **4**, индолинов **5** и индолов **6**.



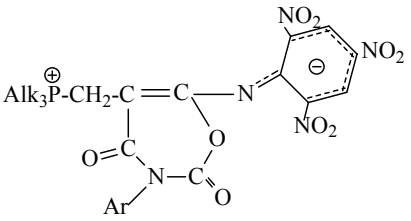
1



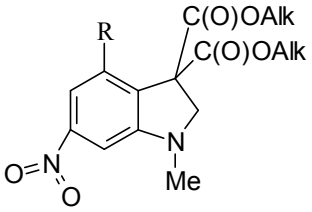
2



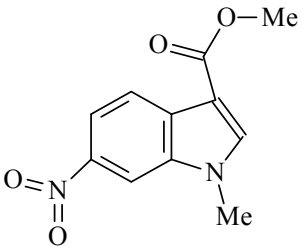
3



4



5



6

Литература

Yu. G. Gololobov, P.V.Petrovsky, Khrustalev, I.A.Garbuzova, Heteroatom Chemistry, 2007, 18, 421-424.
Yu.G.Gololobov, O.A.Linchenko, P.V.Petrovsky, V.N.Khrustalev, I.A.Garbuzova, Mendeleev Comm.,,17, 232, (2007).
Yu.G.Gololobov, N.V.Slepchenkov, A.S.Peregudov, Z.A.Starikova, *Mendeleev Commun.*,2010, 20, 277-278.
Yu.G.Gololobov, V.N.Khrustalev, N.V.Slepchenkov, A.S.Peregudov, M.Yu. Antipin, Mendeleev Comm. , 2010, 20, 39-40.
Yu. G. Gololobov, A.S.Peregudov, S.V.Barabanov, P.V.Petrovsky, V.N.Khrustalev, Tetrahedron Letters,52, (2011), 6713-6715.

O-38

ИМЕЮТ ЛИ ДЕЛО ВСЕ ХИМИКИ-ОРГАНИКИ С ВЫСОКОЧИСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

И. А. Ревельский, М. В. Федосеева, Е. С. Чернецова, А. В. Никошина, А. И. Ревельский

Химический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3
E-mail: revelsky@environment.chem.msu.ru

Определение процентного содержания углерода, водорода и азота в молекулах вновь синтезированных органических соединений является неотъемлемым требованием к любой публикации об этих соединениях. Это связано с тем, что эти данные являются общепринятыми характеристиками органических соединений.

Во всех публикациях расхождение между расчетными (теоретическими) значениями соответствующих величин и экспериментальными минимально. И никто не обращает внимания на то, что такая близость этих значений говорит о том, что степень чистоты всех синтезированных соединений должна быть близка к 100%. Возможно ли это для всех соединений? В докладе более подробно рассмотрена эта проблема. Кроме того, будет рассмотрен новый подход к определению содержания основного компонента в высокочистых органических веществах, основанный на органическом элементном анализе.

O-00

АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ ФОКИН В НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ФГУП «ГОСНИИОХТ»

В. Б. Кондратьев

Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии»
шоссе Энтузиастов, 23, Москва, 111024, E-mail: dir@gosniiokht.ru

После окончания в 1935 году Военной академии химической защиты А.В.Фокин поступил работать на завод № 51 (одно из бывших наименований ФГУП «ГосНИИОХТ»), где начал осваивать различные химические процессы на опытных установках. В последующем, в качестве военнослужащего, и генерала запаса, А.В.Фокин на протяжении всей своей научно-производственной деятельности не прерывал научных связей с институтом. Совместно проводились его исследования по синтезу окиси этилена, окиси пропилена. Достижения мирового уровня были достигнуты при разработке технологии радиационной полимеризации тетрафторэтилена, которая была внедрена в промышленное производство. Связав свою научно-практическую деятельность с химией фторолефинов, А.В.Фокин принимал участие в разработке способов полимеризации трифторхлорэтилена и фторвинила. В 1961 году в нашем институте была создана полупромышленная установка получения низкомолекуляного политетрафторэтилена. В те же годы была разработана технология термодеструкции фторопласта-3, которая позволила получать различные фторсодержащие композиции масел и смазок.

Используя богатое научное наследие, оставленное А.В.Фокиным, в настоящее время в ФГУП «ГосНИИОХТ» проводятся работы по производству различных фторсодержащих негорючих, закалочных жидкостей и фторсодержащих смазок, стойких к химическим агрессивным средам, работающих в широком диапазоне температур и давлений, в т.ч. в условиях открытого космоса. Осуществлена значительная модернизация научно-производственной базы института. Проводятся исследования в области фторсодержащих ПАВ различного назначения от гидро-олеофобизирующих присадок к волокнам до легирующих добавок к топливам и маслам. Ведутся фундаментально-поисковые исследования в области лекарственных препаратов различного назначения.

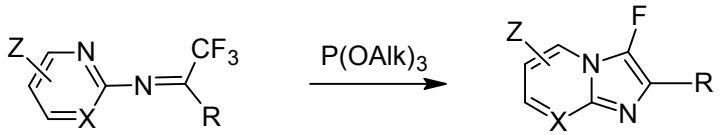
P-01

ПЕРФТОРАЛКИЛАЗАДИЕНЫ В РЕАКЦИИ ДЕФТОРЦИКЛИЗАЦИИ

А. Ю. Аксиненко, В. Б. Соколов, Т. В. Горева, Т. А. Епишина

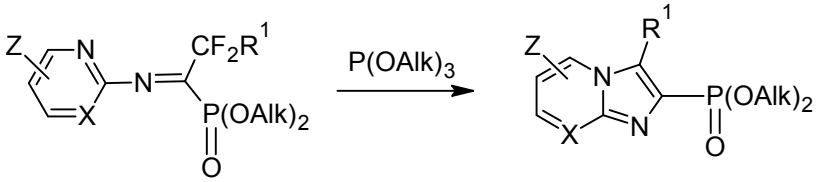
Институт физиологически активных веществ РАН,
Северный пр-д, д. 1, 142432, Черноголовка, Россия
E-mail: alaks@ipac.ac.ru

Взаимодействием пиридин- и пиримидин-2-илиминов гексафторацетона и метилтрифторпирувата с триалкилфосфитами получены 3-фторимидазо[1,2-а]пири(ми)дины[1-5].



R = CF_3, $C(O)OCH_3$, $P(O)(OEt)_2$ X = CH, N Z = H, Me, Hal

Перфторалкил-1-иминофосфонаты в более жестких условиях образуют 3-перфторалкилимидазо[1,2-а]пири(ми)дины.



R^1 = CF_3, C_7F_{15} X = CH, N Z = H, Me, Hal

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-03-00480-а, 11-03-00496-а, 12-03-00828-а).

[1] Sokolov V.B. *et al. Russ. Chem. Bull*. 2005, **54**, 470–472.
[2] Sokolov V.B *et al. Russ. Chem. Bull.* 2009, **58**, 631–633.
[3] Sokolov V.B. *et al. Russ. Chem. Bull.* 2009, **58**, 1476–1478.
[4] Levov A.N. *et al. Russ. J. Gen. Chem.* 2011, **81**, 1198–1202.
[5] Aksinenko A.Yu. *et al. J. Fluorine Chem*. 2012, **137**, 105-107.

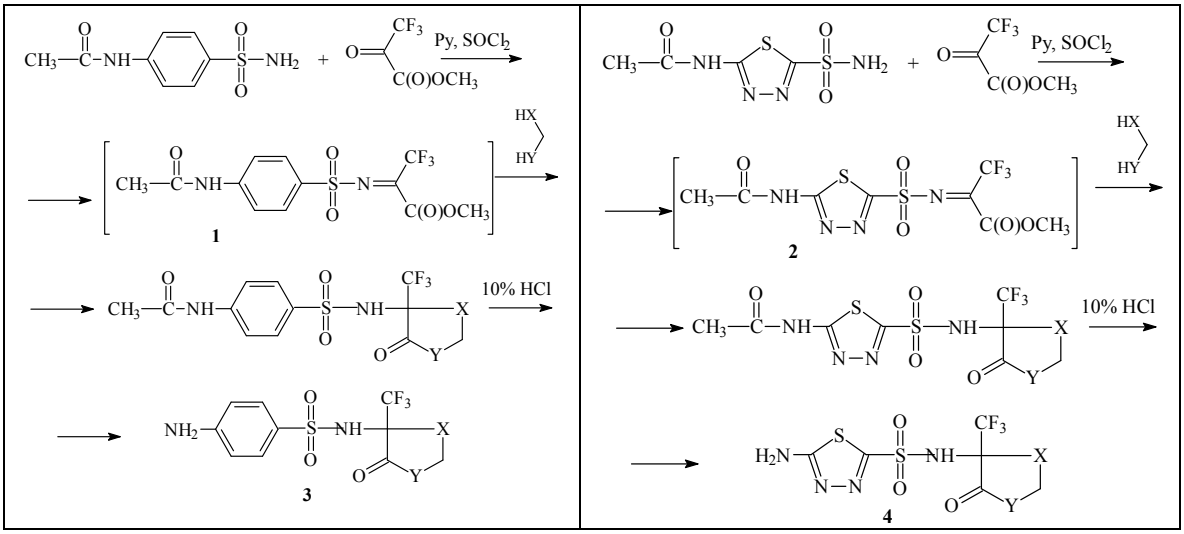
P-02

МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФАМИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

В. Б. Соколов, **А. Ю. Аксиненко, Т. В. Горева, Т. А. Епишина, И. В. Мартынов**

Институт физиологически активных веществ РАН,
Северный пр-д, д. 1, 142432, Черноголовка, Россия
E-mail: alaks@ipac.ac.ru

Предложен подход к модификации лекарственных препаратов – стрептоцида и ацетазоламида фторсодержащими пятичленными гетероциклами. Взаимодействие генерированных in situ 4-*N*-ацетиламинобензолсульфонилимина 1 и 2-(5-ацетиламино-[1,3,4]тиадиазол-2-ил)сульфанилимина 2 метилтрифторпирувата с *1,3-C,N-* и *N,N-* бинуклеофилами и последующий гидролиз образующихся продуктов приводит к разнообразным, в том числе конденсированным, новым фторсодержащим гетероциклическим производным стрептоцида 3 и ацетазоламида 4. В качестве бинуклеофилов в этих превращениях изучены *N*-замещенные мочевины, 6-аминоурацилы, 2-аминотиазолин, *N*-замещенные амидины.



Соединения 3 и 4 проявляют селективную антимикробную активность в отношении *S. aureus, S. enteritidis, B. Anthracis, Cand.* и *E. Coli.*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-03-00480-а, 11-03-00496-а, 12-03-00828-а).

P-03

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ КАРБАМОИЛИРОВАННЫХ ГЕКСАФТОРИЗОПРОПАНОЛОВ С КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗОЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА

Г. Р. Мухамадиева[a], Н. П. Болтнева[a], С. В. Лущекина[b], Г. Ф. Махаева[a]

*[a]Институт физиологически активных веществ РАН,
Северный проезд д. 1, 142432, Черноголовка, Россия; [b]Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина д. 4, 119334, Москва, Россия
E-mail: gyzeliya@gmail.com*

Карбоксилэстераза (КФ 3.1.1.1, КЭ) играет важную роль в фармакокинетике многих терапевтических средств, содержащих сложноэфирную или амидную группировку. Наши предыдущие исследования антиэстеразной активности О-фосфорилированных гексафторизопропанолов показали перспективность использования гексафторизопропоксильного фрагмента в качестве уходящей группы и выявили селективность данных соединений в отношении КЭ[1]. В связи с этим, нами был синтезирован ряд О-карбамоилированных гексафторизопропанолов общей формулы $RNHC(O)OCH(CF_3)_2$, где R = CH_3 (I), *н*-C_3H_7 (II), *трет*-C_4H_9 (III), *цикло*-C_6H_{11} (IV), C_6H_5-CH_2 (V), C_6H_5 (VI), 4-Cl-C_6H_4 (VII), 3-Cl-C_6H_4 (VIII), 3,4-Cl_2-C_6H_3 (IX) и нафталин-2-ил (X). Кинетическими методами детально изучена их ингибиторная активность в отношении трех сериновых эстераз: ацетилхолинэстеразы (КФ 3.1.1.7, АХЭ), бутирилхолинэстеразы (КФ 3.1.1.8, БХЭ) и карбоксилэстеразы. Показано, что данные карбаматы не ингибируют АХЭ, слабо ингибируют БХЭ и проявляют селективную ингибиторную активность в отношении КЭ. В результате исследования был найден малотоксичный селективный необратимый ингибитор КЭ - карбамат (IV) с R = *цикло*-C_6H_{11}.[2]

В представленной работе методом молекулярного докинга с использованием программы AutoDock 4.2 изучены структурные аспекты ингибирования КЭ О-карбамоилированными гексафторизопропанолами. Докинг проводился для соединения (IV), проявляющего высокую ингибиторную активность по отношении к КЭ (IC_{50} = 0,39 мкМ, k_i = $1{,}42\cdot10^5$ $М^{-1}мин^{-1}$), соединения (V) - слабого ингибитора КЭ (230±9 мкМ) и соединения (VI), не ингибирующего данный фермент. Найденное в результате докинга положение ингибиторов (IV) и (V), показывает образование фермент-ингибиторного комплекса, благоприятного для последующей нуклеофильной атаки, приводящей к образованию ковалентной связи. Расстояние между атомом кислорода Ser-221 КЭ и карбонильным атомом углерода карбамата (IV) составляет 2,82Å, (энергия образования комплекса фермент-ингибитор равна -4,98 ккал/моль); для карбамата (V) - 2,85Å (энергия образования -4,59 ккал/моль). В случае (VI) положение ингибитора в активном центре фермента с минимальной энергией связывания (-4,17 ккал/моль) не способствует образованию ковалентного конъюгата и ингибированию фермента. Стабилизация фермент-ингибиторного комплекса для соединений (IV) и (V) обусловлена фиксацией карбонильного атома кислорода лиганда водородными связями с аминокислотными остатками оксианионного центра фермента. Таким образом, результаты молекулярного докинга подтверждают экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00581-а).

1.Махаева Г.Ф. *и др. ДАН.* 2008, **423**(6), 826-831.
2.Мухамадиева Г.Р. *и др. Хим.-фарм журнал.* 2012, **46**(4), 74-77.

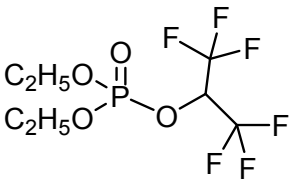
P-04

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ 1-ГИДРОПЕРФТОРИЗОПРОПАНОЛЫ – МАЛОТОКСИЧНЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗЫ ПЛАЗМЫ МЫШЕЙ

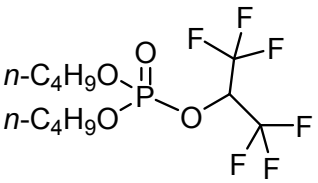
Е. В. Рудакова, Г. Ф. Махаева, Т. Г. Галенко, А. Ю. Аксиненко, В. Б. Соколов

Институт физиологически активных веществ РАН,
142432 Черноголовка, Северный проезд 1
E-mail: rudakova@ipac.ac.ru

Предклинические исследования потенциальных лекарственных средств проводятся на грызунах, которые, в отличие от человека, имеют высокий уровень карбоксилэстеразы (КЭ) плазмы и быстро гидролизуют соединения, содержащие сложноэфирную или амидную группировку. В связи с этим возникает задача создания адекватной модели на мышах для исследования фармакологически важных соединений. Такая модель может быть создана при использовании ингибиторов КЭ, обладающих низкой острой токсичностью. Ранее нами было показано, что фосфорилированные 1-гидроперфторизопропанолы (PFP) общей формулы $(AlkylO)_2P(O)OCH(CF_3)_2$ в опытах *in vitro* проявляют избирательность в отношении КЭ по сравнению с ацетилхолинэстеразой (АХЭ) и бутирилхолинэстеразой (БХЭ).[1-2] Целью данной работы является исследование ингибиторной активности двух соединений diEt-PFP и diBu-PFP в отношении АХЭ, БХЭ и КЭ крови мышей при однократном в/бр введении.



diEt-PFP



diBu-PFP

Установлено, что diEt-PFP и diBu-PFP эффективно ингибируют КЭ плазмы (ED_{50}=25.0±1.0 и 3.08±0.27 мг/кг, соответственно), менее эффективно ингибируют БХЭ (ED_{50}=46.8±1.5 и 15.7±1.8 мг/кг, соответственно). В отношении АХЭ diEt-PFP не проявляет ингибиторной активности, diBu-PFP ингибирует АХЭ в дозах намного более высоких (ED_{50}=133±3 мг/кг) по сравнению с КЭ и БХЭ. Для diEt-PFP $ЛД_{50}$=200 мг/кг, в/бр, diBu-PFP проявляют очень низкую острую токсичность: $ЛД_{50}$>2500 мг/кг, в/бр. Таким образом, diBu-PFP может быть использован в качестве нового высокоэффективного ингибитора КЭ плазмы в *in vivo* экспериментах на мышах для предклинических исследований фармакологически важных препаратов, содержащих сложноэфирные или амидные группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН ОХНМ 9 «Медицинская химия», гранта РФФИ 11-03-00581-а и гранта NATO SfP №984082.

---

[1] Махаева Г.Ф. и др. *ДАН.* 2008, **423**(6), 826-831.
[2] Makhaeva, G.F. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009, **19**, 5528-5530.

P-05

ПЕРВЫЕ ДВУХПАЛУБНЫЕ СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРЕХРТУТНОГО АНТИКРАУНА (o-$C_6F_4Hg)_3$ С ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ

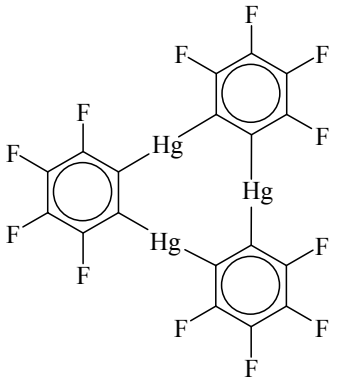
Д. А. Грибанев, К. И. Тугашов, И. А. Тихонова, Ф. М. Долгушин, А. С. Перегудов, П. В. Петровский, И. Г. Бараковская, Н. М. Кабаева, В. Б. Шур

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: digrib@gmail.com

При исследовании реакции $[PPh_4][BF_4]$ в метанольной среде с циклической тримерной перфтор-o-фениленртутью (o-$C_6F_4Hg)_3$ (**1**), содержащей три атома ртути в плоском девятичленном цикле, установлено, что **1** способен отщеплять фторид-ион от борофторид-аниона с образованием комплекса $PPh_4\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2F\}$ (**2**), содержащего один фторид-анион на две молекулы макроцикла. Выход **2** – 55%.

$$2\,(o\text{-}C_6F_4Hg)_3 + BF_4^- + CH_3OH \longrightarrow \{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2F\}^- + BF_3(CH_3OH)$$

По данным РСА, комплекс **2** имеет уникальное строение двухпалубного сэндвича, в котором фторид-анион располагается между двумя взаимно параллельными плоскостями молекул антикрауна **1** и симметрично координирован со всеми шестью их льюисовокислотными ртутными центрами. В спектре ЯМР ^{199}Hg соединения **2** в ацетоне-D_6 ($[\mathbf{2}]_0 = 4\times10^{-2}$ M) сигнал ртутного резонанса сдвинут на 44 м.д. в слабое поле относительно соответствующего сигнала свободного ртутного антикрауна **1**, что указывает на существование комплекса и в растворе.



(**1**)

Аналогичного состава комплекс, $PPh_4\{[(o\text{-}C_6F_4Hg)_3]_2I\}$ (3), образуется при взаимодействии $[PPh_4]I$ с двухкратным избытком макроцикла 1 в CH_2Cl_2. Комплекс 3 также является двухпалубным сэндвичем, но, в отличие от 2, имеет клиновидное строение. Иодид-анион в 3, как и фторид-ион в 2, кооперативно связан всеми ртутными центрами обоих макроциклов. В спектре ЯМР ^{199}Hg аддукта 3 в ацетоне-D_6 ($[3]_0 = 4\times10^{-2}$ M) сигнал ртутного резонанса сдвинут на 181 м.д. в слабое поле относительно сигнала некоординированного 1. Значительно большая величина слабопольного сдвига в случае 3, чем в 2, может указывать на более высокую прочность комплекса 3 по сравнению с 2.

Синтезированные соединения являются первыми примерами структурно охарактеризованных двухпалубных сэндвичевых комплексов галогенид-анионов с перфторированными антикраунами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00427).

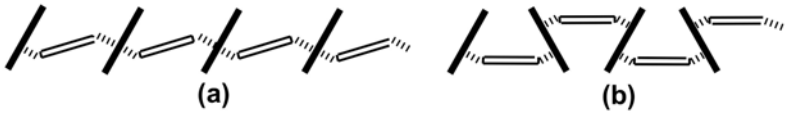
P-06

ДИЗАЙН И СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ 1D АНСАМБЛЕЙ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ (ГЕТ)АРИЛЕНДИАМИНОВ И 18-КРАУН-6

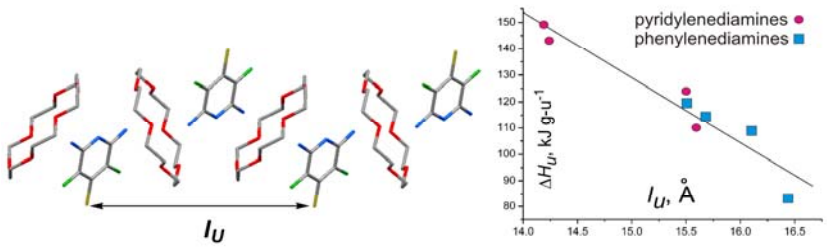
Т. А. Ваганова, С. З. Кусов, И. К. Шундрина, Ю. В. Гатилов, Е. В. Малыхин

*Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН,
просп. акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск Российская Федерация.
E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru*

Суммарный электроноакцепторный эффект атомов фтора в полифторированных (гет)арилендиаминах способствует образованию уравновешенной Н-связи между аминогруппами и атомами кислорода 18-краун-6. Результатом взаимодействия являются «комплексы хозяин-гость» стехиометрии 1:1. Их кристаллическая фаза представляет собой параллельно упакованные супрамолекулярные 1D ансамбли из чередующихся молекул компонентов, связанных синтоном $C_{aliph(crown)}$–O···H–N–$C_{arom(arene)}$ по обе стороны плоскости краун-эфира [1-3]. Взаимное расположение аминогрупп в жестком ароматическом остове определяет супрамолекулярную структуру 1D ансамблей (*см граф*): в ассоциатах *пара*-изомеров компоненты локализованы попарно параллельно (a), *мета*-изомеров - зигзагообразно вдоль оси стержня (b).



Длина элементарного звена 1D ансамбля (l_U) определяется типом ароматического остова (фенилен-, нафтилен- и пиридилен-), расположением атома азота в гетероцикле по отношению к аминогруппам (α,α-, α,γ-диамины), природой, количеством и расположением заместителей в кольце (H, Cl, F, CF_3). Ассоциаты, кристаллизующиеся из раствора и расплава, имеют идентичные теплоты (ΔH_U) и температуры плавления. Обнаружена обратно пропорциональная зависимость между удельной теплотой плавления со-кристаллов и длиной звена 1D ансамбля [3] для ассоциатов *мета*-(гет)арилендиаминов (*см рис*): $\Delta H_U = 500\pm49 - (25\pm3)l_U$; R = 0.954, SD = 6.7.



Установлено, что со-кристаллы с попарно-параллельным строением стержней (ассоциаты *пара*-арилендиаминов) обладают большей удельной теплотой плавления и при недостатке краун-эфира в растворе кристаллизуются селективно из смеси *пара*- и *мета*-изомеров. Этот эффект использован на практике для выделения высокочистых полифторфенилен- и -нафтилендиаминов из растворов продуктов аминирования полифтораароматических соединений безводным аммиаком [4,5].

1. Kusov S.Z. *et al. Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2010, **59** (2), 382-390.
2. Vaganova T.A. *et al. J. Mol. Struct*. 2011, **995**, 109-115.
3. Vaganova T.A. *et al. J. Mol. Struct*., *in press*.4.. Vaganova T.A. *et al. Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2007, **56** (11), 2239-2246; 5.. Vaganova T.A. *et al. J. Fluor. Chem.* 2008, **129**, 253-260.

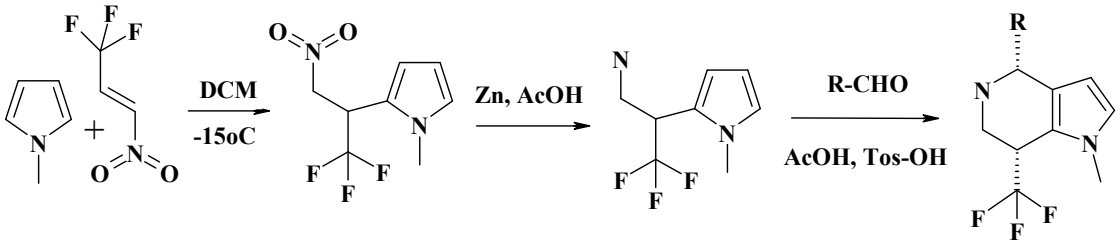
P-07

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-АЗАИНДОЛОВ

О. Ю. Федоровский, Д. В. Гусев, Н. Д. Чкаников

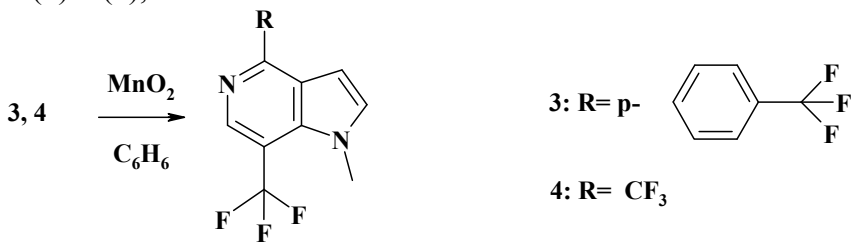
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: offskii@ramblerl.ru

Соединения индола являются одними из наиболее обширных классов биологически активных соединений. Безусловный интерес при поиске новых лекарственных средств представляют также азаиндолы, в том числе 5-азаиндол [1]. Поиск новых производных этого ряда затруднен относительной сложностью их синтеза [2]. Особенно мало разработаны методы синтеза фторсодержащих производных 5-азаиндола, а именно такие соединения особенно интересны [3]. В настоящей работе представлен подход к синтезу 4- и 7- трифторметил-5-азаиндолов, исходя из N-метилпиррола и 3,3,3-трифтор-1-нитропропена.



1 **2** **3**, **4**

По реакции Михаэля из 3,3,3-трифтор-1-нитропропена и N-метилпиррола региоселективно получено нитрофторпроизводные **(1)** с выходом близким к количественному. Нитросоединение (**1**) было восстановлено в α-трифторпроизводное N-метилгистамина (**2**) цинком в водном растворе уксусной кислоты с выходом 83%. Соединение (**2**) вводили в циклизацию с альдегидами в мягких условиях (50 ^{o}C) по реакции Пикте-Шпенглера. Так, были получены 4,5,6,7-тетрагидро-пирролопиридины (**3**,**4**). Эти соединения были получены в виде диастереомеров. После очистки с помощью препаративной хроматографии были выделены основные изомеры с выходами 65% и 55% для соединений (**3**) и (**4**), соответственно.



5, **6**

Дегидрирование соединений (**3**, **4**) проводилось в присутствии активированного диоксида марганца в растворе кипящего бензола с образованием производных 5-азаиндола (**5**,**6**) с высокими выходами (~90%).

[1] Химия гетероциклических соединений, 2011, N2, с1765-1801.
[2] Shumaila, Abdullah M. A.; Kusurkar, Radhika S.; Puranik, Vedavati G.; Tetrahedron; vol. 67; no. 5; (2011); p. 936- 942.
[3] Yokoyama, Naota; Arai, Takayoshi; Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom); nb. 22; (2009); p. 3285 – 3287.

P-08

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ АМИНОХРОМАНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А. А. Катемак[a], Д. В. Гусев[b], А. А. Кадыров[b], Н. Д. Чкаников[b]

[a]Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86, Россия;
[b]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова 28, Россия, E-mail: anna-katemak@yandex.ru

В настоящее время проводится активный поиск новых фторсодержащих соединений для применения в качестве противораковых, противовирусных препаратов и других веществ, обладающими полезными свойствами. Введение полифторалкильных групп, например CF_3-группы, в органические молекулы может привести к заметным изменениям в свойствах полученных фторсодержащих соединений. Известно, что 3-аминохроманы являются перспективными соединениями в плане создания на их основе лекарственных препаратов[1]. В качестве объекта исследований в нашей работе были изучены подходы к синтезу трифторметилсодержащих аминохроманов. Первая стадия включает взаимодействие 3,3,3-трифтор-1-нитропропена с салициловым альдегидом и его производными. Реакция осуществляется в присутствии триэтиламина и приводит к образованию 2-трифторметил-2Н-нитрохроменов[2]. Продукты восстановления полученных соединений не были известны. Нам удалось подобрать условия получения и выделения новых полифторированных синтонов с хорошими выходами (схема 1). Найденные закономерности планируется в дальнейшем распространить на природные производные на основе алкалоида хлопчатника госсипола[3].

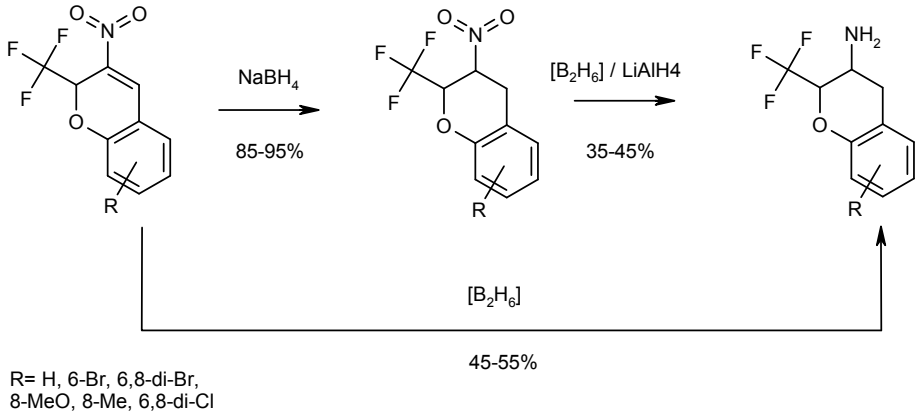


Схема 1

Полученные продукты охарактеризованы современными методами физико-химического анализа ЯМР ^1H, ^{19}F, ^{13}C и масс-спектрометрически. Изучение цитоксической активности синтезированных соединений на базе Института молекулярной биологии РАН и Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина РАМН позволяет сделать вывод о их цитотоксической активности в диапазоне концентраций, принятых для современных противоопухолевых лекарств.

1.Gupta R.C., Pratap Ram, Prasad C.R., Anand Nitya, *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry,* 1982 , vol. 21, p. 344 – 347. 2. Korotaev Vladislav Yu, Kutyashev Igor B., Sosnovskikh Vyacheslav Ya., *Heteroatom Chemistry,* 2005 , vol. 16, p. 492 – 496. 3. Гусев Д.В., Кадыров А.А., Чкаников Н.Д. и др., Евразийский патент № 015364 (2011).

P-09

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИНОВ

О. И. Шматова[a], Н. Е. Шевченко[a], В. Г. Ненайденко[a]

[a]Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы дом 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия
E-mail: shmatova.olga.86@gmail.com

Значение фторорганических соединений для химии биологически активных соединений и современного материаловедения общеизвестно. На сегодняшний день наиболее эффективным подходом в направленном синтезе фторорганических соединений является использование фторсодержащих «строительных блоков». Недавно в нашей научной группе был разработан синтез циклических перфторалкил иминов, которые являются удобными исходными соединениями в синтезе различных фторсодержащих азагетероциклов.

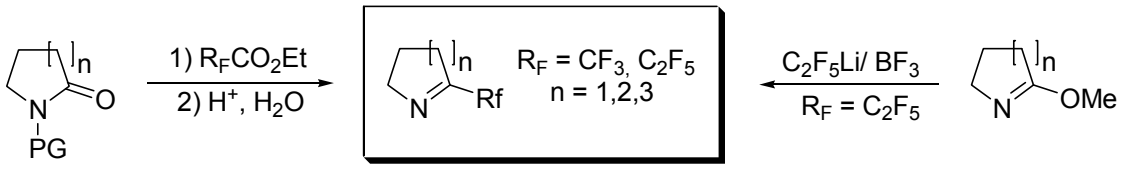


Рис. 1. Синтез циклических перфторалкил иминов

В данной работе нами была исследована возможность введения указанных иминов в реакцию аминоалкилирования и в $TMSN_3$-модифицированную реакцию Уги. На основе данных реакций были разработаны удобные подходы к получению фторсодержащих производных тетразолилпирролидна и его гомологов, являющихся перспективными органокатализаторами, а также индолов и пирролов, содержащих фармокофорные фрагменты пиперидина, пирролидина или азепина.

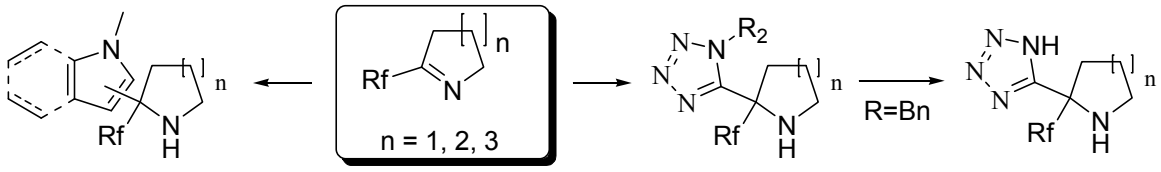


Рис. 2. Использование циклических перфторалкил иминов в реакции аминоалкилирования и $TMSN_3$ модифицированной реакции Уги

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-01167-а).

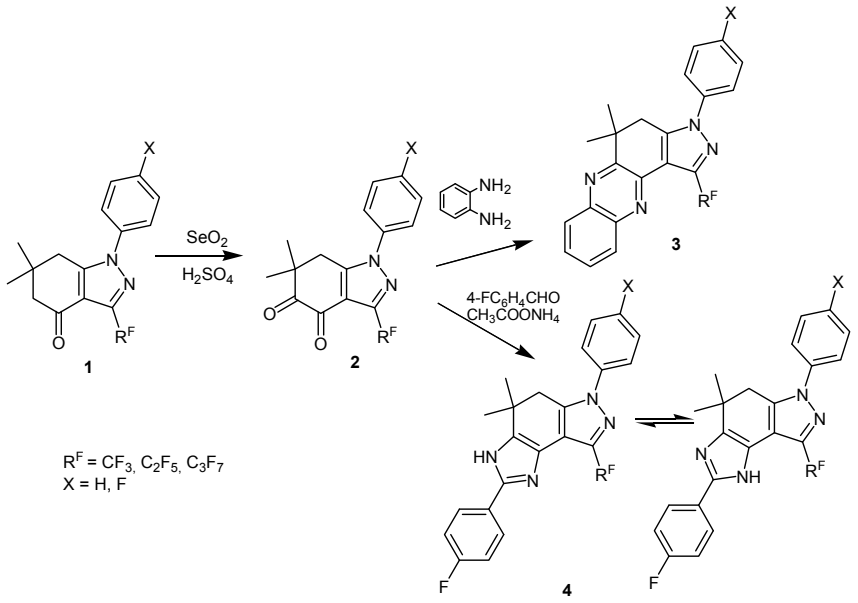
P-10

3-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-6,7-ДИГИДРО-1(*H*)-ИНДАЗОЛ-4(5*H*)-ОНЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Т. С. Хлебникова, Ю. А. Пивень, Ф. А. Лахвич

Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
ул. акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Беларусь
E-mail: khlebnicova@iboch.bas-net.by

Структурный фрагмент производных индазола и других пиразолсодержащих конденсированных систем входит в состав ряда современных противовирусных, противоопухолевых, противовоспалительных лекарственных препаратов. Поэтому модификация таких соединений путем введения в их структуру различных функциональных и фармакобиофорных групп является перспективным направлением биоорганической и биомедицинской химии. Введение атомов фтора или фторсодержащих структурных фрагментов является в настоящее время широко распространенной практикой модификации биологической активности природных и синтетических биоактивных соединений различных классов.



С целью получения новых биологически активных фторсодержащих гетероциклических структур нами предложен следующий подход на основе полифторалкилзамещенных 6,7-дигидро-1(*H*)-индазол-4(5*H*)-онов (1) [1]. Окислением соединений (1) диоксидом селена в присутствии серной кислоты в ледяной уксусной кислоте получены 6,7-дигидро-1(*H*)-индазол-4,5-дионы (2), при кипячении которых с эквивалентным количеством фенилендиамина образовывались 4,5-дигидро-3*H*-пиразоло[4,3-a]феназины (3). Обработка α-дикетона (2) смесью 4-фторбензальдегида и ацетата аммония в уксусной кислоте приводила к 3,4,5,6-тетрагидроимидазоло[4,5-e]индазолам (4), существующим в виде смеси двух таутомеров.

[1] Хлебникова Т.С. *и др. ЖОХ.* 2008, **78**(10),1718-1727.

P-11

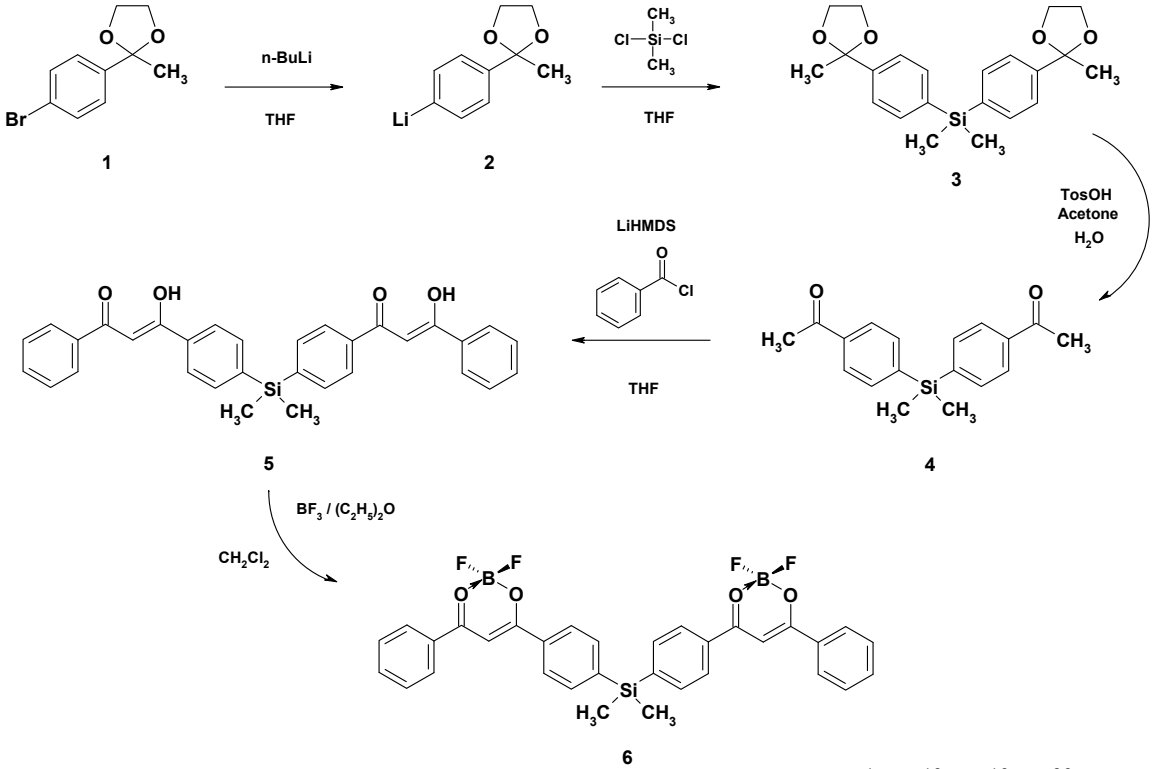
СИНТЕЗ БИС(*в*-ДИКЕТОНАТОБОРОН ДИФТОРИДО) ДИМЕТИЛСИЛАНА

Ю. Н. Кононевич, М. Н. Темников, А. М. Музафаров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН,
ул. Профсоюзная, 70, 117393, Москва, Россия
E-mail: kononevich.yuriy@gmail.com

Хорошо известно, что флуоресцентные красители на основе комплексов дифторида бора (дикетонаты дифторида бора (ДКBF$_2$), BODIPY) обладают высоким молярным коэффициентом экстинции, высоким квантовым выходом флуоресценции и высокой чувствительностью к окружающей среде, что позволяет им находить широкое применение при создании различных материалов на их основе. В связи с этим актуальным является поиск новых борсодержащих флуоресцентных красителей с ценными фотофизическими и фотохимическими свойствами.

Ранее было показано, что производные ДКBF$_2$ в возбужденном состоянии могут образовывать эксиплексы с ароматическими углеводородами, что может быть использовано для создания сенсоров на данный класс соединений.[1] В продолжение работы по созданию таких сенсоров нами был осуществлен синтез кремнийорганического соединения 6 и изучены его физико-химические и фотофизические свойства.



Строение полученных соединений подтверждено данными ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si –ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и элементным анализом.

Работа выполнена при поддержке госконтракта Министерства образования и науки РФ № 02.527.11.0009.

1. Sazhnikov V.A. *et al. Nanotechnol. Russ.* 2012, **7**(1-2), 6-14.

P-12

4,4,4 –ТРИФТОРКРОТОНОНИТРИЛ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Н. О. Лабоднева[a], А. Ю.Волконский[b], А. Л. Сиган[b], Н. Д. Чкаников[b]
[a]*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва, ул. Миусская, 9, Россия, E-mail: n.labodneva@gmail.com*
[b]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, ул Вавилова, 28, Россия*

Высокоэлектрофильные соединения, содержащие CF_3-группу и другие электроноакцепторные заместители у двойных C = C-связей, успешно применяются для функционализации гетероциклов. В продолжение наших исследований в этой области[1] модифицирован синтез 4,4,4 – трифторкротононитрила - соединения перспективного, но недостаточно изученного, причем из двух его возможных изомеров до сих пор надежно идентифицирован только E-изомер. В данной работе при использовании реакции Виттига между трифторацетальдегидом и цианометилентрифенилфосфораном в гомогенных условиях удалось не только существенно повысить выход 4,4,4 – трифторкротононитрила, но выделить и охарактеризовать различными методами индивидуальные E- и Z-изомеры. В отличие от 4,4,4 – трифтор - 1,1-дицианэтилена[1], реакции цианэтилирования индолов и пирролов с их участием не наблюдались даже при температуре 150 ^{0}C, а в случае фурана в этих условиях были получены продукты [4+2]-циклоприсоединения в виде смеси диастереомеров. Тем не менее, продукты региоселективного цианэтилирования широкого круга индолов и пирролов получены с выходами 50 – 80 % в присутствии кислот Льюиса ($AlBr_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$ и др.) (схема 1).

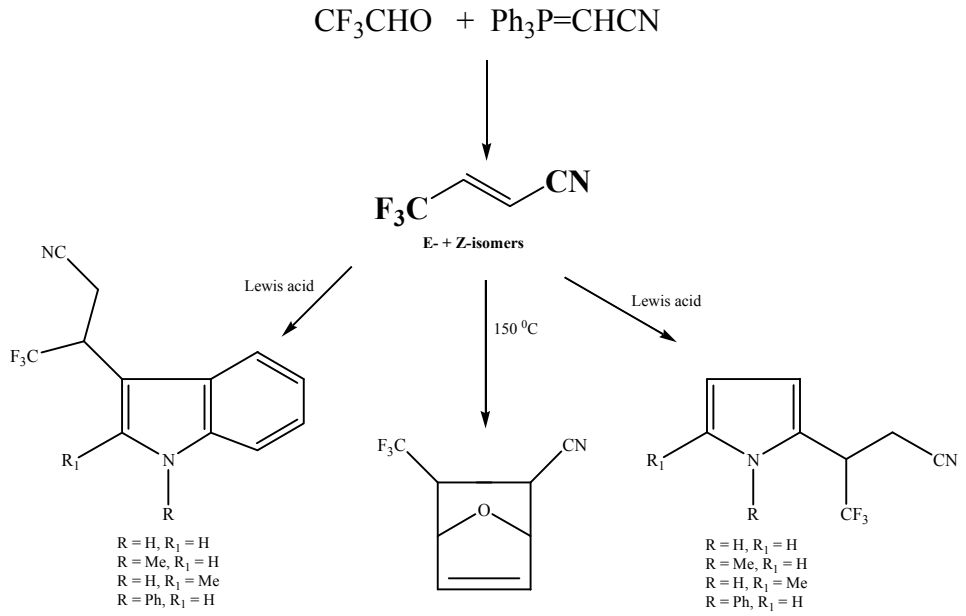


Схема 1

Обсуждаются особенности строения полученных соединений и перспективы их использования в органическом синтезе.

Ю.Е. Павлова и др., *Изв. АН. Сер. хим., 2010, **№1,** 160-173.*

P-13

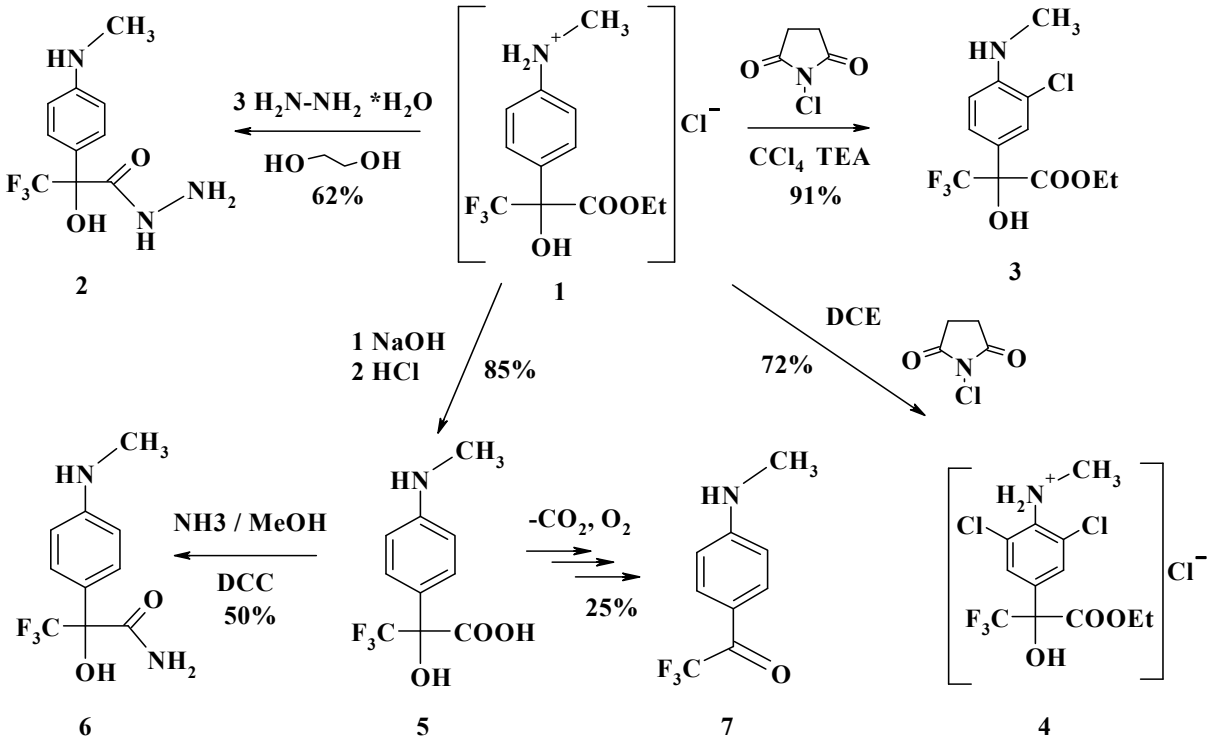
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СТИМУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ "ФЛОРОКСАН''

И. С. Щелик, О. Ю. Федоровский, Н. Д. Чкаников

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: ingashchelik@gmail.com

Поиск новых регуляторов роста растений является одной из актуальных задач органического синтеза [1]. ‘’Флороксан’’ (**1**) - оригинальный фторсодержащий стимулятор роста растений, который в настоящее время внедряется в сельскохозяйственную практику [2].

С целью поиска еще более активных препаратов в настоящей работе синтезированы различные производные “флороксана” (**1**). Так, с гидразингидратом при кипячении в этиленгликоле получен гидразид (**2**), а обработкой (**1**) NCS получены 3-хлор- (**3**) и 3,5-дихлор-производные (**4**). Омылением (**1**) синтезирована α-гидроксикислота (**5**), которая в дальнейшем превращена в амид (**6**). При нагревании кислота (**5**) подвергалась декарбоксилированию, причем в присутствии кислорода воздуха основным конечным продуктом трансформации кислоты (**5**) является кетон (**7**). Эти исследования легли в основу создания стабильной препаративной формы “флороксана”.



Все новые синтезированные производные "флороксана” переданы для проведения испытаний рострегулирующей активности на различных культурах: рапсе, кукурузе, ячмене и пшенице во ВНИИ фитопатологии.

[1] Тукей Г., Регуляторы роста растений в сельском хозяйстве, пер. с англ., М., 1958.
[2] Пат. РФ № 2369094. Композиция для обработки семян, обладающая рострегулирую-щим действием. Чкаников Н.Д., Свиридов В.Д., Кадыров А.А., Спиридонов Ю.Я.- ИНЭОС РАН, 2009, 2008127558/15.

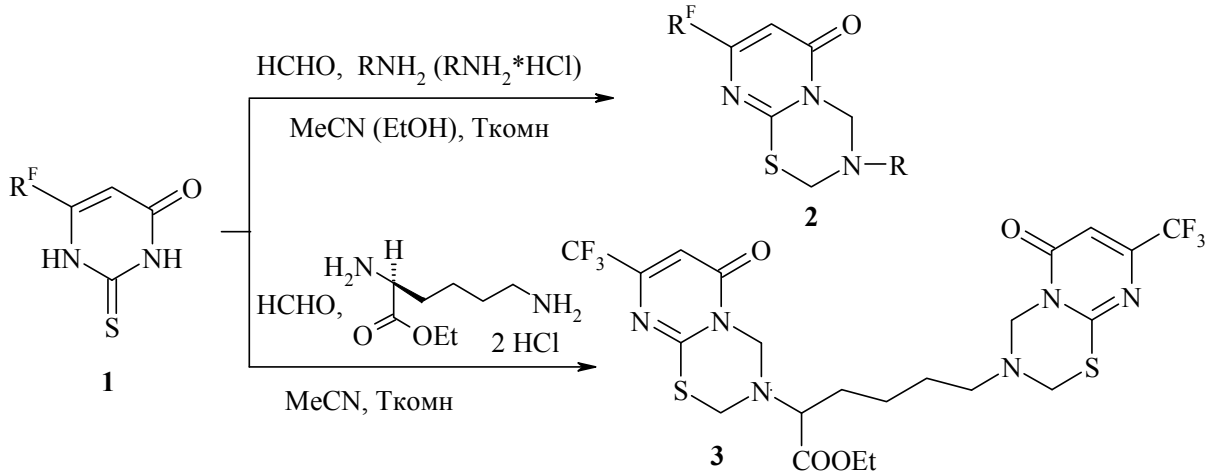
P-14

СИНТЕЗ ПИРИМИДО[2,1-*b*][1,3,5]ТИАДИАЗИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫЙ И АМИНОКИСЛОТНЫЙ ФРАГМЕНТЫ

О. Г. Худина, А. Е. Иванова, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академической, 22/20,
тел./факс: (343)362-34-91, e-mail:ivanova@ios.uran.ru*

Пиримидо[2,1-*b*]тиадиазиновые производные проявляют пестицидную[1] и антибактериальную[2] активность широкого спектра действия. Нами впервые были синтезированны пиримидо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-6-оны 2, сочетающие в своей структуре полифторалкильный заместитель и фрагмент аминокислоты. Продукты 2 были получены трехкомпонентной реакцией «double» Манниха из полифторалкилтиоурацила 1, избытка формалина и аминокислоты. В качестве аминокислотной составляющей были использованы L-валин, β-аланин, γ-аминомасляная кислота, этиловый эфир глицина, метиловый эфир L-аланина и L-фенилаланина. Наиболее подходящими растворителями в реакции «double» Манниха оказались ацетонитрил и в меньшей степени этанол. При использовании в реакции дигидрохлорида этилового эфира L-лизина, содержащего две аминогруппы, происходит образование этил 2,6-*бис*(пиримидо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-6-он-3-ил)гексаноата 3.



$R^F = CF_3, C_4F_9, C_6F_{13}$; R = $-CH_2-COOEt$, $-CH(COOMe)-CH_2-Ph$, $-CH(COOMe)-CH_3$, $-CH(COOH)-CH(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-COOH$, $-(CH_2)_3-COOH$

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект № 12-М-34-2064, 12-П-3-1035) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-837.2012.3).

1.Доценко В.В. *и др. Изв. АН, Сер. хим.*. 2007, 1384-1440.
2.El-Sherief H.A.H. *et al. J. Chem. Heterocycles Chem.*. 2010, **47**, 1294-1302.

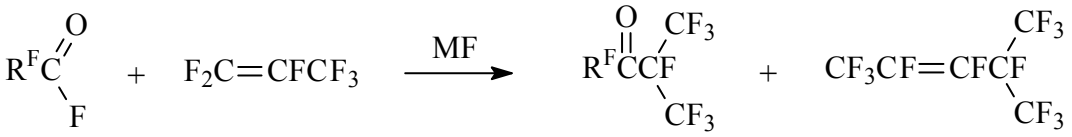
P-15

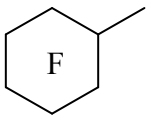
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПЕРФТОРДИАЛКИЛКЕТОНОВ И ЯМР ^{19}F СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

И. М. Феничев[a], В. В. Беренблит[b], Т. А. Биспен[a], Н. В. Лебедев[b], Д. Д. Молдавский[a]

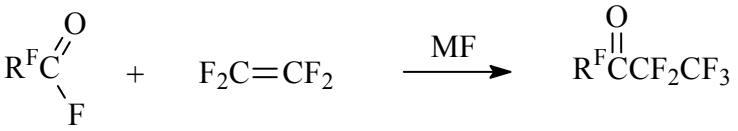
[a]ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», ул. Крыленко, 26А, 193232, Санкт-Петербург
[b]ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», ул. Гапсальская, 1, 198035, Санкт-Петербург
E-mail: vniisk@mail.ru

Взаимодействием перфторацилфторидов различного строения с гексафторпропеном или тетрафторэтиленом получены перфторкетоны с высоким выходом (до 95% мол.) в отсутствии растворителя:

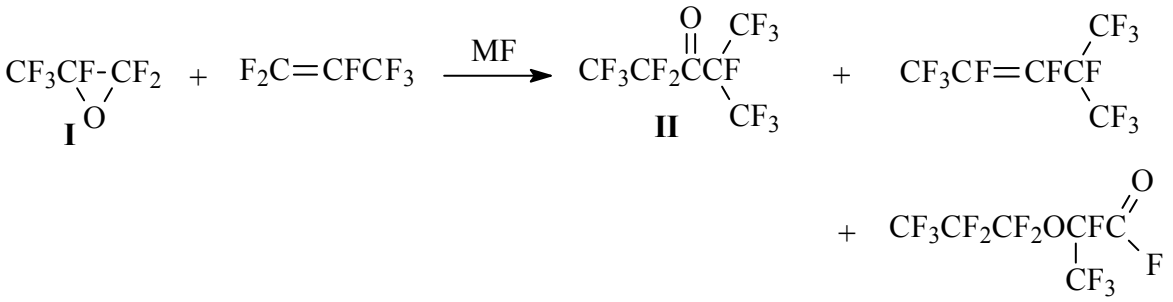


где R^F = CF_3CF_2-, $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)$–, 

При замене гексафторпропена тетрафторэтиленом выходы кетонов не превышают 60 % мол. в этих условиях:



Исследована сравнительная каталитическая активность различных фторидов металлов при взаимодействии гексафторпропенэпоксида (I) с гексафторпропеном в отсутствие растворителя в интервале температур 130 – 180 ^{o}C:



Показано, что перфторэтил-*и*-пропилкетон (II) образуется с выходом до 76 %мол.

Структуры полученных перфторкетонов и их изомерный состав подтверждены спектрами ЯМР ^{19}F.

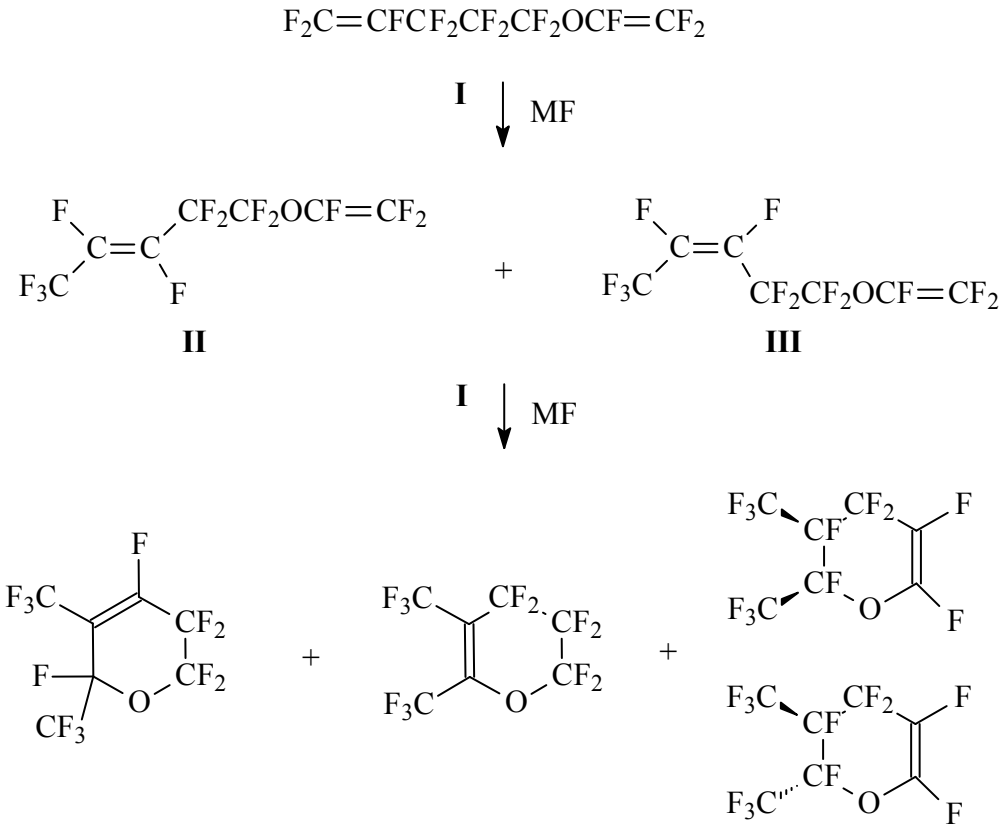
P-16

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПЕРФТОРАЛКИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА С ТЕРМИНАЛЬНОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ

О. В. Баринов, Н. В. Лебедев, В. В. Беренблит, В. С. Плашкин, В. А. Губанов

ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», ул. Гапсальская, д.1, 198035, Санкт-Петербург
E-mail: vniisk@mail.ru

Изомеризацией двойной связи под действием фтораниона в перфтор-3-оксаокта-1,7-диена получены *цис*- и *транс*- изомеры перфтор-3-оксаокта-1,6-диена. В зависимости от активности фтораниона реакция изомеризации сопровождается циклизацией с образованием изомерных перфтор-5,6-диметилдигидропиранов по схеме:



Структуры подтверждены спектрами ЯМР ^{19}F. Обсуждается механизм реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (гос. контракт № 16.523.12.3007).

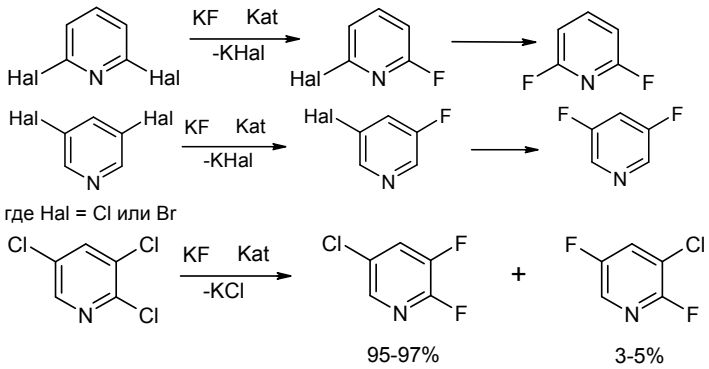
P-17

ОСОБЕННОСТИ ГАЛОИДНОГО ОБМЕНА В СИНТЕЗАХ ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫХ ПИРИДИНОВ.

И. К. Бильдинов, П. В. Подсевалов

ООО «Пермская химическая компания», ул. Воронежская, 56, 614034, Пермь, Россия
E-mail: bildinov@list.ru

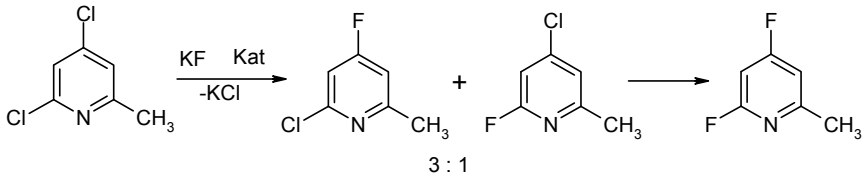
С целью расширения синтетических возможностей фтородегалогенирования в присутствии катализатора межфазного переноса, были изучены закономерности последовательного галоидного обмена в коммерчески доступных хлор- и бромпиридинах:



Замещение протекает при температуре 170-200°С. Выходы фторзамещенных пиридинов приемлемы для промышленного производства (70-90%). Замещение брома в дибромпиридинах, при проведении реакций в растворителях, сопровождается частичным гидродебромированием (до 4-8%).

Попытки полного замещение хлора в 2,3,5,6-тетрахлорпиридине на фтор оказались безуспешными - после введения фтора в положение 2 и 6 происходит отрыв протона в положении 4 и, как следствие, смолообразование.

При проведении работ с 2-метил-4,6-дихлорпиридином было установлено, что 2-метил-4,6-дифторпиридин получается с высоким выходом (90%), но селективно заместить один атом хлора нам не удалось:



Аналогично проходит фторирование 2-(трифторметил)-4,6-дихлорпиридина. Изученные методы могут использоваться в синтезе полупродуктов для биологически-активных соединений и средств защиты растений.

P-18

НОВЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНТАФТОРФЕНОЛА

П. В. Подсевалов, И. К. Бильдинов, А. А. Захаров, М. М. Зиннуров, А. С. Кочанов, И. Н. Швецов

ООО «Пермская химическая компания»,
ул. Воронежская, 56, 614034, Пермь, Россия
E-mail: pvp@permchemical.com

Пентафторфенол (далее ПФФ) является широко используемым реагентом для анализа пептидов и синтеза их синтетических аналогов. Ранее используемые методы его получения были основаны на синтезе различных перфторфенилалкиловых эфиров с последующим их кислотным гидролизом. Общий выход при этом составлял 50-60%. Полученный таким методом ПФФ неизбежно содержал существенное количество полифенолов и водородсодержащих примесей, что значительно затрудняло его очистку и повышало затраты на производство.

Специалистами нашего предприятия разработан и запатентован простой метод получения ПФФ, заключающийся в реакции гексафторбензола с щелочными агентами в условиях межфазного катализа[1]. Процесс быстро протекает при нагревании смеси реагентов до 120-130°C и давлении до 5 атм. и позволяет достигнуть полной конверсии гексафторбензола. В качестве катализатора используются соли тетраамидофосфония или гексаалкилгуанидиния. ПФФ легко выделяется из реакционной массы при обработке ее кислотой. Выход целевого продукта при этом превышает 90%.

Для получения ПФФ, свободного от примесей водородсодержащих ароматических соединений, разработан и запатентован эффективный метод очистки, основанный на галогенировании указанных примесей йодом или бромом в присутствии олеума.[2] Описанный метод позволяет очищать как исходный гексафторбензол, так и сам пентафторфенол до содержания ароматических протонов 0,005%.

Разработанные методы реализованы в промышленном масштабе на производственной площадке ООО «ПХК» и позволяют выпускать до 2,5 т ПФФ в год. На базе этого производства освоен выпуск бис(пентафторфенил)карбоната чистотой более 99% отвечающего всем требованиям фармпрекурсора.

---

[1] Бильдинов И. К. и др. Патент РФ №2343142.
[2] Подсевалов П. В. и др. Патент РФ №2404951.

P-19

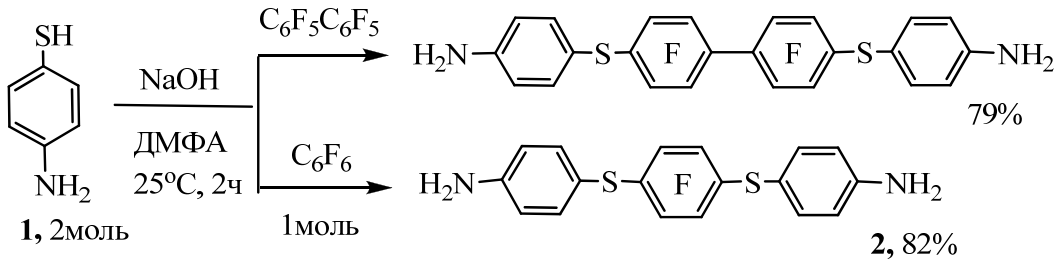
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С *n*-АМИНОТИОФЕНОЛОМ

Е. Ф.Колчина

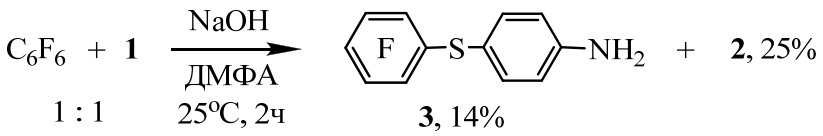
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9,
e-mail: ona@nioch.nsc.ru

Реакция полифторароматических соединений с бинуклеофилами привлекает к себе постоянный интерес исследователей. В данной работе изучено взаимодействие перфторированных дифенила, бензола и некоторых его монопроизводных с *n*-аминотиофенолом (**1**) в ДМФА в присутствии NaOH.

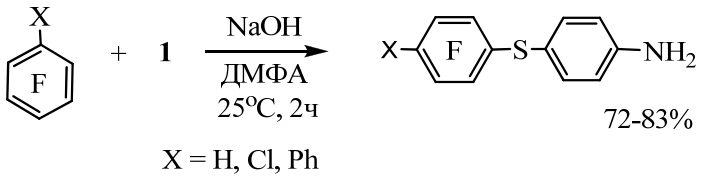
Показано, что реакция декафтордифенила и гексафторбензола с двукратным количеством *n*-аминотиофенола в мягких условиях приводит к образованию *бис*-производных с хорошими выходами:



При использовании эквимолярного соотношения реагентов в тех же условиях из гексафторбензола получена смесь моно- (**3**) и дизамещенного (**2**) продуктов в соотношении ~1: 2 (по спектру ЯМР ^{19}F).



Наличие в полифторированном бензольном кольце одного заместителя, отличного от фтора (H, Cl, Ph), приводит к замещению только одного атома фтора в *пара*-положении к этому заместителю.



Итак, показано, что реакция декафтордифенила и гексафторбензола с *n*-аминотиофенолом в ДМФА в присутствии NaOH протекает при комнатной температуре и приводит к замещению одного или двух атомов фтора на *n*-аминотиофеноксигруппу.

P-20

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ФТОРФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С BF_3

В. И. Холстов, О. Г. Струков, В. Б. Кондратьев, З. В. Власова, В. И. Цехмистер, Е. А. Фокин

Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»),
шоссе Энтузиастов, 23, 111024, Москва, Россия
E-mail: dir@gosniiokht.ru

Полуэмпирическим методом AM1 исследовано взаимодействие трифторида бора с фторфосфорильными и некоторыми другими, в том числе биологически активными, соединениями. Найдено, что все названные соединения образуют с BF_3 довольно прочные (9-20ккал/моль) комплексы с координационной связью **=O…B**, длина которой (1,80-1,95 Å) значительно меньше суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода и бора (~3,1 Å). При этом пространственное строение фосфорной части молекул и плоская структура BF_3 в комплексе практически не изменяются. В то же время межъядерные расстояния в комплексах и исходных молекулах различаются: например, r_{BF} в комплексах на 0,1-0,15 Å короче, чем в BF_3, а $r_{P=O}$ в них значительно длиннее (до 0,2 Å), чем в исходной молекуле.

Обнаружена зависимость между ΔH комплексов и энергией ВЗМО. Найдено также, что существует линейная зависимость (R=0,985) между ΔH комплекса и длиной координационной связи **=O…B**.

Конформационные формы соединений образуют комплексы, отличающиеся как прочностью, так и геометрическими и электронными (зарядами на атомах) параметрами.

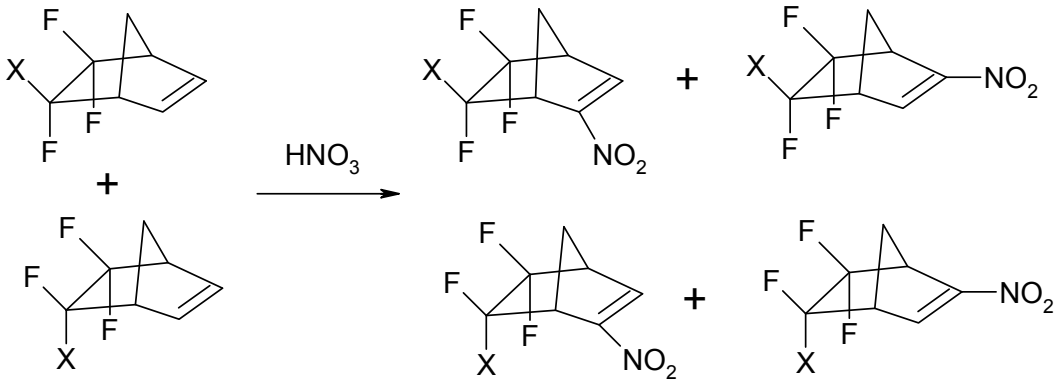
P-21

НИТРОВАНИЕ ПОЛИФТОРБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ЕНОВ

С. С. Хохлов, А. Ф. Елеев, К. Н. Герасимов

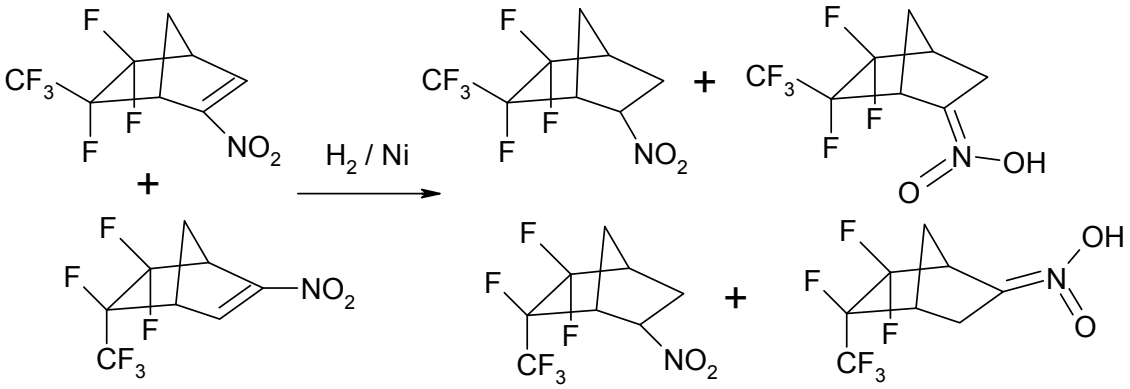
Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный НИИ органической химии и технологии»
шоссе Энтузиастов, 23, Москва, 111024, E-mail: dir@gosniiokht.ru

Нитрование концентрированной HNO_3 полифторбицикло[2.2.1]гепт-2-енов (1-3), представляющих собой двухкомпонентные смеси экзо- и эндо-изомеров, с выходом 75-85% приводит к образованию соответствующих нитробицикло[2.2.1]гепт-2-енов (4-6), каждый из которых представляет собой смесь 4-х изомеров (X = Cl, CN, CF_3).



(1-3) (4-6)

Восстановление нитросоединения (6) водородом на никеле Ренея приводит к образованию смеси соответствующих 5-нитро- и 6-нитро-2,2,3-трифтор-3-трифторметилбицикло[2.2.1]-гептанов (7) и их изо-нитроформ (8)



(6) (7) (8)

Структура и состав синтезированных соединений подтверждены элементным анализом, масс-спектрами, ИК-спектрами и спектрами ЯМР ^{1}H и ^{19}F.

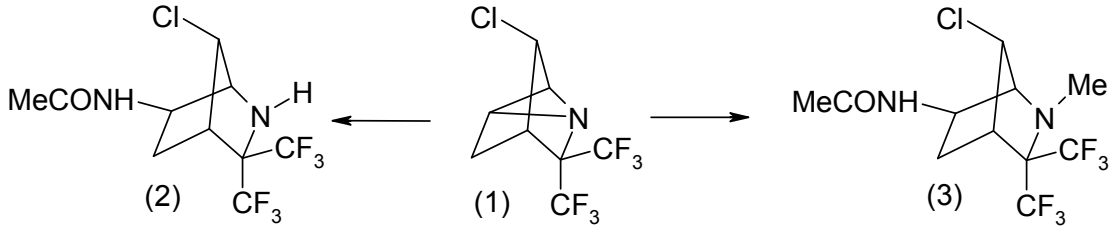
P-22

C,N-ЗАМЕЩЁННЫЕ 3,3-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)-2-АЗАБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАНЫ

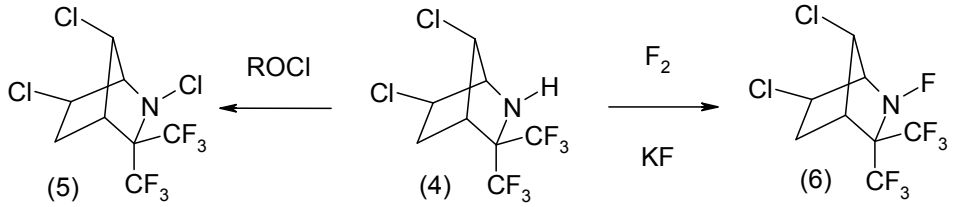
В. И.Холстов, С. С.Хохлов, В. М.Нагаев, В. Б.Кондратьев, А. Ф.Елеев

Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный НИИ органической химии и технологии»
шоссе Энтузиастов, 23, Москва, 111024, E-mail: dir@gosniiokht.ru

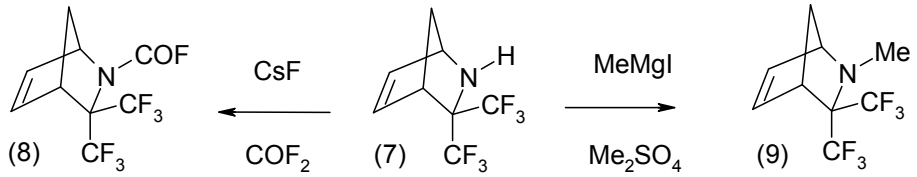
Прекурсоры потенциальных лекарственных препаратов[1] могут быть получены на основе 3-хлор-7,7-бис(трифторметил)-1-азатрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептана (1). В реакциях (1) с ацетонитрилом, инициируемыми серной кислотой или диметилсульфатом, получены соответствуюшие 7-хлор-6-ацетамидосодержащие 3,3-бис(трифторметил)-2-азабицикло-[2.2.1]гептаны (2) и (3):



Синтезы прекурсоров могут быть связаны с замещением атома водорода в 3,3-бис-(трифторметил)-2-азабицикло-[2.2.1]гептане (4) на атом хлора (соединение 5) или фтора (соединение 6), которое осуществляется при использовании, соответственно, алкилгипохлорита или элементного фтора:



Другой вариант замещения атома водорода реализуется через образование соответствующих солей бициклогептена (7) как NH-кислоты в реакции с карбонилдифторидом или диметилсульфатом с образованием соответствующих соединений (8) и (9):



Интересно отметить, что по данным ЯМР ^{19}F, соединение (8) получено в виде смеси двух изомеров в соотношении 11:14, отличаюшихся эндо- и экзо-положением N-фторкарбонильной группировки. Обсуждаются вероятные схемы образования выше приведенных соединений.

[1] *В.М.Нагаев и др., «Хим.-фарм. журнал»,* **3**, 1999, с. 24-27.

P-23

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРФТОРКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Курыкин[a], А. Н. Фирсов[b], А. А. Филиппова[c], А. Л. Козен[b]

[a]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,*
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: mak@ineos.ac.ru
[b]*Пермский филиал ФГУП «РНЦ "Прикладная химия"»*
ул.Воронежская, 41, 614034, Пермь, Россия
[c] *Первый Московский Государственный медицинский университет им.И.М.Сеченова,*
ул.Б.Пироговская, 2, 119435, Москва, Россия

Перфторкарбоновые кислоты являются одним из базовых классов фторорганических соединений. Технология, основанная на электрохимическом фторировании теломерных спиртов, обеспечивает доступность кислот с нечётным числом атомов углерода. Производство перфторированных кислот с чётным числом атомов углерода (капроновой и каприловой) в России отсутствует.

Нами на основе побочного продукта электрохимического фторирования спирта-теломера n-3 – 1-гидроперфторгексана – разработан способ получения перфторкапроновой кислоты.

$$C_6F_{13}H \xrightarrow{(FSO_2O)_2} C_6F_{13}OSO_2F \xrightarrow[-SO_2F_2]{F^-} C_5F_{11}COF \longrightarrow C_5F_{11}COOH$$

Обработка 1-гидроперфторгексана пероксидисульфурилдифторидом позволяет с высоким выходом получить перфторгексилфторсульфат. Взаимодействие последнего с фторидами щелочных металлов даёт фторангидрид перфторкапроновой кислоты.

P-24

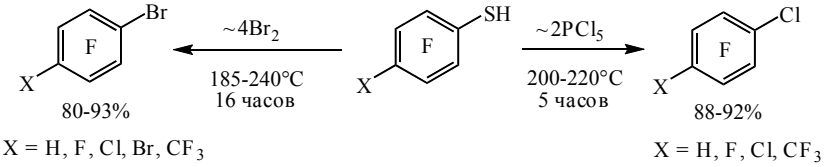
СИНТЕЗ СИНТЕЗ ХЛОР- И БРОМПОЛИФТОРАРЕНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С PCl_5 И Br_2

П. В. Никульшин, А. М. Максимов, В. Е. Платонов

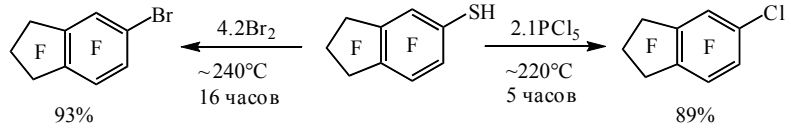
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, просп. академика Лаврентьева, д. 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: npv@nioch.nsc.ru

Ранее нами был разработан метод введения атомов хлора и брома в полифторарены в реакциях полифторарентиолов с Cl_2[1,2] и Br_2[1]. Однако данная реакция протекает при высоких температурах (400-500°C).

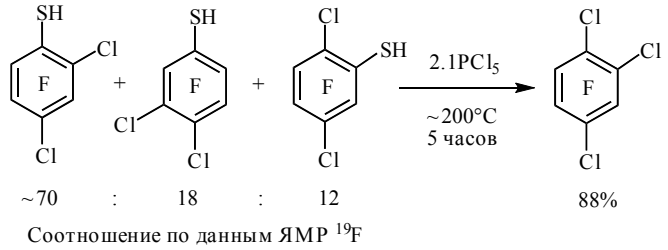
Нами найдена селективная замена тиольной группы в м на атомы хлора и брома, происходящая при более низкой температуре с использованием в качестве хлорирующего и бромирующего реагентов PCl_5 и Br_2. Так, при нагревании пентафторбензолтиола с PCl_5 или Br_2 в ампуле тиольная группа гладко заменяется на атомы хлора или брома. В случае *пара*-замещённых проихводных пентафторбензолтиола реакции протекают также селективно и с хорошими выходами.



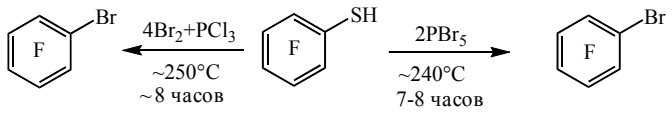
Аналогично происходят реакции и в случае 5-нонафториндантиола.



Нагреванием смеси дихлортрифторбензолтиолов с PCl_5 в ампуле был получен труднодоступный 1,2,4-трифтортрихлорбензол.



В качестве бромирующих реагентов можно использовать [$4Br_2$+PCl_3] и PBr_5.



Обсуждаются пути протекания реакций.

[1]Платонов В.Е. и др. *ЖОрХ*. 2005, **41**(11), 1681-1687.
[2]Никульшин П.В. и др. *ЖПХ*. 2010, **83**(7), 1148-1152.

P-25

СИНТЕЗ ПИРИМИДИНОВЫХ 2'-ДЕЗОКСИ-2'-ФТОР-D-АРАБИНОНУКЛЕОЗИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИВИРУСНЫХ АГЕНТОВ

Т. С. Божок, Г. Г. Сивец, Е. Н. Калиниченко

Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
ул. академика В.Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь
E-mail: tboshok@tut.by

Селективное введение атома фтора в углеводный фрагмент или гетероциклическое основание нуклеозида приводит к изменениям его стереоэлектронных, химических и физических свойств и, как следствие, биологической активности. Исследования в области химии фторнуклеозидов являются актуальным направлением современной биоорганической и медицинской химии компонентов нуклеиновых кислот, представляющим огромный практический потенциал. Настоящая работа посвящена синтезу фтордезоксинуклеозидов 6-замещенного тимина с целью изучения их биологической активности.

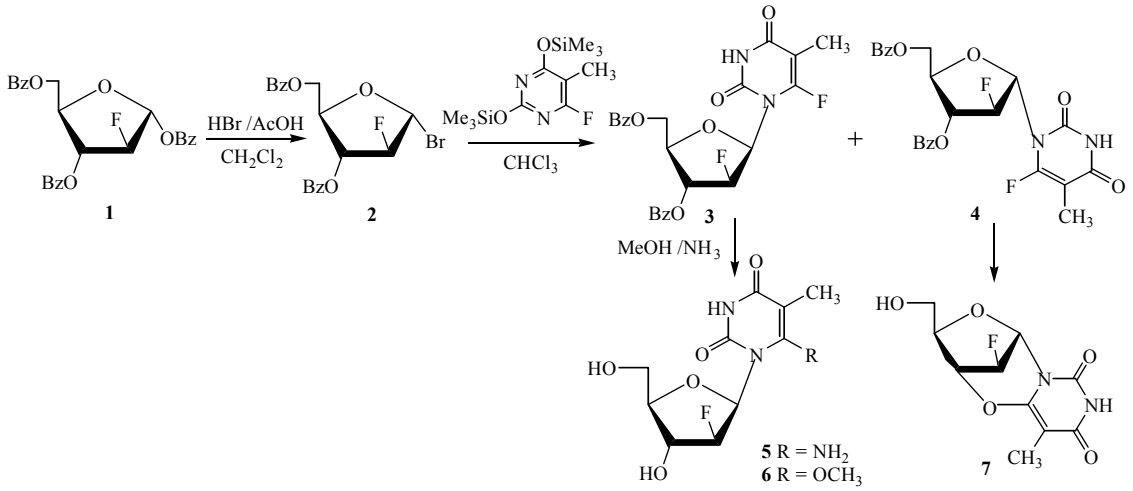


Рис. 1. Синтез фтордезоксинуклеозидов 6-замещенного тимина

Конвергентный синтез пиримидиновых С-2'-β-фтозамещенных нуклеозидов **5-7** был осуществлен с использованием 1-*α*-бромсахара **2**, полученного обработкой перацильного производного 2-дезокси-2-фтор-D-арабинозы **1** HBr/AcOH в хлористом метилене. Конденсация 1-*α*-бромсахара и триметилсилильного производного 6-фтортимина приводила к образованию смеси блокированных N^1-*β*- и N^1-*α*-D-нуклеозидов 6-фтортимина **3** и **4**, которые были выделены после колоночной хроматографии на силикагеле с выходами 29% и 3%, соответственно. Деацилирование нуклеозида **3** аммиаком в метаноле приводило к замещению атома фтора в гетероцикле и образованию 1-(2-дезокси-2-фтор-*β*-D-абинофуранозил)-6-аминотимина (**5**) и 1-(2-дезокси-2-фтор-*β*-D-арабинофуранозил)-6-метокситимина (**6**) с выходами 68% и 13%, соответственно. Следует также отметить факт образования O^3,6- ангидронуклеозида **7** в результате внутримолекулярного замещения атома фтора при деблокировании дибензоильного производного α-нуклеозида 6-фтортимина **4** водной щелочью.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Беларуси (задание № 2.19).

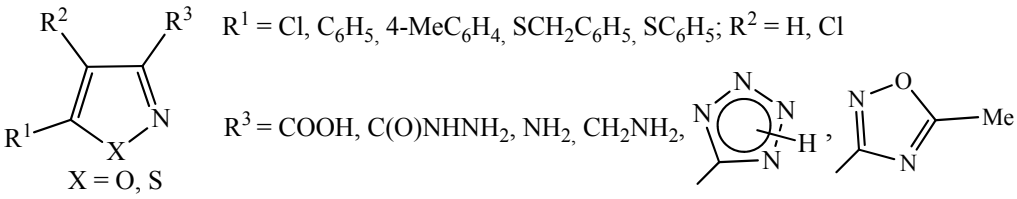
P-26

1,2-АЗОЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БИФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

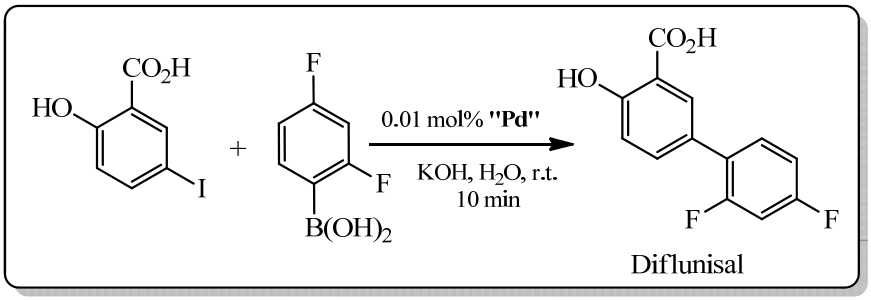
А. В. Клецков[a], Н. А. Бумагин[b], В. И. Поткин[a], С. К. Петкевич[a], Н. Е. Голанцов[b], Н. А. Ливанцов[b]

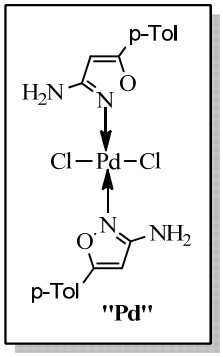
[a] Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь; E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by
[b]Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия; E-mail: bna51@mail.ru

Катализируемые комплексами палладия реакции кросс-сочетания широко используются в синтезе различных полезных продуктов, в том числе, фторсодержащих соединений. Нами разработаны методы получения комплексов палладия (II) с 1,2-азольными лигандами - функционально замещенными изотиазолами и изоксазолами:



Полученные комплексы оказались настолько активными катализаторами, что позволили проводить реакции Сузуки в воде с высокими выходами за очень короткий промежуток времени при использовании 0.1-0.0001 мол% Pd не только в условиях гомогенного, но и гетерогенного катализа. При гетерогенном катализе эффективность катализаторов практически не меняется при 7-10 рециклах, при этом количество остаточного палладия в целевых продуктах не превышает 0.5 - 2.5 м.д. На новых катализаторах осуществлен синтез серии фторсодержащих бифенилкарбоновых кислот, в том числе, 2',4'-дифтор-4-гидрокси-[1,1'-бифенил]-3-карбоновой кислоты – субстанции нестероидного противовоспалительного препарата Дифлунизал с болеутоляющим и жаропонижающим свойствами. Так, реакция 5-иодсалициловой кислоты с 2,4-дифторфенилборной кислотой при катализе 0.01 мол% *транс*-дихлорбис[5-(*n*-толил)изоксазол-к*N*-3-амин]палладием (II) завершается при комнатной температуре за 10 мин и приводит к 5-(2,4-дифторфенил)-2-гидроксибензойной кислоте с выходом 98%. При 100 °C процесс эффективно протекает в присутствии 0.0001 мол% катализатора и заканчивается быстрее, чем за 5 мин.





Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-08-90025-Бел_а и БРФФИ, грант Х12Р-024.

P-27

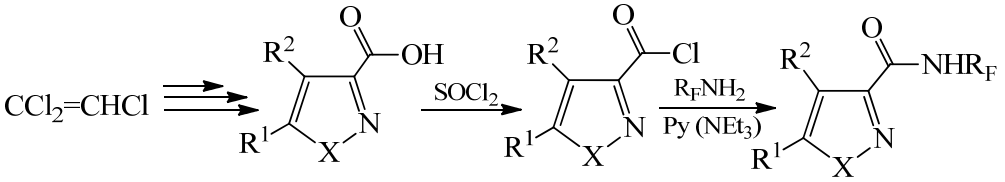
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АМИДЫ 4,5-ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛ- И 5-(*n*-ТОЛИЛ)ИЗОКСАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИНЕРГИСТЫ ИНСЕКТИЦИДОВ

В. И. Поткин[a], А. В. Клецков[a], Е. А. Дикусар[a], С. К. Петкевич[a], В. Л. Дон[b], Г. Г. Левковская[c], А. Я. Никитин[d], Р. М. Золотарь[e], О. П. Чепик[e],

[a]Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь; E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by
[б]Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия;
[c]Иркутский Институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия;
[d]Иркутский научно-исследовательский противочумный институт
Роспотребнадзора, ул. Трилиссера, 78, 664047,Иркутск, Россия;
[e] Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
ул. акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Беларусь

Доля фторсодержащих пестицидов в общем объеме химических средств защиты растений постоянно растет, что связано с высокой эффективностью их действия. В этой связи представляет интерес синтез фторзамещенных 1,2-азолов ряда изотиазола и изоксазола, поскольку производные этих соединений активно используются в качестве биоактивных продуктов различного спектра действия. Особое значение имеет способность некоторых изотиазолов усиливать действие пестицидов, что позволяет снизить нормы их расхода и преодолеть резистентность насекомых-вредителей.

Нами синтезирован ряд фторсодержащих амидов доступной 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и ее гетероаналога - 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоновой кислоты, получаемых путем последовательных превращений димера промышленного трихлорэтилена. Синтез амидов осуществляли взаимодействием соответствующих фторированных аминов и амидов с хлорангидридами изотиазол- и изоксазол-3-карбоновых кислот в присутствии пиридина или триэтиламина.



$X = O, R^1 = 4\text{-}MeC_6H_4, R^2 = H; X = S, R^1 = R^2 = Cl;$

$R_F = C_3F_7CH_2, C_6F_{13}CH_2, C_8F_{17}CH_2, CF_3CH(OH)CH_2, CF_3C(O)$

Ранее нами было установлено, что анилид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты, а также ее 4-фторфенилфениловый эфир при добавке в количестве 3-10% в несколько раз увеличивают действие пиретроидного инсектицида циперметрина в отношении личинок и имаго колорадского жука. Синтезированные нами новые фторсодержащие амиды исследованы в бинарных смесях с инсектицидами пиретроидного, неоникотиноидного и других рядов в отношении колорадского жука, а также блох и иксодовых клещей – переносчиков опасных инфекций.

Авторы выражают благодарность ЗАО НПО «ПиМ-Инвест» за предоставленные фторсодержащие амины.
Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Х12СО-012) и СО РАН (грант СО РАН № 21).

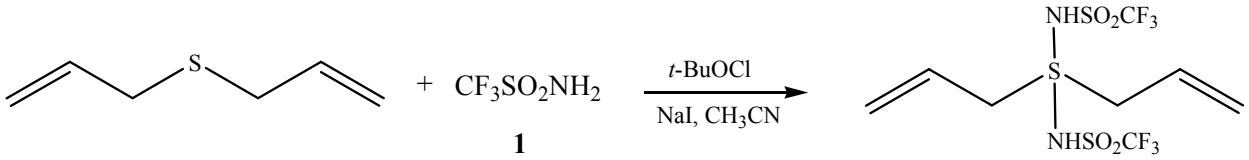
P-28

РЕАКЦИИ СУЛЬФОАМИНИРОВАНИЯ ДИАЛЛИЛСУЛЬФИДА, ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДОМ

М. Ю. Москалик, В. В. Астахова

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1;
e-mail: moskalik@irioch.irk.ru

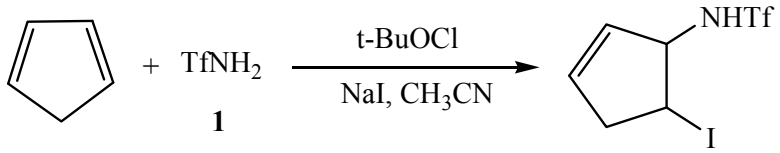
Взаимодействие трифторметансульфонамида с диаллилсульфидом в окислительных условиях, в отличие от аналогичных реакций с алкенами и диенами, неожиданно протекает не по пути присоединения по двойным связям, а с образованием дитрифламидного λ^4-сульфана:



2

Взаимодействие по атому серы согласуется с результатами B3LYP/6-311G** расчета, согласно которому ВЗМО молекулы диаллилсульфида локализована в основном на атоме серы. В литературе описаны лишь спироциклические λ^4-сульфаны, полученные из бис(N-метилкарбамоил)-замещенных диарилсульфидов[1].

Циклопентадиен в реакции с трифторометансульфонамидом дает единственный продукт присоединения **3**, строение которого доказано РСА:



3

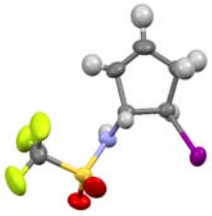
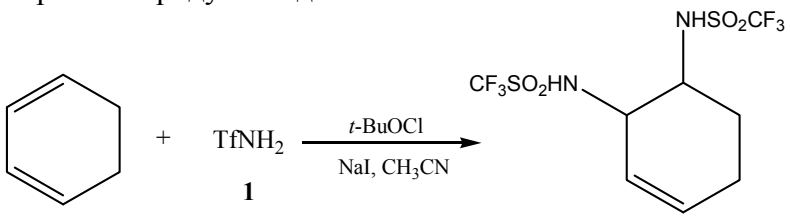


Рис. 1 РСА **3**

Взаимодействие трифторметансульфонамида **1** с циклогексадиеном-1,3 протекает по пути сульфоаминирования лишь по одной двойной связи диена. Строение продукта **4** доказано РСА:



4

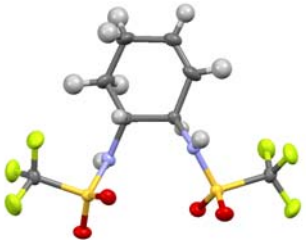


Рис. 2 РСА **4**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00110).

P-29

N-МЕТИЛ-N-(2-ФЕНИЛЭТЕНИЛ)ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИД В РЕАКЦИЯХ БРОМИРОВАНИЯ-ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ

И. В. Ушакова, Б. А. Шаинян

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
E-mail: lunav@irioch.irk.ru

Ранее нами был получен N-метил-N-[(*E*)-2-фенилэтенил]трифторметансульфонамид (I) – первый представитель ряда N-алкенилзамещенных производных трифламида [1]. Соединение (I) не реагирует со спиртами и аминами даже при длительном кипячении, однако гладко бромируется с образованием аддукта (II). Последний легко дегидрогалогенируется спиртовой щелочью до бромвинильного производного (III) по схеме:

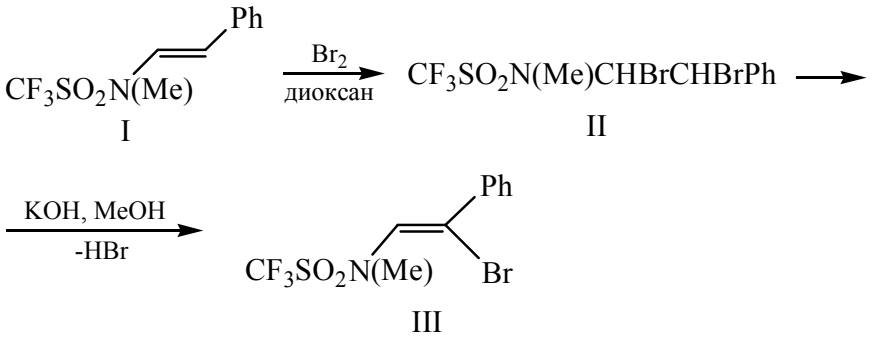


Рис. 1. Реакции бромирования-дегидробромирования соединения (I)

Соединение (III), аналогично (I), легко бромируется с образованием аддукта (IV), а под действием спиртовой щелочи дегидробромируется до ацетиленового производного (V), образование которого подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

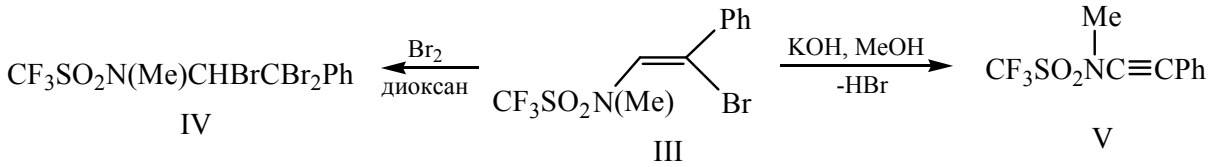


Рис. 2. Реакции бромирования-дегидробромирования соединения (III)

При очень длительном выдерживании с избытком триэтиламина дибромид (II) неожиданно претерпевает дебромирование с образованием исходного субстрата (I).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00110).)

---

1. Б.А. Шаинян, И.В. Ушакова *ЖОрХ*., 2012, **48**, 145.

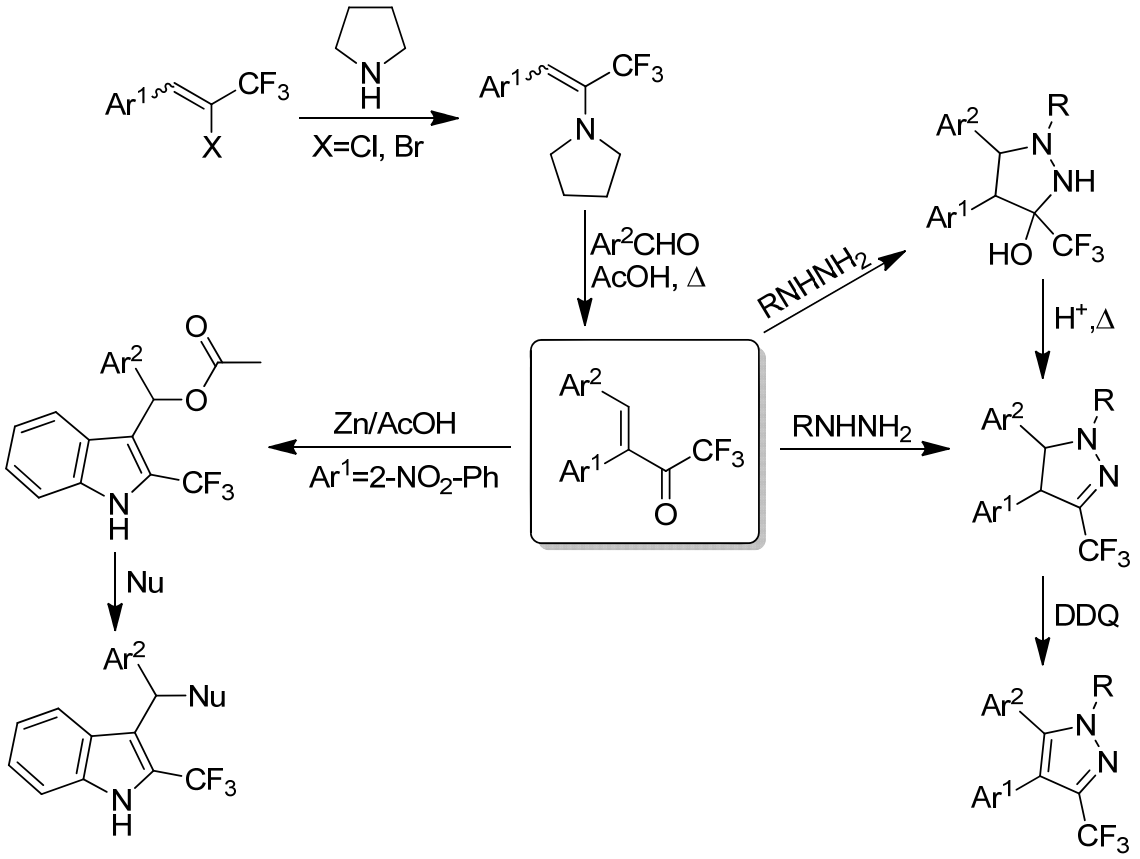
P-30

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ α,β-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ-ТРИФТОРМЕТИЛКЕТОНОВ

В. В. Панюшкин[а], В. М. Музалевский[а], А. В. Шастин[б], Е. С. Баленкова[а], В. Г. Ненайденко[а]

[а] Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 9328846, E-mail:panyushkinv@gmail.com
[б] Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка Московской области

Фторсодержащие соединения являются объектом интенсивных исследований благодаря их высокой биологической активности. На основе открытой нами ранее реакции каталитического олефинирования мы разработали метод синтеза α,β-непредельных-трифторметилкетонов конденсацией через енамины. Такие кетоны являются уникальными соединениями, выгодно сочетающими в себе доступность с высокой реакционной способностью, что открывает широкие возможности для введения трифторметильной группы в различные классы ациклических, карбоциклических и гетероциклических соединений. В данной работе нами было изучено получение пиразолидинолов, дигидропиразолов и пиразолов при взаимодействии гидразинов с α,β-непредельными-трифторметилкетонами, а также их восстановительная гетероциклизация в индолы.



P-31

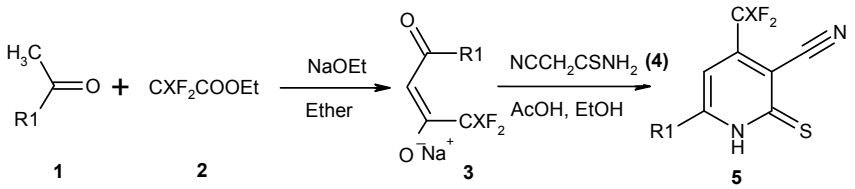
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АСИММЕТРИЧНЫХ КЕТОНОВ В РЕГИОСПЕЦИФИЧНОМ СИНТЕЗЕ CF_3- , CHF_2-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ, ТИЕНОПИРИДИНОВ, ДИПИРИДОТИОФЕНОВ И ДРУГИХ ПОЛИАННЕЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А. Е. Федоров, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов, П. А. Беляков

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

Ранее были разработаны методы синтеза CF_3- и CHF_2-замещенных пиридин-2(1*H*)-тионов на основе ацетофенонов и симметричных кетонов[1]. Такого типа соединения были использованы нами в домино-реакциях для получения аннелированных гетероциклов [2].

В настоящем исследовании установлено, что реакция метилкетонов 1 с этиловым эфиром трифтор- или дифторуксусной кислоты 2 в присутствии этилата натрия протекает исключительно по метильной группе, с образованием натриевых солей трифтор- и дифтор-1,3-дикетонов 3 соответственно. Региоспецифичность этих реакций является следствием доминирования стерического фактора над электронным. Особенно это наглядно проявляется в реакциях трифтор(дифтор)ацилирования бензилметилкетонов. Реакция солей 3 с циантиоацетамидом 4 приводит к 6-замещенным 4-CF_3- и 4-CHF_2-3-цианопиридин-2-(1*H*)-тионам 5.



R1 = cyclopropyl, *i*-Pr, *i*-Bu, $PhCH_2$, 3,4-$(OMe)_2$-C_6H_3-CH_2. X= H, F.

Схема. 1. Синтез 6-замещенных 4-CF_3- и 4-CHF_2-3-цианопиридин-2-(1*H*)-тионов

Полученные пиридины **5** были использованы в кросс-сочетании реакций «домино» (тип реакция S_N2 → реакция Торпа-Циглера → реакция Торпа-Гуареши) и (тип реакция Кнёвенагеля→реакция Михаэля→реакция *гетеро*-Торп-Циглера) для получения структур, содержащих 2, 3 и 4 конденсированных цикла.

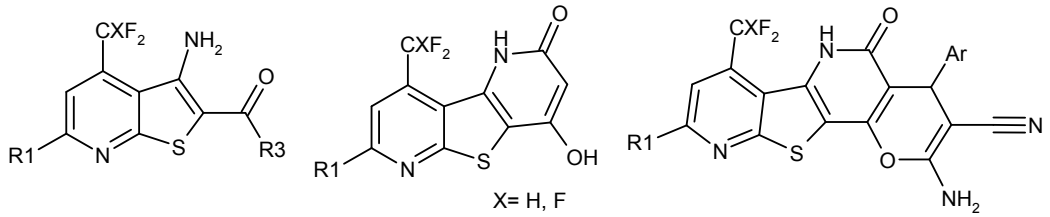


Рис. 1. Примеры полученных гетероциклических систем

Строение полученных соединений подтверждено различными методами физико-химического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00429а).

[1] Rodinovskaya L. A., *et. al. Comb.Chem.* **2008**, 313.
[2] Rodinovskaya L. A., *et. al. Synthesis,* **2006**, 2357.

P-32

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ФТОРПИРИДИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $KF_{*}2H_2O$

А. Е. Федоров, А. М. Шестопалов, Л. А. Родиновская, П. А. Беляков

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

Фторированные гетероциклы являются важным классом органических соединений, обладающих различными видами биологической активности.[1] В первую очередь это связано с присутствием в молекуле атома фтора, что обуславливает высокую биологическую активность за счет повышенной способности фторсодержащих препаратов проникать через мембрану клеток. Некоторые ^{18}F-замещенные гетероциклы используются в локальной радиотерапии рака[1,2] и позитронной томографии.[2c] Они часто используются в качестве исходных реагентов в синтезе биологически активных соединений, включая некоторые новые противораковые препараты.[1]

Большинство известных методов фторирования требуют применения сухих источников аниона фтора и проведении реакции в тщательно обезвоженных растворителях. Нами разработан уникальный метод синтеза фторированных 3-цианопиридинов с использованием природного минерала, $KF*2H_2O$ и обычных (влажных) растворителей. Реакция S_N2 протекает в условиях микроволнового облучения, которое вызывает десольватацию молекулы KF и существенно увеличивает активность реагента.

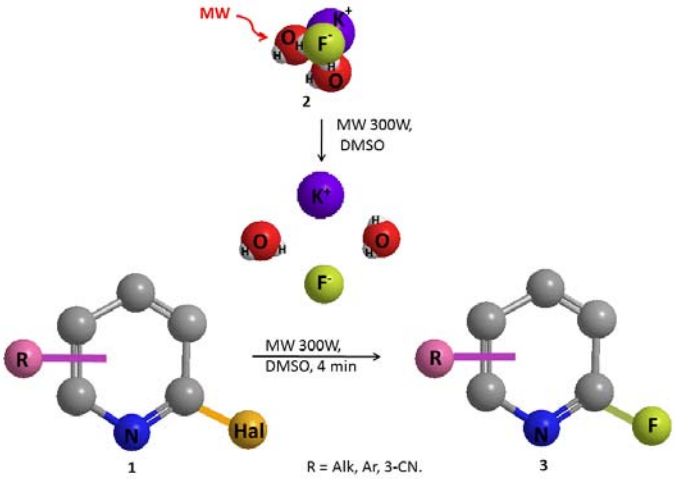


Рис. 1 Реакция 2- галогенпиридинов с $KF*2H_2O$ под действием микроволнового излучения

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00429а).

[1](a) Fluorinated Heterocycles, Edited by Gakh A. A., Kirk K. L., ACS Symposium Series 1003; Oxford University Press/American Chemical Society: Washington, DC, 2009, 384 p.; (b) Fluorinated Heterocyclic Compounds: Synthesis, Chemistry, and Applications, Edited by Petrov V. A., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, 516 p.

[2](a) L. Dolci, *et. al. J. labelled Compd. Radiopharm.* 1999 **42** 975; (b) Zhang Y., *et. al. J. labelled Compd. Radiopharm.* 2004 **47,** 947**;** (c) Pichika R., *et. al. Nucl. Med. Biol.* 2006**, 33**, 295.

P-33

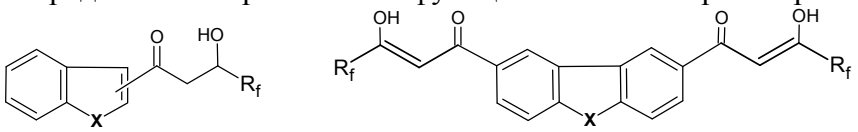
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ НАНОДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ β-ДИКЕТОНОВ

Т. С. Кострюкова[а,б], **Н. П. Ивановская**,[б] **Д. В. Парамонов**[б], **Н. С. Осин**[б], **Н. В. Васильев**[а,б]

[а]ГОУ ВПО Московский государственный областной университет, Москва, ул. Радио, 10а; [б]ФГУП "Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения", Москва, Волоколамское ш., 75, к.1.

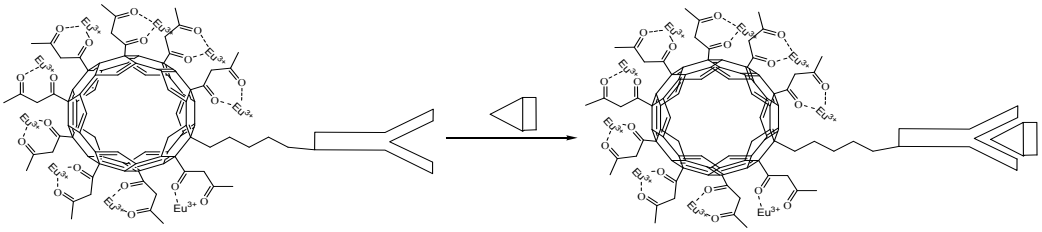
E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

В докладе обсуждаются реализованные направления разработки реагентов для медико-биологического анализа заболеваний на основе люминесцирующих микро- и наночастиц конструированных путем введения фторированных β-дикетонов и их комплексов с Eu^{3+}. Формирование флуоресцирующих наночастиц чрезвычайно увеличивает чувствительность методик иммунофлуоресцентного анализа возбудителей различных заболеваний, гормональных отклонений, генетических патологий и позволяет конструировать биочипы с уровнями чувствительности 10^{-19} - 10^{-21} моль/л. Достижение таких уровней чувствительности напрямую зависит от решения проблемы конструирования частиц, содержащих гетероароматические фторированные β-дикетоны и их комплексы с Eu^{3+}. В работе исследованы методы ковалентного введения фрагментов фторированных β-дикетонов гетероароматического типа, а также сорбционное введение соединений этого ряда в полимерные и полифункциональные матриксы различных типов.



X: O, S, NH, NR R_f: $(CF_2)_nY$, Y: H, F, Cl, COOAlk, OR n: 1-6

Обнаружено, что люминесценция практически всех нанодисперсий, полученных методами ковалентного связывания существенно падает с течением времени и такие наночастицы могут быть применены только в методиках прямого связывания (матриксы: поливиниловый спирт, декстран, пентаэритрит, β-циклодекстрин, каликс[8]арен, полилизин). Сорбционное допирование наночастиц на основе сшитых полистирол-дивинилбензольных частиц, а также на основе поливинилкарбазола имеет хорошие перспективы. Образующиеся дисперсии состоят из достаточно однородных частиц среднего размера 40±5 нм и 25±4 нм, соответственно. Частицы обладают высокими значениями интенсивности люминесценции и достаточной устойчивостью при хранении. Фторированные β-дикарбонильные фрагменты, содержащиеся в частицах обеспечивают координацию и сенсибилизацию люминесцирующих ионов Eu^{3+} на уровне, достаточном для создания на их основе биочип-технологий.



P-34

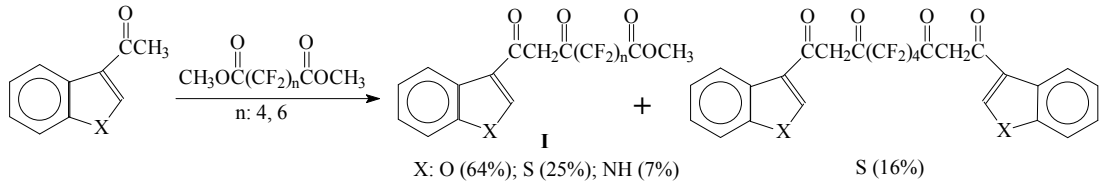
РЕАКЦИИ КЛЯЙЗЕНА ЭФИРОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Т. С. Кострюкова[а,б], Г. В. Затонский[б], Н. В. Васильев[а,б]

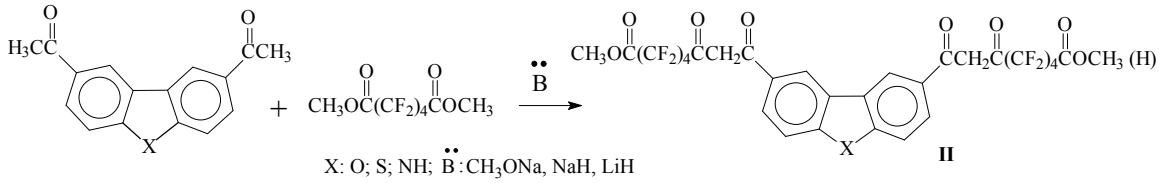
*[а]ГОУ ВПО Московский государственный областной университет,
Москва, ул. Радио, 10а;*
[б]ФГУП "Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения", Москва, Волоколамское ш., 75, к.1.
E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

Расширенное изучение конденсации по Кляйзену метиловых эфиров перфторированных дикарбоновых кислот с ацетилгетероциклическими соединениями в присутствии алкоголятов и гидридов (Na, Li) осуществлялось с целью получения дикетоэфиров **I** и тетракетодифиров **II** бензо- и дибензогетероциклических соединений. Препаративный синтез соединений этих рядов вызван необходимостью разработки эффективных люминесцирующих реагентов для создания биочипов для иммунофлуоресцентного анализа.

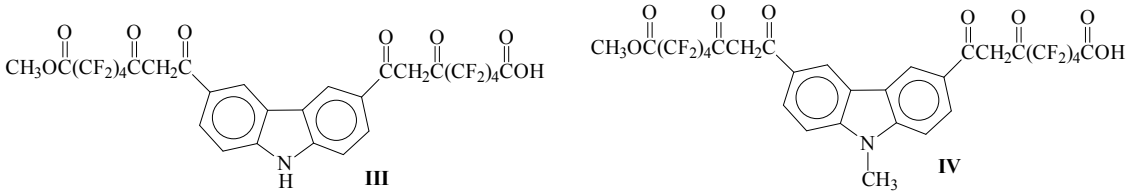
Реакции ацетилбензогетероциклических соединений хорошо осуществляются в присутствии LiH, при этом не реализуется повторное ацилирование, которое более характерно для бензотиофена в присутствии NaH. Реакции в ряду индола затруднены.



Взаимодействие диацетилдибензогетероциклических соединений лучше всего реализуется также на примере фуранового производного в присутствии LiH. Синтез тетракетодиэфира на основе дибензотиофена возможно осуществлять только в присутствии NaH. Наиболее сложно осуществляется ацилирование диацетилкарбазола.



Наиболее однозначно получение тетракетодиэфира **II** (NH) осуществляется в присутствии LiH, однако при этом происходит частичное "снятие" эфирной группы с образованием **III.** В присутствии NaH, кроме этого, может наблюдаться внутримолекулярное алкилирование азота карбазольного цикла с образованием **IV**, что подтверждено в экспериментах двойного резонанса ЯМР $^{1}H - ^{13}C$



В целом, дикетоэфиры I и тетракетодиэфиры II получены с удовлетворительной чистотой и выходами, позволяющими использовать их в последующих реакциях конъюгации с белком и для введения во флуоресцирующие наночастицы.

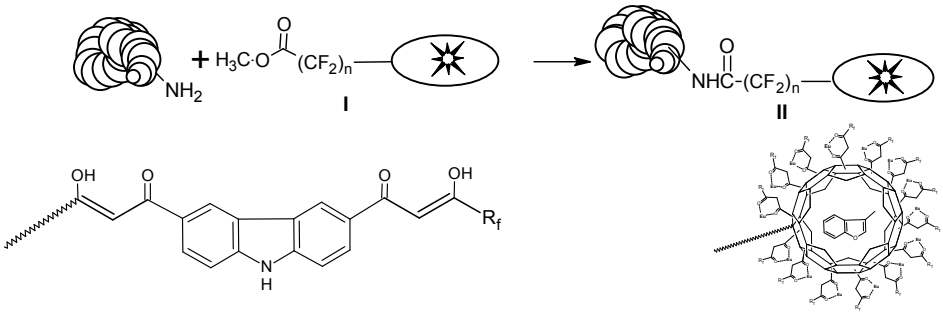
P-35

КОНЪЮГАТЫ ФТОРИРОВАННЫХ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ БЕНЗОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Т. С. Кострюкова[а,б], **Н. П. Ивановская**[б], **В. Г. Смирнова**[б], **Н. С. Осин**[б], **Н. В. Васильев**[а,б]

[а]ГОУ ВПО Московский государственный областной университет, Москва, ул. Радио, 10а;
[б]ФГУП "Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения", Москва, Волоколамское ш., 75, к.1.
E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

Комплексы европия (3+) с фторированными β-дикарбонильными бензогетероциклическими соединениями являются метками с длительным временем жизни люминесценции, позволяющими существенно повысить чувствительность иммунофлуоресцентного анализа, и его экспрессность. Именно к таким меткам относятся разработанные в последнее время реагенты – фторированные β-дикарбонильные бензогетероциклические соединения и наночастицы на их основе **I**, содержащие метоксикарбонильные группы, отделенные от хромофорной и лигандной частей молекул дифторметиленовыми ножками – спейсерами $(CF_2)_n$. В связи с повышенной электрофильностью эфиров фторированных кислот оказалось возможным использовать полученные соединения и наночастицы на их основе для конъюгирования с белковыми молекулами. При pH 7 и более несвязанные аминогруппы белков, вступают во взаимодействие с маркирующими реагентами образуя конъюгаты **II**.



Iа **Iв**

Получены конъюгаты стрептавидина и иммуноглобулина с полифторированным карбазольным комплексом Eu **Iа**. Конъюгаты применены для маркирования биоспецифичных взаимодействий на реальных объектах, в частности, такое аналитическое определение проведено на примере стрептавидинового конъюгата в методике иммунологического анализа холерного токсина.

Прямой вариант иммуноанализа апробирован в системе IgG-антиIgG, маркированного наночастицами, содержащими европейный комплекс фторированного бензофуранового производного **Iв**. Люминесцентный сигнал полученного иммунокомплекса надежно регистрируется при определении в концентрации $2x10^{-13}$ г/мкл. Таким образом, при проведении маркирования белковых молекул получены новые реагенты для иммунофлуоресцентного анализа биоспецифических взаимодействий, содержащие фторсодержащие β-дикарбонильные бензогетероциклические соединения.

P-36

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОНО- И ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПЕРОКСИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В. В. Чапуркин, Ю. С. Должиков, С. В. Чапуркин, С. И. Украинская

Волгоградский государственный технический университет,
400131, *Волгоград, проспект Ленина, 28*
E-mail: chapurkin@vstu.ru

Исследованы свойства фторсодержащих моно- и поликарбонильных соединений, что позволило нам на протяжении последних 30 лет разработать не только новые способы их получения, но и совершенствовать и модифицировать известные [1-3]. Проведены систематические исследования реакционной способности карбонильной группы во фторсодержащих алкил-, циклоалкил-, арилальдегидах и кетонах, а также ди- и поликетонах, в синтезах различных структур пероксидных соединений [4].

К наиболее значимым результатам можно отнести:

1. Синтезированы новые фторсодержащие ди- и поликетоны, при этом показаны особенности протекания реакций [2].
2. Впервые изучена реакционная способность вышеуказанных фторкарбонильных соединений в реакциях с пероксидом водорода и гидропероксидами, при этом установлено влияние атомов фтора и фторалкильных заместителей на реакционную способность карбонильной группы в синтезе фторпероксидов [4] .
3. Впервые исследовано применение лазерного излучения для создания фторполимерных покрытий с использованием фторсодержащих пероксидов, при этом установлено, что процесс формирования структуры полимера отличается от традиционного термического, а также УФ и радиационного воздействия [5-8]. Обнаружено проявление синергизма при образовании фторполимеров под воздействием лазера, что приводит к получению полимеров с улучшенным комплексом свойств.

---

[1] Чапуркин В.В. и соавторы. ЖОрХ.2002.38(9), 1427.
[2] Чапуркин В.В. и соавторы. ЖОХ. 2005. 95(7), 1199-1201.
[3] Чапуркин В.В. и соавторы. ЖОХ. 2011. 81(3), 520-521.

[4] Чапуркин В.В. ЖОрХ. 1996. 32(1), 44-49.
[5] Чапуркин В.В. и соавторы. ВМС. Серия А и серия Б. 2003. 45, 253-257.
[6] Должиков Ю.С., Чапуркин В.В. Воздействие инфракрасного лазерного поля на многоатомные молекулы. Волгоград. ВолгГТУ, 2010, 120с.
[7] Чапуркин В.В. и соавторы. Известия вузов. Физика. 2010. №12, 9-12.
[8] Чапуркин В.В. и соавторы. Известия вузов. Физика. 2011, №10, 21-25.

P-37

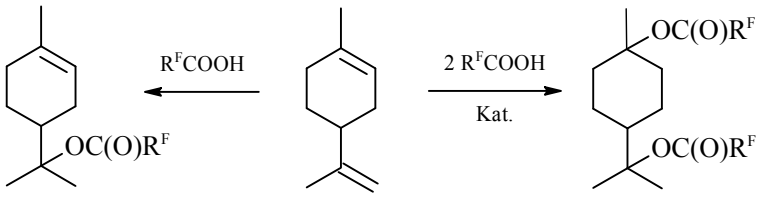
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К СВЯЗИ C=C ТЕРПЕНОВ

Ю. Г. Тришин, М. В. Шафеева, А. И. Медведева

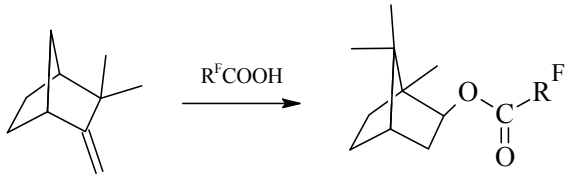
Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных,4; E-mail: trish@YT4470.spb.edu

В результате систематического исследования реакций присоединения перфторкарбоновых кислот к связи C=C терпенов разработаны препаративные методы синтеза ряда терпенилперфторацилатов.

Установлено, что перфторалканкарбоновые кислоты в мягких условиях присоединяются к экзоциклическим связям C=C лимонена и камфена по правилу Марковникова с селективным образованием α-терпинил- и изоборнилперфторацилатов соответственно. Присоединение перфторалканкарбоновых кислот к эндоциклической связи C=C лимонена и циклогексена (модельного соединения циклогексаноидных терпенов) требует присутствия H_2SO_4. В этих условиях взаимодействием лимонена с двумя молями перфторалканкарбоновых кислот впервые получены бисперфторацилаты терпина. Эффективным катализатором присоединения трифторуксусной кислоты к обеим связям C=C лимонена является димер трифторацетата молибдена (II). Для получения изоборнилперфтор- и 2,3,4,5-тетрафторбензоатов путем присоединения перфтор- и 2,3,4,5-тетрафторбензойных кислот к камфену требуются более жесткие условия по сравнению с перфторалканкарбоновыми кислотами (катализатор – H_2SO_4, 60-80°C).



$R^F = CF_3$, CF_3CF_2, $CF_3CF_2CF_2$, $CF_3(CF_2)_7$



$R^F = CF_3$, CF_3CF_2, $CF_3(CF_2)_7$, C_6F_6, C_6F_5H

α-Пинен, α- и γ-терпинены взаимодействуют с трифторуксусной кислотой, как правило, с образованием сложных смесей углеводородов и эфиров, являющихся продуктами изомеризации и диспропоционирования первоначально возникающих карбениевых ионов.

По данным компьютерного прогноза синтезированные терпенилперфторацилаты представляют собой потенциальные физиологически активные вещества с различными, в том числе антиканцерогенными, свойствами.

P-38

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИНА

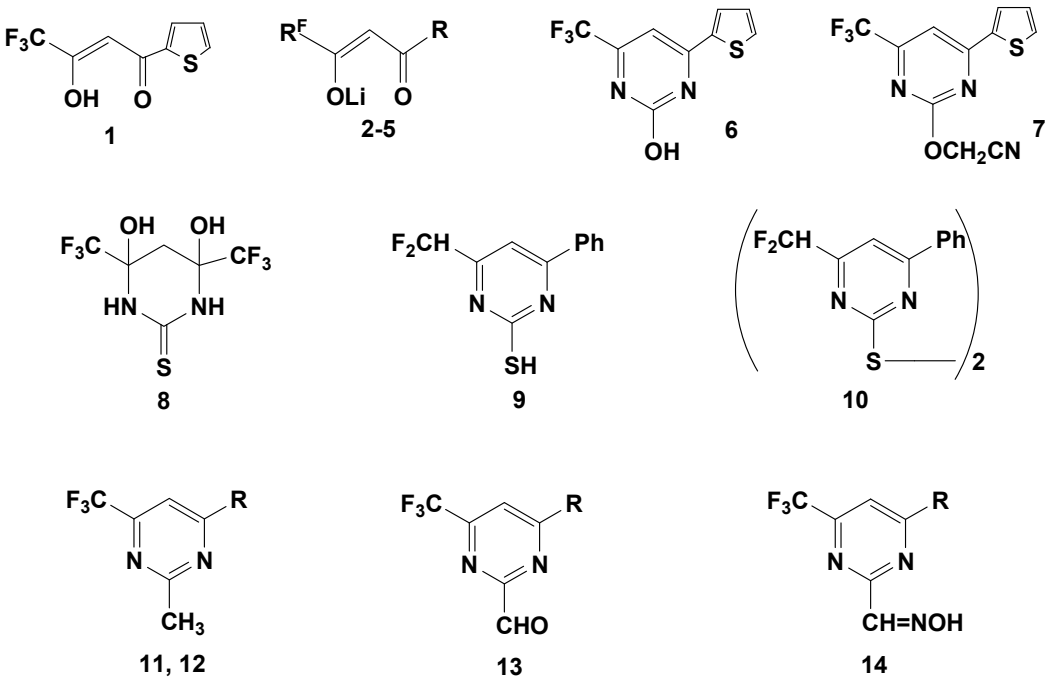
Д. Л. Чижов, Н. С. Болтачева, Д. С. Ячевский, В. И. Филякова, В. Н. Чарушин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, Академическая, 20, 620990, Екатеринбург, Россия
E-mail: vif@ios.uran.ru

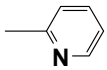
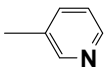
На основе фторалкилсодержащих 1,3-дикетона 1 и литиевых енолятов 2 - 5 получены новые производные пиримидина 6 - 14.

Теноилтрифторацетон 1 при взаимодействии с мочевиной образует пиримидин (6), алкилирование которого бромацетонитрилом приводит к пиримидину 7.

Литиевые еноляты 2,3 с тиомочевиной образуют соединения 8,9. Образование гидрата 8 согласуется с известным фактом стабилизации аддуктов с геминальным расположением R^F и OH. Меркаптопиримидин 9 при длительном хранении образует дисульфид 10. Взаимодействием енолятов 4, 5 с гидрохлоридом ацетамидина получены пиридопиримидины 11,12. Метильная группа соединения 11 окислена до альдегидной действием SeO_2 или системы I_2/DMSO (выходы 13 составляют 30 и 55% соответственно). Нитрозирование 11 изоамилнитритом в присутствии NaH дает смесь *син*- и *анти*-изомеров 14 с выходом 65-70%.



R^F: CF_3 (2, 4, 5); HCF_2 (3);

R: CF_3 (2); Ph (3);  (4, 11, 13, 14);  (5, 12);

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 12-М-23-2054).

P-39

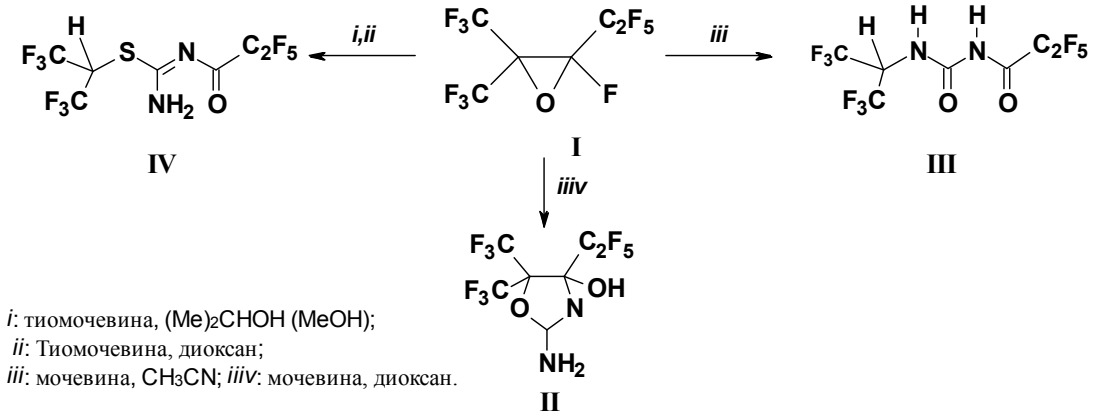
2,3-ЭПОКСИПЕРФТОР-2-МЕТИЛПЕНТАН В РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

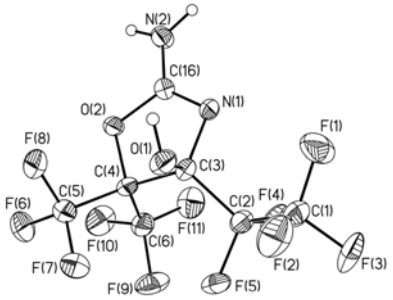
Л. В. Салоутина, Т. И. Филякова, А. Я. Запевалов, П. А. Слепухин, М. И. Кодесс, В. И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20. Тел./факс: (343) 369-30-58.
E-mail: fc403@ios.uran.ru

Впервые осуществлена гетероциклизация 2,3-эпоксиперфтор-2-метилпентана (I) (окиси димера гексафторпропилена) путем его взаимодействия с мочевиной в диоксане с образованием 2-амино-4-пентафторэтил-5,5-бис(трифторметил)-4,5-дигидрооксазол-4-ола (II) в качестве продукта реакции.

При взаимодействии оксирана (I) с мочевиной в ацетонитриле, а также с тиомочевиной в протонных и апротонных растворителях, получены продукты внутримолекулярного «галоформного» расщепления – перфторалкилзамещенные мочевина (III) и тиомочевина (IV), соответственно.





Молекулярная структура гетероцикла (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-5505.2012.3) и проектов Уральского Отделения РАН (12-П-3-1030, 12-Т-3-1025).

P-40

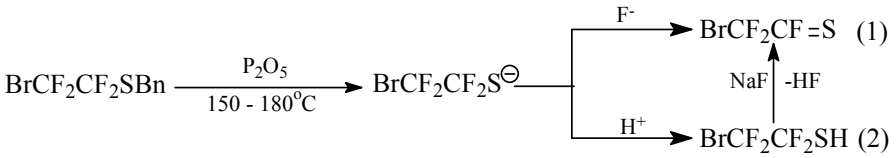
СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-БРОМ-1,1,2,2-ТЕТРАФТОРБЕНЗИЛСУЛЬФИДА

А. Ю. Матюхин, А. А. Цветков, А. В. Злобин, А. В. Дьячков

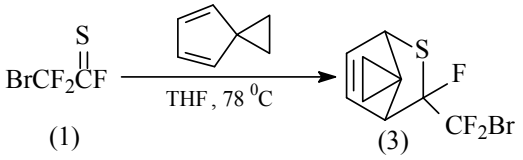
Военная академия войск радиационной, химической и биологической защиты и инженерных войск им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко,
ул. Горького, 16, 156015, Кострома, Россия
E-mail: chemical1804@mail.ru

Нами исследовалась возможность использования 2-бром-1,1,2,2-тетрафторбензилсульфида в качестве исходного реагента для синтеза бромдифтортиоацетилфторида и 2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтилсульфенилхлорида.

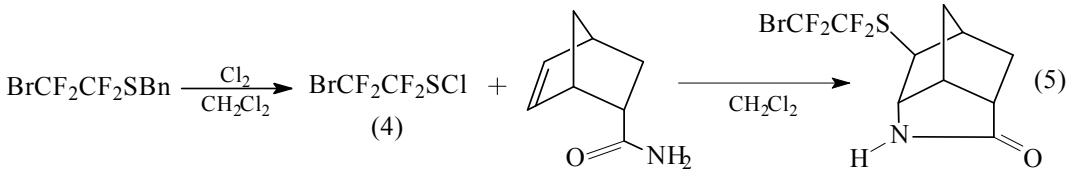
Ранее было показано получение соответствующих тиоацилфторидов из бензил-1,1,2,2-тетрафторэтилсульфида и бензил-2-хлор-1,1,2-трифторэтилсульфида при кислотном расщеплении фосфорным ангидридом. Нами аналогично с выходом 90 % получен бромдифтортиоацетилфторид (1) из 2-бром-1,1,2,2-тетрафторбензилсульфида. Содержащийся в качестве примеси в количестве до 30 % 2-бром-2,2,3,3-тетрафторэтантиол (2) был превращен в целевой фторангидрид путем пропускания газообразной смеси через колонку с безводным фторидом натрия.



На основе реакции [4+2]-циклоприсоединения осуществлено взаимодействие бромдифтортиоацетилфторида (1) и спиро[2.4]гептадиена-4,6 в растворе тетрагидрофурана. С выходом 81% был получен 3-(бромдифторметил)-3-фтор-2-тиаспиро(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-7,1'-циклопропан) (3).



Другим направлением использования 2-бром-1,1,2,2-тетрафторбензилсульфида явилось его превращение в 2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтилсульфенилхлорид (4) путем хлорирования по известной методике газообразным хлором в хлористом метилене с количественным выходом продукта. При действии данного сульфенилхлорида в качестве электрофильного реагента была исследована возможность получения представителя замещенных азабренданов циклизацией 5-аминометилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-5-карбамида. Взаимодействие проводилось в хлористом метилене, в качестве основного продукта с выходом 47 % был выделен 2-(2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтилтио)-5-оксо-4-азатрицикло[4.2.1.0^{3,7}]нонан (5).



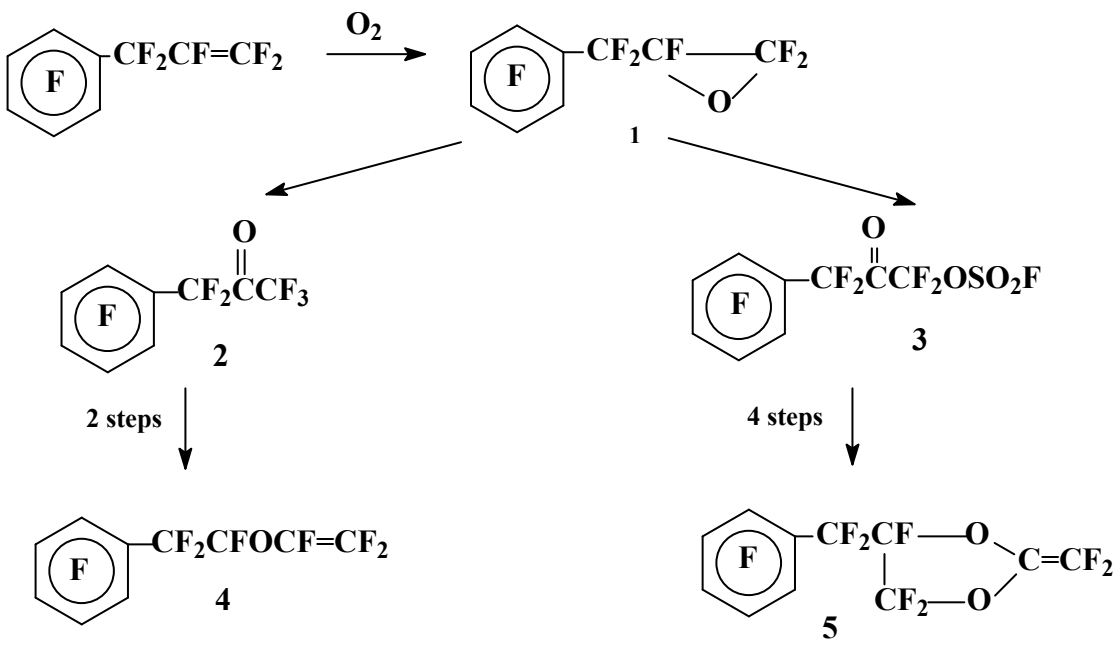
P-41

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРФТОРАЛЛИЛБЕНЗОЛЭПОКСИДА

Г. А. Емельянов[a], **С. Р. Стерлин**[b], **В. В. Беренблит**[a]

[a]*ФГУП НИИСК, Санкт-Петербург, Гапсальская 1,*
[b]*ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова*
E-mail: emelianovgenadiy@yandex.ru, sterlins@yandex.ru

Окислением перфтораллилбензола получена окись **1**, которая под действием электрофильных агентов (SbF_5 или HSO_3F) превращается в перфторбензилкетоны **2-3**, исходные соединения в синтезе винилового эфира **4** и метилендиоксолана **5**.



Обсуждаются механизмы реакций.

P-42

СИНТЕЗ ПАВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ

Н. Н. Логинова, Ф. Н. Острижко, Н. К. Подлесская

ОАО «Пластполимер»,
Полюстровский пр., 32, 195197, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ftorlon@plastpolymer.org

Одним из самых интересных фторорганических соединений, появившихся в последнее годы, является оксид гексафторпропилена (ОГФП). Разработка промышленной технологии этого продукта обеспечила широкие возможности для получения целого ряда полезных материалов: перфторированных алкилвиниловых эфиров (ПФВАЭ), инициаторов, эмульгаторов, пригодных для производства фторполимеров.

Появление нового класса фтормономеров- (ПФВАЭ) привело к созданию новых видов фторполимеров – Ф-50 (PFA), плавкого аналога ПТФЭ, Ф-10 – оригинального российского эластичного химстойкого полимера, незаменимого для вытеснительных систем в космической технике и ряда других назначений.

Особый интерес для производства фторполимеров представляют эмульгаторы, полученные из олигомеров ОГФП. Известно, что к эмульгаторам, используемым при синтезе ФП, предъявляются определенные требования: высокая эффективность, чистота, отсутствие нестабильных групп, способных к передаче цепи в процессе полимеризации.
В отличие от перфтороктаноата аммония (ПФОА) указанные эмульгаторы обладают более высокой эффективностью и менее опасны экологически.

В ОАО «Пластполимер» проведены работы по синтезу эмульгаторов на основе олигомеров ОГФП и их применению в процессе синтеза ПВДФ. Исследовано влияние условий процесса олигомеризации (температуры, катализатора, растворителя на состав и выход продуктов). Определены оптимальные параметры процесса для получения эмульгатора требуемого состава и чистоты. Изучены коллоидные характеристики полученных эмульгаторов. Показана эффективность и пригодность синтезированных эмульгаторов в процессе синтеза ПВДФ. Получены устойчивые латексы высокой концентрации, при этом процесс полимеризации характеризуется высокой скоростью при значительно меньших концентрациях эмульгатора и инициатора. Синтезированный полимер по показателям свойств не уступает полимеру, полученному с ПФОА.

P-43

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ФТОРПОЛИМЕРОВ

Н. К. Подлесская, Н. Б.Невинская, Д. Н. Трофимов, Н. Н. Логинова

ОАО «Пластполимер»,
Полюстровский пр., 32, 195197, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ftorlon@plastpolymer.org

Одним из популярных направлений улучшения эксплуатационных свойств фторполимеров (ФП) является разработка композиционных материалов. При разработке специальных фторполимерных композиций особый интерес представляет использование радиационной технологии. Основным результатом воздействия излучения на фторполимеры является трансформация определенных химических связей с образованием в полимере пространственных структур или деструктивных изменений. На направление протекания радиационно-химических реакций существенное влияние оказывает надмолекулярная структура и строение полимера.

В работе представлены результаты исследований по получению радиационно-сшиваемых композиций (РСК) на основе сополимера тетрфторэтилена с этиленом (ЭТФЭ), широко используемого в качестве электроизоляции проводов и кабелей. ЭТФЭ по своей природе более склонен к образованию сшивок при облучении, чем к протеканию процесса деструкции, благодаря содержанию в макромолекуле повторяющихся звеньев -(CH_2-CH_2)-, которые при радиационном воздействии становятся центром образования пространственной сетки. Для эффективного и направленного действия ионизирующего излучения были исследованы специальные добавки – сшивающие агенты (СА), которые позволяют снизить дозу, время воздействия, а также регулировать степень сшивки. Установлено, что наиболее устойчивыми при высоких температурах в процессе переработки РСК и эффективными СА являются аллильные эфиры циануровых кислот, особенно триаллилизоциануpат (ТАИЦ), который в составе данной композиции не склонен к гомополимеризации. Активные С=С связи, содержащиеся в его молекуле, легко реагируют с образующимися при облучении макрорадикалами полимера и легко «встраиваются» между ними, образуя пространственную сетку. Кроме того ТАИЦ обладает пластифицирующим свойством, что улучшает реологические характеристики расплава при переработке экструзией. Показана технологичность полученных образцов РСК на основе ЭТФЭ при переработке в изоляцию проводов и перспективность РСК для создания нового поколения проводов для авиационной и космической техники.

P-44

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Д. Н. Трофимов, В. В. Колесниченко, Н. Н. Логинова

ОАО «Пластполимер»,
Полюстровский пр., 32, 195197, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ftorlon@plastpolymer.org

Разработки по ФП в России были начаты в 1947 г. в ОАО «Пластполимер» (бывший НИИПП), в специально созданном отделе фторопластов, который в 70-80 годы являлся мощным научно-техническим центром. Разработано более 30 опытных и промышленных видов ФП, включающие около 110 марок, в т.ч. оригинальные, не имеющие аналогов. Всем ФП присущи термо-, хим-, атмосферостойкость, антиадгезионные и антифрикционные свойства, высокие диэлектрические характеристики, био- и огнестойкость. Такое сочетание свойств предопределяет их эффективное использование в виде антикоррозионных, триботехнических, антиадгезионных покрытий и футеровок.

В ОАО «Пластполимер» разработана серия материалов для ФП покрытий, а также технологии их нанесения, включая футерование с применением листов, пленок и труб:

1. Порошковые покрытия. Разработаны технологические процессы напыления ФП покрытий методом электростатического напыления из специально разработанных марок Ф-2МД, Ф-30ПС, Ф-40ДП (ВЭ), Ф-4МБП, Ф-50ПН и других, толщиной 0,3-1,5 мм без пор, пузырей, с высокой и стабильной адгезией на различных металлах, в том числе на меди и её сплавах, на стекле, керамике, неорганических эмалях, кремнии, нитриде титана и других.

2. Лаковые покрытия. На основе растворимых ФП Ф-32, Ф-42 и других разработаны фторопластовые лаки марок ЛФ-32Л, ЛФ-42Л, фторопласто-эпоксидные лаки серий ЛФЭ-32ЛН и ЛФЭ-42ЛН.

3. Покрытия из суспензий. Покрытия из суспензий ФП и композиций на их основе применяются в качестве антиадгезионных (противоналипающих) покрытий (Ф-4Д, Ф-4МД) и в качестве антикоррозионных (Ф-2МЭ, Ф-2МСД, Ф-3МСК, Ф-4МД). Из композиций ФБФ-74Д и ЛФА-4Д-О (аналог ВАФ-31) получают покрытия антифрикционного назначения, работающие в условиях сухого трения.

4. Футеровочные покрытия. Для изготовления фторпластовых футеровочных покрытий (футеровок) применяют разработанные в ОАО «Пластполимер» пленки Ф-4МБ, Ф-32Л, Ф-3М, листы и пленки Ф-2, Ф-2М, трубы Ф-4Д, фторлакоткани.

P-45

НОВЫЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ

В. Э. Бойко[a], В. К. Меньшиков[a], В. И. Дяченко[a], О. А. Мельник[a], Л. Н. Никитин[a], Е.В. Хайдуков[b], Г. Ю. Юрков[c], В. И. Соколов[b], С. М. Игумнов[a], В. М. Бузник[c]

[a]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия*
[b]*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, ОПЛТ Московская обл., г.Троицк, ул. Пионерская, д.2*
[c]*Институт металлургии и материаловедения им .А .А. Байкова РАН, Ленинский проспект, 49, 119991, Москва, Россия*
E-mail: lnik@ineos.ac.ru

Металлические проводники – электрические шины, используемые в ЭВМ, имеют физические ограничения по скорости передачи данных. В последние годы для повышения скорости обмена данных между СБИС на печатной плате был предложен принципиально новый подход, заключающийся в передачи информации посредством оптических сигналов по полимерным волноводам. Фторсодержащие полимерные материалы считаются наиболее перспективными для создания оптических волокон и интегрально-оптических устройств, работающих в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм[1].

С целью поиска перспективных фторполимеров для создания интегрально-оптических волноводов нами были синтезированы новые 1-перфторалкилбутадиены-1,3 со степенью фторирования выше 70%. Проведена их радикальная полимеризация и сополимеризация с акриловыми эфирами высоко фторированных спиртов. Показано, что гомополимер (3Z)-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)-октадиена-1,3 и сополимеры на его основе, полученные в присутствии перекиси бензоила, представляют собой прозрачные каучукоподобные вещества. В то же время, добавка в них в качестве сшивателя 3-5% диакрилатов, синтезированных на основе полифторированных диолов, приводит к получению материалов, обладаюших достаточной для обработки плотностью, твердостью и оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн. Из полученных мономеров методом контактной УФ фотолитографии были сформированы полимерные волноводы (Рис.1) .

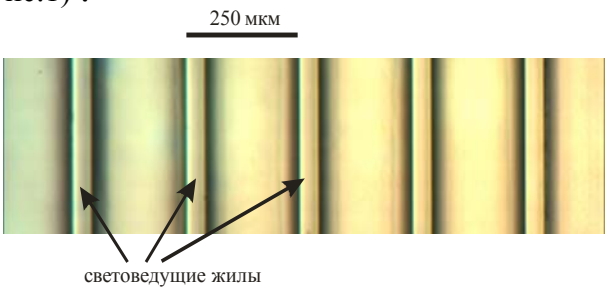


Рис. 1. Фотография массива полимерных волноводов на кремниевой подложке.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 11-03-12068-офи-м и 12-03-00790) и Программы П8 Президиума РАН 2012 года.

P-46

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Г. А.Зверев[а], Л. Н. Игнатьева[а], Н. А. Адаменко[б], А. В. Казуров[б], В. Г. Курявый[а], Е. Б. Меркулов[а], А. Б. Слободюк[а], В. М. Бузник[в]

[а] Институт химии ДВО РАН, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159;
[б]ВолгГТУ, Волгоград, просп. Ленина В. И., 28;
[в]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр-т., 49
E-mail: bronatin@mail.ru

Фторполимеры – активно изучаемый и широко используемый класс соединений. Потребности современных технологий диктуют необходимость улучшения их эксплуатационных характеристик путем модифицирования имеющихся материалов, а также получения новых продуктов, например композитов на основе фторполимеров. Одним из материалов этого класса является порошок ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). Материал получил практическое применение в качестве ресурсосберегающих добавок в моторные масла. Исследования комплексом физико-химических методов выявили его сложное морфологическое строение, установили присутствие фракций с разной молекулярной массой, различающихся характеристиками и возможностями практического применения. Другой особенностью УПТФЭ является его чувствительность к механическим воздействиям - при прессовании порошка или ударном воздействии происходит возрастание дефектности УПТФЭ на молекулярном уровне. Это проявляется в генерации парамагнитных радикалов и появлении разветвлений в полимерной цепи за счет образований боковых трифторметильных групп. Отмеченные факторы делают заманчивым применение УПТФЭ для взрывной обработки, которая широко используется при получении композитных материалов на основе фторполимеров.

В настоящей работе представлены результаты исследования порошка УПТФЭ, подвергнутого взрывной обработке. Исходный порошок УПТФЭ обрабатывался по ампульной методике взрывного прессования с давлением в ударном фронте 0,6 ГПа и длительностью 15 мкс.

Обработка УПТФЭ взрывным прессованием приводит к ряду изменений в исходном материале. Самым важным результатом являются изменения на поверхности образца, в этой области были обнаружены сплющенные частицы, соединенные волокнами, напоминающие крейзовые структуры. Как правило, крейзы образуются при термомеханическом растяжении пленок политетрафторэтилена, в нашем случае они появляются при взрывном сжатии. В эти структуры, помимо ПТФЭ, входят соединения железа. Этот результат указывает на частичное проникновение атомов железа из стальной ампулы в процессе взрывного прессования. В молекулярном отношении радикальных изменений материала при обработке не происходит. УПТФЭ сохраняет свои особенности, т.е. остается низкомолекулярной фракцией ПТФЭ, которая в свою очередь состоит из фракций с различным молекулярным весом. Однако, было обнаружено, что происходит увеличение содержания среднемолекулярных фракций за счет уменьшения низко- и высокомолекулярных.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (проект № 12- III -04044).

P-47

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ NI-P+ ПТФЭ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ УЗЛОВ ТРЕНИЯ.

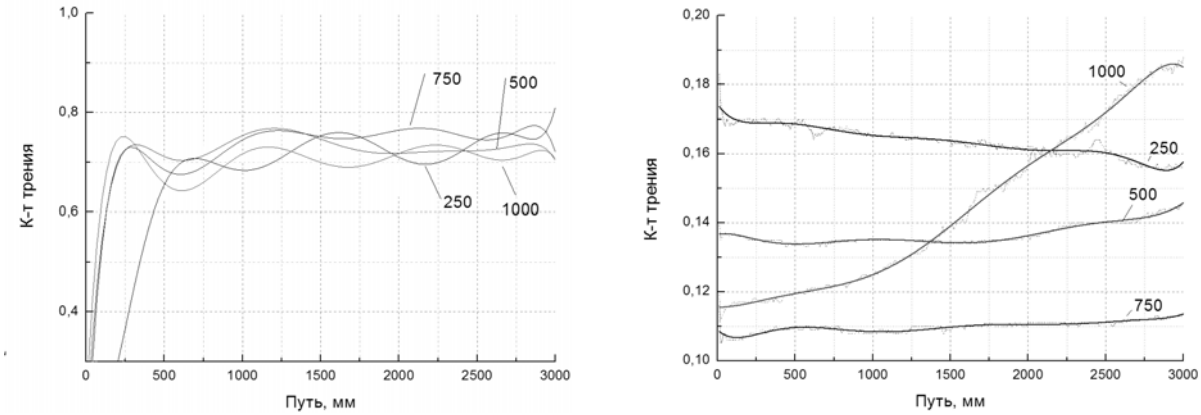
Д. М. Гуцев, Л. Ф. Иванов, А. Я. Григорьев, П. Н. Гракович

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси
ул. Кирова 32А, 246050, Гомель, Республика Беларусь
E-mail: grapn@rambler.ru

Благодаря своей износостойкости, температуростойкости, коррозионной стойкости и трибологическим свойствам химически осажденные покрытия Ni-P нашли достаточно широкое применение в химической промышленности, машиностроении, электронике и т.п. Однако эти покрытия имеют достаточно высокий коэффициент трения, поэтому одним из направлений является модифицирование покрытий.

Для снижения коэффициента трения на покрытии Ni-P дополнительно наносили слой из низкомолекулярного ПТФЭ, который получаемый как один из продуктов лазерной переработки фторопласта-4. Порошок состоит из частиц диаметром микронного размера. При температуре 310-320^{0}С он плавится с образованием маловязкого расплава. Покрытия наносятся из спиртовой суспензии с последующим оплавлением.

На микротрибометре МТУ-2К получены зависимости коэффициента трения от пути при разных нагрузках на сферический индентор диаметром 3,8 мм трении при возвратно-поступательном движении (рис. 1).



а б

Рисунок 1. Кривые трения индентора из ШХ15 по подложке из стали 36НХТЮ при различной нагрузке, мН. а – кривые трения исходной подложки, б – кривые трения с покрытием Ni-P + ПТФЭ

Как видно из рисунка, формирование покрытия Ni-P + ПТФЭ привело к снижению коэффициента трения в зависимости от нагрузки, в 4…7 раз.

Значительное снижение коэффициента трения наблюдается и при формировании покрытия из низкомолекулярного ПТФЭ на других металлах. Причем слой полимера, заполняя микрошероховатости субмикронного рельефа металлической поверхности, при трении длительное время сохраняет и другие свойства фторполимеров, в частности антиадгезионные.

P-48

ФИЛЬТРЫ «ГРИФ» И «ГРИФ-Т» ИЗ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТОГО ФТОРОПЛАСТА

П. Н. Гракович [a], Л. Ф. Иванов[a], А. В. Смирнов[b]

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси
ул. Кирова 32А, 246050, г. Гомель, Республика Беларусь
[b]ПАО «Сумское машиностроительное НПО им. М.В. Фрунзе»
Курский пр. 30, 40020, г. Сумы, Республика Украина
E-mail: grapn@rambler.ru

Фильтр «Гриф» представляет собой многослойную конструкцию, в которой средний слой сформирован из волокнисто-пористого материала «Грифтекс», получаемого методом лазерной абляции фторопласта-4. Уникальная комбинация свойств волокнисто-пористого фторопласта «Грифтекс» - пористость 82-88%, средний размер пор 10-20 мкм, удельная поверхность 4-6 $м^2/г$ при сохранении всех основных характеристик исходного фторопласта-4 – термостойкости, химстойкости, минимальной поверхностной энергии, гидрофобности позволили создать фильтр, эффективно разделяющий системы «воздух – водяной туман», «воздух – кислотный туман», «сжатый воздух – водо-маслянный аэрозоль», «сжатый природный газ – конденсат и масляный аэрозоль». Конструкция фильтра обеспечивает режим его самоочистки от сопутствующих аэрозолям твердых частиц, что обеспечивает многолетний режим работы при минимальном сопротивлении потоку.

Фильтры «Гриф» нашли массовое применение в первую очередь системах очистки топливного газа на автомобильных газокомпрессорных наполнительных станциях (АГНКС), системах подготовки газа на газотурбинных электростанциях, а так же для очистки технологических (в т.ч. водородсодержаших) газов на нефтеперерабатывающих заводах. Типичные условия эксплуатации – давление 5…25 МПа, температура до 60^0С. На Сумском МНПО им. М.В. Фрунзе разработано и выпускается оборудование на разное количество (от двух до 60) фильтров (точнее отдельных фильтрэлементов) «Гриф».

Так же фильтры «Гриф» эффективно используются на нескольких десятках предприятий Беларуси и России для финишной очистки сжатого воздуха, используемого в системах покраски (в т.ч. порошковыми красками), пневмоавтоматики, подготовки воды на ТЭЦ, для барботирования гальванических ванн, запитывания ручного пневмоинструмента и др.

Новая разработка – высокотемпературный фильтр «Гриф-Т», рассчитанный на работу при температуре до 200^0С. В нем вспомогательные пористые слои вместо волокнисто-пористого полипропилена выполнены из термостойких волокнистых полимеров, а механическая жесткость обеспечивается тремя слоями перфорированного металла. Фильтр «Гриф-Т» прошел испытания на ОАО «Гродно-Азот» в процессе синтеза карбамида (давление сжатого углекислого газа 25 МПа, температура – 160-180^0С). В настоящее время 8 блоков по 44 фильтр-элемента «Гриф-Т» установлены на 4 новых газотурбинных перекачивающих агрегатах ГПА-Ц-25 на новом участке системы магистральных газопроводов «Ухта-Торжок». Цель – резкое снижение выбросов масла из системы суфлирования ГПА. Испытания начнутся в конце 2012 г.

P-49

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТОГО ФТОРОПЛАСТА-4 «ГРИФТЕКС» В ИЗДЕЛИЯХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.

П. Н. Гракович[a], Л. Ф. Иванов[a], С. М. Смотрин[b], А. И. Ославский [b]

[a]Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси
ул. Кирова 32А, 246050, Гомель, Республика Беларусь
[b]Гродненский государственный медицинский университет
ул. Горького, 80. 230009, г. Гродно, Республика Беларусь
E-mail: grapn@rambler.ru

Уникальный набор свойств волокнисто-пористого материала «Грифтекс», получаемого с использованием лазерной абляции фторопласта-4, позволяет рассматривать этот материал как перспективный для изделий медицинского назначения. Комбинация высокой пористости, гидрофобности, биоинертности, антиадгезионных свойств позволяет его использовать в хирургии. Материал «Грифтекс» легко стерилизуется всеми известными способами. Его имплантация не оказывает токсического действия на обмен веществ в организме и на функцию паренхиматозных органов, не вызывает системной воспалительной реакции и грубых изменений иммунного статуса.

Проведены испытания материала «Грифтекс» для пластики дефектов мышечной ткани. Показано, что вследствие высокой (до 99%) пористости он хорошо прорастает элементами соединительной ткани. Контурный и объемный эффект, естественная упругость, достигнутая его имплантацией, в отдаленные сроки сохраняется. Протезы из «Грифтекс» могут служить своеобразным матриксом и обеспечивают направленную репаративную регенерацию в области имплантации с восстановлением контуров и объема ткани у лиц страдающих пороками развития мягких тканей или дефектами их вследствие перенесенных заболеваний и травм.

Закончен цикл экспериментальных исследований на животных по созданию нового типа обтураторов для лечения свищей желудочно-кишечного тракта. Суть идеи состоит в формировании на поверхности цилиндра из пенополиуретана слоя волокнисто-пористого фторопласта «Грифтекс», который обеспечивает повышенную биоинертность и за время использования обтюратора (несколько дней) за счет гидрофобности предупреждает прорастание грануляционной ткани. В результате этого, а также за счет антиадгезионных качеств фторопласта и малой прочности связи отдельных волокон в «Грифтексе» исключается травмирование грануляционной ткани при извлечении обтуратора.

Весьма перспективно новое сорбционно-дренажное устройства для пассивного дренирования гнойных ран и полостей. Гнойную полость, образовавшуюся после вскрытия абсцессов, флегмон, гнойных затеков дренируют таким образом, чтобы дистальный конец сорбционно-дренажного устройства находился в непосредственной близости к гнойному очагу. Слой материала «Грифтекс» при этом выполняет несколько функций: защищает жгут из сорбента от поглощения влаги из других тканей; обеспечивает минимальное травмирование живых тканей при извлечении использованного устройства из раны в ходе перевязки.

P-50

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Г. А. Кичигина, П. П. Кущ, Д. П. Кирюхин

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
пр. академика. Семенова, 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: kichigina@yandex.ru

В результате радиационно-инициированной реакции тетрафторэтилена с телогеном, который является передатчиком цепи, происходит образование теломеров с общей структурной формулой R_1 $(C_2F_4)_n$ R_2, где n- число звеньев ТФЭ в молекуле теломера, R_1 и R_2 – фрагменты молекул растворителя (телогена), в котором проводился синтез. Ранее были получены теломеры в ряде телогенов различной химической природы (ацетон, хлорсодержащие растворители и др.) [1-3].

В данной работе изучена кинетика процесса теломеризации и некоторые свойства теломеров ТФЭ, полученных в пентафторхлорбензоле, перфторксилоле. Проведен сравнительный реакционной способности ряда монозамещенных галогенпроизводных бензолов (хлорбензол, фторбензол, бромбензол). Бензол и его производные являются радиационно стойкими, выход радикалов на порядок ниже, чем в других растворителях, растворимость ТФЭ в них также мала, процесс теломеризации не эффективен, выход теломеров не превышает 12% в зависимости от заместителя. Показано, что процесс теломеризации эффективно протекает только во фторированных растворителях (пентафторхлорбензол, перфторксилол), где низкий выход радикалов компенсируется хорошей растворимостью мономера, выход теломера при дозе облучения ~ 15 кГр близок к 100%. Изучена кинетика процесса, показано, что выход теломера существенно зависит от дозы облучения и исходной концентрации ТФЭ.

Методом ИК-спектроскопии изучено молекулярное строение теломеров, доказано, что в состав теломера входят фрагменты молекулы телогена- пентафторхлорбензола. По результатам элементного анализа оценена средняя длина цепи теломера, которая изменяется в интервале 50-160 звеньев ТФЭ при концентрации мономера 0.55-2.3 моль/л. Проведенный термогравиметрический анализ теломеров свидетельствует о том, что при радиационной теломеризации ТФЭ в указанном телогене образуются теломеры, обладающие термостабильностью, близкой к термостабильности промышленного ПТФЭ. При этом не исключена вероятность того, что полученные теломеры обладают высокой радиационной стойкостью, поскольку в их состав входит бензол, соединения которого используется в качестве антирадных добавок в ионообменные смолы, смазки, пластмассы для повышения радиационной устойчивости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (*проект №11-03-12048-офи-м*).*

---

[1] *Кирюхин Д.П. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008,* ***LII****(3),66-72.*
[2] *Кичигина Г.А. и др. Химия высоких энергий, 2011,* ***45****(1), 51-56.*
[3] Кичигина Г.А. и др. *Химия высоких энергий, 2011,* ***45****(5), 431-436.*

P-51

РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В 1,2- ДИБРОМТЕТРАФТОРЭТАНЕ

Г. А. Кичигина, П. П. Кущ, А. И. Большаков, Д. П. Кирюхин, В. М. Бузник

Институт проблем химической физики РАН,
пр. акад. Семенова, 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: kichigina@yandex.ru

Одним из способов преодоления ограничений в использовании политетрафторэтилена (тефлон, фторопласт-4) является получение растворов низкомолекулярных теломеров ТФЭ. Кинетика процесса радиационной теломеризации тетрафторэтилена, скорость реакции, выход и свойства теломеров существенно зависят от химической природы телогена, исходной концентрации ТФЭ и дозы облучения. Было установлено, что в зависимости от химической природы используемого телогена, продукты реакции, полученные при одинаковых исходных условиях (концентрация мономера, доза облучения), отличаются существенно по растворимости, длине теломерной цепи, термостабильности [1,2]. Свойства полученных теломеров, в свою очередь, определяют области их возможного практического использования, в частности, для создания гидрофобных, протекторных, антифрикционных покрытий, полимерных композитов.

В данной работе исследованы особенности процесса получения теломерных растворов и свойства полученных теломеров ТФЭ во фторсодержащих растворителях, в частности, 1,2-дибромтетрафторэтане (фреон 114В2). Процесс теломеризации протекает на порядок эффективнее, чем в ацетоне и хлорсодержащих растворителях. Для полной конверсии мономера требуется доза облучения ~ 2 кГр, выход теломера зависит от исходной концентрации ТФЭ. В результате процесса образуются коллоидные растворы теломеров, которые разбавляются растворителем до необходимой концентрации при дальнейшем их использовании для нанесения защитных гидрофобных, антифрикционных покрытий на различные материалы. Свойства полученных теломеров изучены различными методами. Результаты элементного анализа и измеренных спектров ИК-поглощения подтверждают факт вхождения брома, который является фрагментом молекулы телогена, в котором проводился синтез, в состав полученного продукта. По данным элементного анализа средняя длина теломерной цепи изменяется от 20 до 360 звеньев ТФЭ при концентрации мономера в интервале 0.06-1.74 моль/л. Проведенный термогравиметрический анализ свидетельствует о том, что полученные теломеры имеют термостабильность, сравнимую с термостабильностью промышленного ПТФЭ. Анализ всех результатов и сравнение их с результатами, полученными для других телогенов, позволяет сделать вывод, что такая эффективность реакции теломеризации во фреоне-114В2 обусловлена высокой растворимостью в нем мономера, а также уменьшением констант обрыва и передачи цепи во фторированном растворителе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (*проект №11-03-12048-офи-м*).*

[1] Кирюхин Д.П. и др. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008,* ***LII****(3),66-72*
[2] Кичигина Г.А. и др. *Химия высоких энергий, 2011,* ***45****(5), 431-436*

P-52

ВЛИЯНИЕ БЕНТОНИТА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Е. С. Афанасьева, С. А. Слепцова, Н. Н. Лазарева

ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Кулаковского, 48
KatiaSerafimovna@yandex.ru

Основным лимитирующим фактором отказа техники в Северных регионах Российской Федерации в зимнее время является недостаточная морозостойкость уплотнительных элементов узлов трения, приводящая к утечке рабочей жидкости. Для сложных условий эксплуатации в качестве уплотнительных материалов для узлов трения используются композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). Одним из перспективных способов получения нанокомпозитов на основе полимеров является применение в качестве наполнителей слоистых силикатов. В данной работе исследовано влияние бентонита на физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ.

Показано, что наиболее высокими значениями относительного удлинения при одновременном увеличении его модуля упругости характеризуется композит, содержащий 5 мас.% бентонита, активированного в планетарной мельнице АГО-2. Повышение физико-механических характеристик ПТФЭ объясняется более высокими адсорбционными свойствами наполнителя, обусловливающего эффективное взаимодействие на границе раздела фаз между наполнителем и ПТФЭ. Также показано значительное повышение триботехнических характеристик композитов. Достигнуто повышение износостойкости в 1000 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ при введении 7 мас.% активированного бентонита. Для выявления процессов, протекающих при формировании композиционного материала, проведены структурные исследования с использованием методов порошковой дифрактометрии. Сравнение дифрактограмм исходного ПТФЭ, бентонита и композитов на их основе, выявило формирование полимер-силикатного нанокомпозита. Методом электронной растровой микроскопии исследованы поверхности трения композитов, выявлена локализация частиц наполнителя на поверхности трения, выполняющей роль защитного экрана, предохраняющего поверхностный слой материала от истирания.

P-53

ПРИДАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛ УЛЬТРАГИДРОФОБНОСТИ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Т. Ю. Кумеева[a], Н. П. Пророкова[a], И. В. Холодков[b], Д. П. Кирюхин[c]

[a]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, 153045, Иваново, Россия
[b]Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия
[c]Институт проблем химической физики РАН,
пр. ак. Семенова, 1, 142432, г. Черноголовка Московской обл., Россия
E-mail npp@isc-ras.ru

При создании низкоэнергетических покрытий, позволяющих обеспечить несмачиваемость тканей водой и водорастворимыми реагентами, наиболее эффективными модификаторами являются фторсодержащие соединения[1], в том числе политетрафторэтилен (ПТФЭ). Применение ПТФЭ обусловлено комплексом его уникальных физико-химических свойств. Однако нерастворимость данного полимера существенно ограничивает области его использования. В ИПХФ РАН разработан радиационно-химический метод получения фторсодержащих теломеров в растворах различных телогенов (ацетон, хлористый бутил, и др.)[2] В результате получены растворы и дисперсии, которые могут быть использованы для придания свойств несмачиваемости поверхности текстильного материала.

В ИХР РАН проводятся исследования по изучению свойств полиэфирных текстильных материалов, модифицированных теломерами тетрафторэтилена (ТФЭ). В данной работе были использованы теломеры ТФЭ, синтезированные в хлористом бутиле. В ходе реакции теломеризации образуется смесь гомологических низкомолекулярных соединений, состав которых зависит от вида растворителя: в хлористом бутиле – R_1-$(C_2F_4)_{(n-1)}$-CF_2-CF_2-R_2, где R_1 и R_2: C_4H_8Cl, H и небольшие количества $C_4H_9(C_2F_4)_{(n-1)}CF_2CF_2H$ и $Cl(C_2F_4)_{(n-1)}CF_2CF_2H$, n = 5-20.

Разработана методика нанесения и оценки качества получаемого покрытия. На данном этапе экспериментально (с использованием ИК спектроскопии (МНПВО); сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным химическим анализом) подтвержден факт получения модифицирующих покрытий на поверхности полиэфирных пленки и ткани; с помощью метода атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности ПЭТФ пленок, модифицированных препаратом разной концентрации; проведен термический анализ модифицированной теломерами ПЭТФ ткани.

С помощью традиционных для тектстильной химии способов произведена оценка устойчивости модифицированного материала к сухому трению, стирке, химической чистке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-03-12048-офи-м).

[1]*Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. В 3 т. М.: РосЗИТЛП, 2001. Т.3. 298 с.*
[2]*Кирюхин Д.П. и др. Патент 2381237 РФ*, 2010

P-54

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Н. П. Пророкова, С. Ю. Вавилова

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, 153045, Иваново, Россия
npp@isc-ras.ru

Одним из эффективных путей модифицирования синтетических текстильных материалов является введение в расплав волокнообразующего полимера в процессе формования нитей незначительных количеств нано- и ультрадисперсных добавок. Настоящая работа посвящена получению полипропиленовых текстильных нитей и нетканых материалов с улучшенными характеристиками за счет использования в качестве модификатора ультрадисперсного политетрафторэтилена. Он является продуктом термогазодинамической деструкции промышленного тефлона и состоит из смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей $(–CF_2–)_n$.

Проведенные исследования показали, что частицы препарата, благодаря их ультрадисперсности, равномерно распределяются в волокнообразующем полимере, сохраняясь при этом в виде отдельной фазы. Разрывная нагрузка модифицированного полипропилена увеличивается, в зависимости от степени вытягивания и качества сырья, в 1,1-1,4 раза. Положительное влияние на разрывную нагрузку оказывают импрегнированные в полипропилен частицы политетрафторэтилена: их наноразмерная фракция залечивает микродефекты структуры нити и выполняет роль межкристаллитной смазки при растяжении. Более крупные частицы при нагревании и вытягивании приобретают форму вытянутых стержней, которые армируют структуру полипропилена. Кроме того, равномерно распределяясь по всему объему сформованной нити, ультрадисперсные частицы частично локализуются на её поверхности, регулируя трение и способствуя снижению обрывности полипропиленовой нити в процессах формования и вытягивания.

Наличие частиц политетрафторэтилена в межсферолитном пространстве улучшает деформационные свойства полипропиленовой модифицированной нити, способствует повышению равномерности волокнистого материала (коэффициент вариации нити по разрывной нагрузке в результате введения в полипропилен 2% политетрафторэтилена снижается на 5-8%).

Модифицированные полипропиленовые нити приобретают повышенную прочность, высокий модуль упругости, улучшенную способность к переработке, ткани из них отличаются высокими модулем упругости и износостойкостью. При получении окрашенных в массе модифицированных нитей значительно снижается их обрывность. Кроме того, модифицированная ультрадисперсным политетрафторэтиленом полипропиленовая нить приобретает пониженную гидрофобность.

Новизна разработки подтверждена двумя патентами РФ. В настоящее время проводятся широкие производственные испытания нового способа модифицирования полипропиленовой нити в процессах получения комплексной нити текстильного назначения, иглопробивного нетканого материала для геотекстиля, термоскрепленного нетканого материала для сельского хозяйства, медицины и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» на 2009-2011 г.г.

P-55

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

В. Ю Кузнецова[а], Г. Ю. Юрков[а], В. М. Бузник[а,б]

[а]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия;
[2]ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов государственный научный центр РФ, Москва, Россия
vikvikk90@gmail.com

В представленной работе получение наночастиц со структурой ядро-оболочка ($Co@Fe_2O_3$) на поверхности микрогранул политетрафторэтилена осуществлялось при одновременном термическом разложении карбонилов кобальта и железа, а также из биметаллического карбонила $FeCo(CO)_4$ при температуре 280-290°C. Установлено, что средний размер, синтезированных железо-кобальтсодержащих наночастиц составляет d≈5.2 нм.

Учитывая совокупность результатов исследования наночастиц $Co@Fe_2O_3$ методами ПЭМ, РФА, Мессбауровской, рентгеновской эмиссионной и EXAFS-спектроскопии, была предложена «core-shell» модель строения синтезированных наночастиц. В рамках такой модели в железо-кобальтсодержащих наночастицах ядро состоит их металлического кобальта, дифторированное по поверхности и окруженное внешней сферической оболочкой дифторида и оксида железа (3).

Наряду с установлением состава и строения полученных наночастиц, были изучены их магнитные характеристики. По максимуму кривой зависимости намагниченности от температуры была определена средняя температура блокировки наночастиц. Она составляет величину ≈200 К. Установлено, что полученные частицы имеют остаточную намагниченность и при 4.2 К и при температуре 300 К. Показано, что системы железосодержащих наночастиц находятся в блокированном состоянии уже при комнатной температуре. Обнаружено, что константа анизотропии железосодержащих и кобальтсодержащих наночастиц на порядок превышает значения константы магнитокристаллической анизотропии в соответствующих объёмных материалах.

Работа поддержана грантами Президиума РАН, РФФИ 11-08-12085-офи-м-2011, 11-03-12068-офи-м-2011 и 11-08-00015-а.

P-56

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ CaF_2-SrF_2

П. П. Федоров

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия? E-mail: ppfedorov@yandex.ru

В системе из фторидов кальция и стронция, кристаллизующихся в структуре флюорита. пр. гр. *Fm*3*m*, образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом на кривых плавления при 40 мол % SrF_2, 1362 ^oC[1], или 42 мол % SrF_2, 1373 ^oC[2]. Монокристаллы твердого раствора перспективны в качестве оптических материалов, в том числе для УФ-фотолитографии[3]. Окрестности точки минимума, в которой коэффициенты распределения компонентов равны единице, являются благоприятными для выращивания кристаллов высокого качества путем направленной кристаллизации расплава: нарушения устойчивости плоского фронта кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения легко преодолимы[4,5]. Выращенные кристаллы сравнительно устойчивы к распаду (годами хранятся без потери оптической прозрачности), хотя находятся в области спинодального распада (рис.1). Координаты верхней критической точки расслаивания (1160 K, что в модели регулярных растворов соответствует теплоте смешения 4600 кал/моль) определены путем отжигов с добавлением легкоплавкого третьего компонента[6]. Эта информация существенна для выбора режимов отжига выращенных кристаллов.

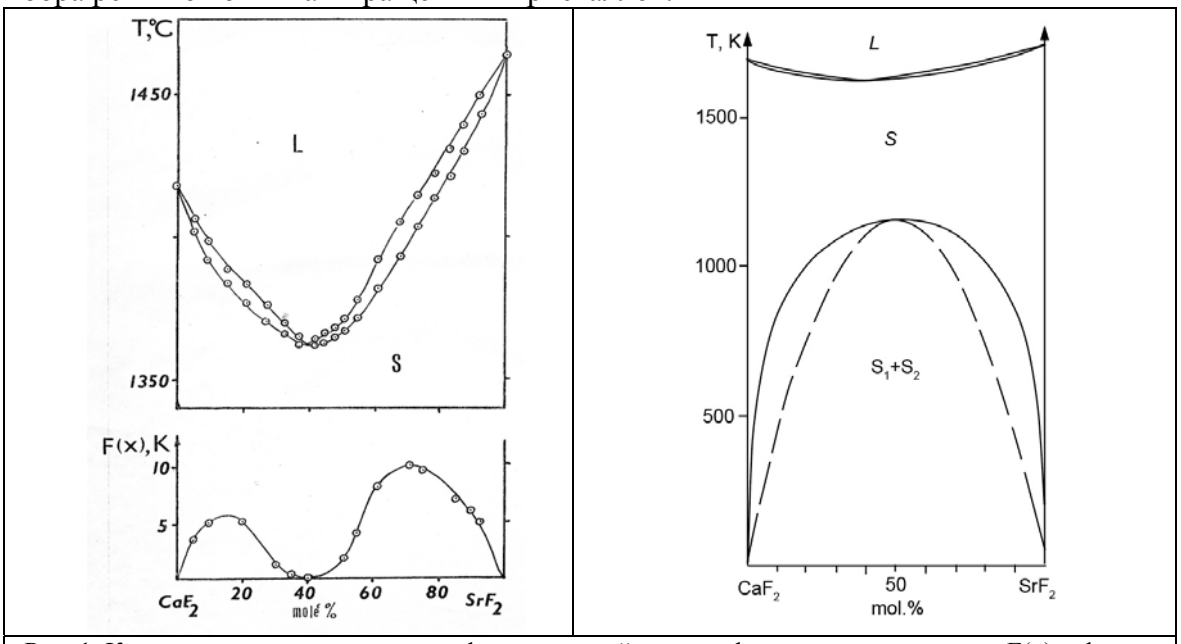


Рис. 1. Кривые ликвидуса и солидуса, функция устойчивости фронта кристаллизации F(x) и фазовая диаграмма системы CaF_2-SrF_2. Пунктир - спинодаль

[1]Григораш Ю.П. Дисс. .. канд. хим. наук. М.:МГУ. 1981
[2] Klimm D., Rabe M., Bertram R., Uecker R., Parthier L. *J.Cryst.Growth.*, 2008, **310**, 152.
[3]Mouchovski J.T., Temelkov K.A., Vuchkov N.K. *Prog. Cryst. Growth Characteriz. Mater.*, 2011, **57**, 1.
[4]Федоров П.П. *Неорганические материалы*. 2001, **37**(1), 95-103.
[5]Федоров П.П., Бучинская И.И. *Успехи химии*. 2012, **81**(1), 1-20
[6]Ольховая Л.А., Карпенко Г.А., Икрами Д.Д., Федоров П.П. *Ж. неорг. химии*. 1991, **36**(11), 2919-2923

P-57

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ PbF_2-YF_3

П. П. Федоров

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия, E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Система из фторидов свинца и иттрия изучалась неоднократно [1-3]. В этой системе образуются фазы с высокой фтор-ионной проводимостью. Система является модельной для других систем PbF_2-RF_3, где R – РЗЭ иттриевой подгруппы. Наночастицы соответствующих фаз систематически образуются при получении стеклокерамики. Сводная фазовая диаграмма представлена на рис. 1. В системе образуется флюоритовый твердый раствор $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (фаза F) с максимумом на кривых плавления, бертоллидная фаза тисонитовой структуры, устойчивая в узком температурном интервале, и три упорядоченных флюоритоподобных фазы: тетрагональные Pb_2YF_7 и «$PbYF_5$», а также – тригональная $Pb_4Y_3F_{17}$ с областью гомогенности.

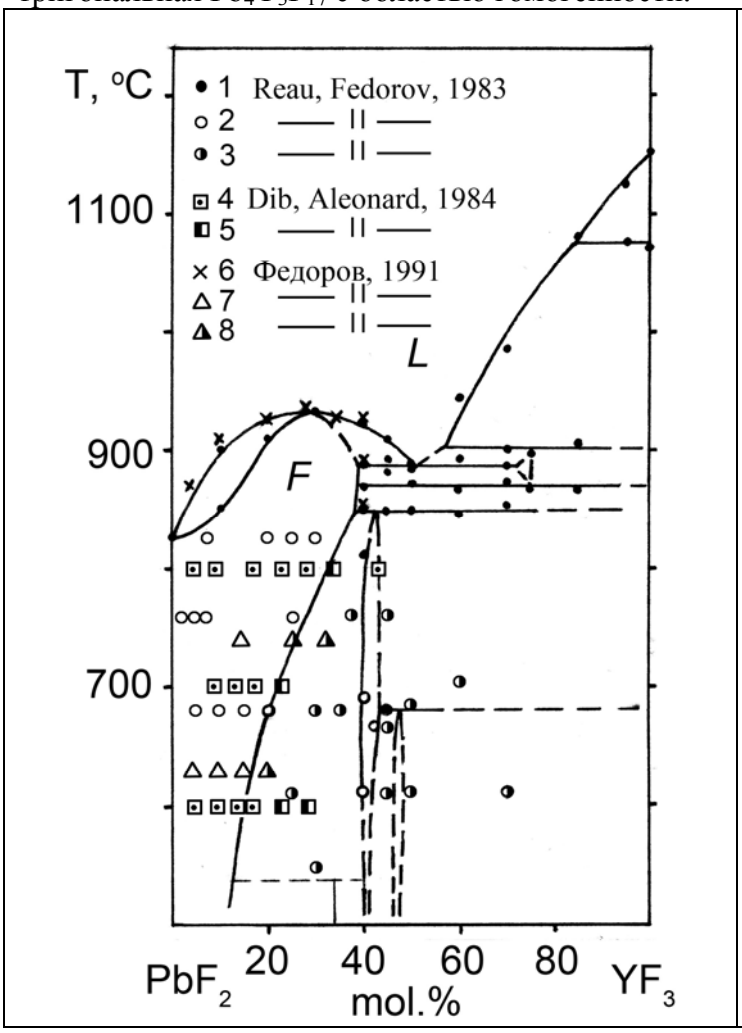


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы PbF_2-YF_3.
Данные ДТА: 1 – в герметичных платиновых тиглях[1], 6 – в открытых графитовых тиглях с поправкой на испарение PbF_2[3].
Данные РФА: 2, 4, 7 – однофазные образцы, 3, 5, 8 – двухфазные образцы после отжигов в золотых[1], платиновых[2] и медных[3] контейнерах соответственно, с последующей закалкой.

[1]Reau J.M., Fedorov P.P., Rabardel L., Matar S.F., Hagenmuller P. *Mat. Res. Bull*. 1983, **18**(10), 1235.
[2] Dib A., Aleonard S., Roux M.Th. *J.Solid State Chem*., 1984, **52**, 292-301.
[3]Федоров П.П., дисс. … д.х.н., М., МИТХТ, 1991.

P-58

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ КОМПАКТОВ НА ОСНОВЕ НАНОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.Н. Маякова[a], **К.Н. Болдырев**[b], **В.Е. Шукшин**[a]

[a] *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 38
[b] *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт Спектроскопии Российской Академии наук
142190 Троицк, ул. Физическая, 5
e-mail: mayakova@lst.gpi.ru

Интерес к исследованию нанофторидов стремительно возрос за последние несколько лет. Это объясняется их уникальным набором физико-химических свойств, а также свойствами, проявляемыми наноматериалами. Нанофториды перспективны для создания нового поколения сцинтилляторов, источников белого света и в биомедицинских приложениях.

Синтезируя фториды редкоземельных элементов (РЗЭ) и щелочноземельных, активированных РЗЭ, методом соосаждения из водных растворов и применяя мягкие режимы сушки, можно получить так называемые «прозрачные компакты». Ранее отмечалось значительное содержание воды в этих объектах [1].

В данной работе были исследованы колебательные спектры прозрачных компактов фторидов некоторых щелочноземельных и редкоземельных элементов (M = Ca, Ba; R = Y, Ce, Pr, Dy, Ho, Tm, Yb).

Для фторидов состава $Ba_4R_3F_{17}$ со структурой флюорита и трифторидов RF_3 гексагональной сингонии проведены исследования ИК спектров в спектральном диапазоне от 400 до 5000 см$^{-1}$ и температурном диапазоне от 300 до 830 К.

В спектрах ИК-поглощения при комнатной температуре наблюдались сильные полосы, обусловленные поглощением воды. При нагревании образцов выше 300 К эти полосы уходят, при этом меняется колебательный спектр компактов. Последнее может свидетельствовать о стабилизации кристаллической структуры, что подтверждают данные РФА. Стоит отметить, что при отжиге на воздухе при температуре выше 670 К образцы теряют свою прозрачность, что по-видимому, связано с процессами пирогидролиза. При нагревании в вакууме до 770 К образцы остаются прозрачными.

Для уточнения структуры исследуемых образцов проведены исследования комбинационного рассеяния света и теоретико-групповой анализ.

[1] Кузнецов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2010, Т.55, №4. С.536-545.

P-59

СИНТЕЗ $NaYF_4$, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Yb^{3+} и Er^{3+}, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

А. И. Федулин[a], А. А. Фёдорова[a], И. В. Морозов[a], С. В. Кузнецов[b], П. П. Фёдоров[b]

[a]Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия; [b]Институт общей физики им. А. М. Прохорова, ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия
E-mail: fedorova@inorg.chem.msu.ru

В последние годы возрастает интерес к исследованию смешанных фторидов состава $NaYF_4$, легированных ионами лантанидов. Уникальные свойства и особенности строения данных соединений открывают широкие возможности их использования в качестве перспективных ап-конверторов.

В данной работе представлен новый способ получения гексагональной модификации β-$NaYF_4$, легированного иттербием (17%) и эрбием (3%) с использованием β-циклодекстрина (β-ЦД).

Для синтеза был использован метод совместного разложения смеси трифторацетатов соответствующих металлов с и без добавления β-ЦД. Полученные фториды исследованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также изучены их люминисцентные характеристики.

По результатам рентгенофазового анализа образец β-$NaYF_4$, легированный иттербием и эрбием, полученный при добавлении β-ЦД в реакционную смесь, является однофазным и имеет гексагональную структуру. В то же время при разложении смеси трифторацетатов соответствующих металлов без добавления β-ЦД протекает процесс пирогидролиза, о чем свидетельствует появление на рентгенограммах линий оксофторидов РЗЭ и фторида натрия. Это различие, возможно, связано с тем, что β-ЦД образует высокоорганизованные структуры с трифторацетат-ионами, что изменяет характер разложения смеси и приводит к подавлению пирогидролиза. Интересно отметить, что степень протекания пирогидролиза зависит от относительного содержания β-ЦД в реакционной смеси и его оптимальное содержание, при котором пирогидролиз может быть подавлен, лежит между 25 и 33 масс. %.

Сравнение результатов рентгеноспектрального микроанализа для смешанных фторидов, полученных с и без использования β-ЦД показывает, что в случае добавления β-ЦД в реакционную смесь полученные в результате ее разложения фториды имеют более однородное распределение элементов по поверхности.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были исследованы образцы β-$NaYF_4$, полученные с и без использования β-ЦД. Установлено, что синтезированные образцы имеют пористую структуру, причем размер пор у образца, полученного разложением смеси трифторацетатов натрия и иттрия с β-ЦД меньше (~ 2 нм), чем у образца, приготовленного из смеси без β-ЦД (~ 5 нм).

Следует отметить, что частицы смешанных фторидов, образованных при разложении смеси трифторацетатов соответствующих металлов с β-ЦД, значительно меньше по размеру и отличаются по морфологии от частиц фторидов, полученных при разложении смеси без β-ЦД.

Таким образом, использование β-ЦД при синтезе позволяет подавить протекание пирогиролиза и приводит к получению высокопористых фторидов, состоящих из частиц относительно малого размера, что важно для их дальнейшего использования.

P-60

СИНТЕЗ НАНО- И МИКРОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ CE^{3+}, ND^{3+}, ER^{3+}, YB^{3+}, ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

А. А. Лугинина, П. П. Федоров, В. В. Осико, С. В. Кузнецов, В. В. Воронов

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия
E-mail: aal@lst.gpi.ru

Анализ тенденций развития современной фотоники показывает, что большой перспективой обладают устройства на основе фторидов щелочноземельных металлов, активированных редкоземельными элементами. Эти материалы прозрачны в широкой спектральной области от 0,2 до 10 мкм и имеют «короткие» фононные спектры, препятствующие развитию вредного эффекта многофононной релаксации в схемах электронных уровней примесных ионов. В системах MF_2-RF_3 (M = Ca, Sr, Ba, R = Ce, Nd, Er, Yb) образуются широкие области твердых растворов со структурой флюорита, что позволяет вводить в состав MF_2 значительные концентрации редкоземельных ионов (вплоть до 10^{21} см$^{-3}$)[1]. Кроме того, в отличие от других классов веществ, обладающих широким окном пропускания, таких, как хлориды и халькогениды, фториды имеют лучшие механические свойства, высокую теплопроводность и высокую влагостойкость. Благодаря перечисленным преимуществам, фториды, в основном в виде монокристаллов, успешно применяются для изготовления «быстрых» сцинтилляторов, активных и пассивных элементов лазерных систем для медицины, экологии, информатики, в частности, - элементов уникальных перестраиваемых лазеров. Основными недостатками монокристаллов фторидов сложного состава, препятствующими их более широкому использованию, являются ярко выраженная спайность фторидных кристаллов и трудность получения в виде оптически однородных кристаллов. Этих недостатков лишена прозрачная лазерная и сцинтилляционная керамика[2].

Для изготовления лазерной и сцинтилляционной керамики методом горячего прессования существенное значение имеет морфология и дисперсность порошков исходной шихты. Этими характеристиками в большей мере определяется микроструктура получаемой керамики и, в связи с этим, ее механическая прочность, а также прозрачность.

В работе представлены результаты исследования закономерностей соосаждения из водных растворов однофазных порошков флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ требуемого гранулометрического состава и морфологии. Полученные порошки охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового и дериватографического анализа.

Показано, что существенное влияние на морфологию и размеры частиц синтезированной шихты $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ оказывают температура, продолжительность синтеза, природа, концентрация и порядок подачи исходных реагентов[2,3]. В результате исследований установлены условия получения монодисперсных порошков с морфологией частиц в виде хорошо ограненных нано- и микрокубов.

---

[1]Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Barcelona: Institut d`Estudis Catalans. 2001.
[2]Fedorov P.P. *et al. J. Fluorine. Chem.* 2011, **132**(12), 1012-1039.
[3]Лугинина А.А. и др. *Химическая технология.* 2011, **12**(5), 264-270.
[4]Лугинина А.А. и др. *Неорган. хим.* 2012, **48**(5), 617-624.

P-61

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ LnF_3 (Ln=La-Lu, Y)

О. В. Андреев, О. Г. Михалкина, И. А. Разумкова

ФГБОУ ВПО Тюменский государственный университет
625000, Тюмень, ул. Перекопская 15А, E-mail: Likana2004@mail.ru

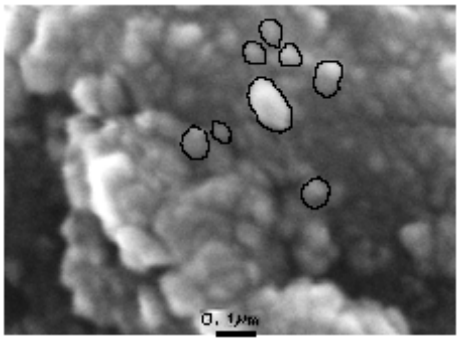
Трифториды редкоземельных элементов РЗЭ используют для создания элементов фотоники, нанофториды перспективны для создания люминесцентных материалов, биомедицинских приложений, катализаторов, поэтому активно разрабатывают способы получения нанофторидов РЗЭ.

Трифториды РЗЭ LnF_3 (Ln=La-Lu, Y) получены воздействием фтористоводородной кислоты с концентрацией от 5 до 50%, взятой в двукратном избытке от стехиометрического количества, на порошки полуторных сульфидов РЗЭ Ln_2S_3 (Ln=La-Lu, Y) при комнатной температуре. В результате протекает быстрая реакция с выделением сероводорода. Образующийся твердый осадок четко ограничен от жидкой фазы.

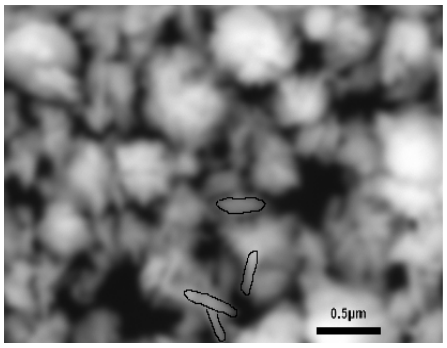
Высушиванием полученного осадка на воздухе при нагревании до 80-90ºС, получены трифториды, по данным ИК-спектроскопии, содержащие значительное количество сорбированной воды. По данным рентгенофазового анализа полученные соединения однофазны. Наличие на дифрактограммах LnF_3 (Ln = La –Nd, Gd, Dy, Y) значительного фона и размытость рефлексов свидетельствует о нанометровом размере частиц. Термическая обработка осадков LnF_3 (Ln=La-Lu, Y) при 200ºС в атмосфере паров пиролиза тефлона приводит к полному удалению сорбированной воды. По данным электронной микроскопии полученные LnF_3 (Ln=La-Lu, Y) имеют микроразмерные частицы.

Для сохранения наноразмерности частиц LnF_3 (Ln = La –Nd, Gd, Dy, Y) и удаления сорбированной воды полученные осадки подвергали вакуумной сушке до 5-7 часов при остаточном давлении в системе не более 1 Па и нагревании до 80-90ºС. По данным ИК-спектроскопии порошки содержат следовое количество сорбированной воды. Рефлексы на дифрактограммах полученных порошков значительно уширены, оценка областей когерентного рассеяния по формуле Селякова-Шеррера показала, что порошки трифторидов состоя из наноразмерных частиц, что согласуется с данными электронной микроскопии. Частицы LnF_3 (Ln = La –Nd) имеют овальную или овально-продолговатую форму (рис. 1А). Порошки LnF_3 (Ln = Gd, Dy, Y) имеют анизотропное уширение рефлексов на дифрактограммах, что характерно для частиц с игольчатой формой (рис. 1Б). Частицы полученных порошков фторидов LnF_3 (Ln = La –Nd, Gd, Dy, Y) имеют хотя бы один из размеров входящий в область нонометровых.

Порошки соединений LnF_3 (Ln = Sm, Ho – Lu) не удалось получить в наноразмерном состоянии.



А, увеличение 0,1 μm



Б, увеличение 0,5 μm

Рис. 1 Снимки сканирующего-электронного микроскопа частиц порошка: А - CeF_3; Б - GdF_3

P-62

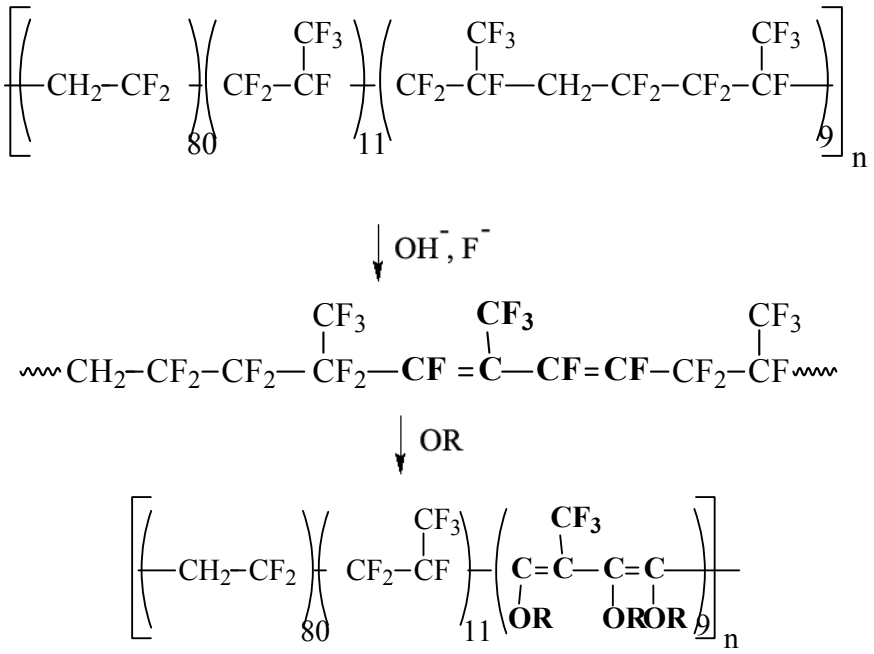
НОВЫЙ ТИП ГРАФТ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

О. В. Баринов, М. В. Журавлев, Н. В. Лебедев, В. А. Губанов

ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», ул. Гапсальская, д.1, 198035, Санкт-Петербург
E-mail: vniisk@mail.ru

В работе исследован новый - одностадийный процесс модификации сополимера на основе ВДФ и гексафторпропилена (ГФП) ВДФ:ГФП=75:25. Модификация проводилась реакцией сополимера в растворе ацетона с раствором гидроксида калия в различных алифатических спиртах.

С помощью ^{19}F, ^{1}H ЯМР спектрометрии и ИК-спектрометрии показано, что в результате модификации образуется графт сополимер, который содержит в своей структуре алкоксидные остатки в виде боковых подвесок и двойные связи в основной цепи фторсополимера. Исследована структура графт сополимера и предложен возможный механизм процесса:



, где R – CH_3, CD_3, CH_2CH_3, CH_2CF_3, $CH(CH_3)CH_3$ и др.

Получаемые в результате материалы обладают комплексом новых физико-механических свойств (квазикомпозиционный материал) - уровнем прочностных свойств подобно завулканизованным резинам, одноверменно с высокой адгезией. Это открывает новые возможности для применения фторсополимеров.

P-63

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ФТОРСОДЕРЖАЩИМ ПАВ

И. В. Аксенова[а], О. В. Баранов[а], В. А Волков[а], А. Ф. Елеев[б], С. С. Хохлов[б], Е. Л. Щукина[а]

[а]Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина
119071, Москва, ул. Малая Калужская,1, E-mail:micella@inbox.ru
[б]ФГУП «Государственный НИИ органической химии и технологии»
111024, Москва, шоссе Энтузиастов, 23, E-mail:dir@gosniiokht.ru

Для придания текстильным материалам одновременно гидро- и олеофобных свойств используются фторсодержащие вещества, способные образовывать на поверхности волокон молекулярную пленку регулярного строения или формировать наношероховатые поверхностные плёнки. Устойчивое качество маслоотталкивающей отделки достигается при использовании веществ, содержащих фторуглеродные радикалы типа $F_3C(CF_2)_n$- , где $n \geq 6$, а для закрепления на поверхности волокон в основной цепи должны присутствовать группы, которые способны взаимодействовать с реакционоспособными группами поверхности волокон.

С целью придания материалам эффектов гидрофобности и олеофобности, сохраняющихся после химической чистки и стирки, был исследован образец фторсодержащего ПАВ – 1,1-дигидроперфтор-4,7-диокса-3,6-диметилдеканон-2-сульфохлорид, который реагирует с веществами типа спиртов при обычных условиях без акцептора хлористого водорода ($R_F = C_3F_7OCF(CF_3)CFOCF(CF_3)$–):

$$R_FC(=O)CH_2SO_2Cl + HOR \rightarrow R_FC(=O)CH_2SO_2 - OR + HCl$$

Проведены исследования адсорбции данного ПАВ из раствора в перхлорэтилене (ПХЭ) и определено модифицирующее действие сформированных слоев. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ = $1{,}1*10^{-4}$ г/л) определена методом Вильгельми - уравновешиванием платиновой пластинки. Исследованы значения адсорбции ПАВ из среды ПХЭ на предварительно модифицированную поверхность волокон плёнкой из раствора гидрофобного полимера – хитозана.

Определены краевые углы смачивания модифицированных тканей водой, маслом и другими жидкостями, найдена оптимальная продолжительность модификации при которой достигается максимальный эффект (наибольшее значение краевого угла смачивания).

P-64

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА СТРОНЦИЯ, СОАКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Yb^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}

Ю. А. Рожнова, А. А. Лугинина, П. П.Федоров, С. В. Кузнецов, В. В.Осико, В. В. Воронов

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия
E-mail: ppf@lst.gpi.ru

В последние годы большой интерес вызывают новые эффективные твердотельные источники белого света (светодиоды белого свечения), которые находят применение для множества прикладных целей, таких как мобильные коммуникации, общее освещение, автомобильные приборные панели, вывески и реклама. Кроме преимуществ в энергосбережении и экологической безопасности светодиоды белого свечения имеют специфические признаки: отсутствие разогрева; безынерционность включения/выключения; регулировка яркости и цвета в полном динамическом диапазоне; полный спектр излучаемого света; встроенное светораспределение; компактность и удобство в установке.

Одним из путей получения белого света является ап-конверсионная (антистоксовая) люминесценция в видимой области спектра в материалах, активированных редкоземельными элементами, при возбуждении ИК лазерными диодами. Большой интерес к ап-конверсионному механизму получения “белой эмиссии” обусловлен возможностью использования в качестве источника возбуждения недорогих, промышленно выпускаемых инфракрасных лазерных диодов λ=980 нм.

Можно выделить два способа получения белого света с использованием ап-конверсии: первый - смешивание в соответствующей пропорции красного, зеленого и синего ап-конверсионных люминофоров, и второй - синтез одного ап-конверсионного люминофора (UC-люминофор), преобразующего инфракрасный свет в комбинацию красного, зеленого и синего цветов. Значительный интерес представляет использование единственного UC-люминофора для получения белого света. Исследования люминесцентных свойств фторидов металлов, соактивированных ионами $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$, и стеклокерамик, содержащих активированные нанофториды, показали, что эти материалы являются перспективными UC-люминофорами [1-4]. В работе представлены результаты исследования синтеза и свойств люминофоров $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$, $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$ (x=0.1-0.2, y=0.01-0.1, z=0.005-0.01). Выбор ионов Yb^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, обусловлен тем, что между ними возможна эффективная передача энергии, а также возможностью превращения инфракрасного излучения в белый свет. Синтез осуществляли соосаждением однофазных порошков флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R= Yb, Er, Tm) фтористоводородной кислотой или раствором фторида аммония из водных растворов соответствующих нитратов. Исследовано влияние на свойства осадка температуры, концентрации, порядка и скорости подачи реагентов. Полученные порошки охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового и дериватографического анализа, люминесцентной спектроскопии. Установлено, что ключевым фактором для получения UC-люминофора белого свечения является концентрация R и температура термообработки люминофора.

---

[1]Fedorov P.P. *et al. J. Fluorine. Chem.* 2011, **132**(12), 1012-1039.
[2] Cao C. *et al.Optics Communications.* 2008, **281**, 1716-1719.
[3]Zhang C. *et al. J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 717-723.
[4]Chen. D. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 251903-1-251903-3.

P-65

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $NAGDF_4$-$NALUF_4$ ПУТЕМ СООСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. Овсянникова, С. В. Кузнецов, П. П. Федоров, В. В. Воронов, В. В. Осико

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38,
E-mail: nuta__1990@mail.ru

Экспоненциальная динамика роста количества публикаций, посвященных синтезу неорганических фторидов в нанокристаллическом состоянии, свидетельствует о значительном интересе к данным веществам [1]. Это обусловлено тем, что нанокристаллические фториды перспективно использовать во многих областях науки и техники, в том числе в медицине для диагностики и терапии рака [2].

Среди описанных в литературе веществ наиболее перспективными для диагностики и терапии рака являются $NaYF_4$, $NaGdF_4$, $NaLuF_4$ и LaF_3, легированные ионами Yb-Er. Для определения оптимальных составов легирующих компонентов с высокими величинами квантового выхода люминесценции необходимо воспроизводимым образом синтезировать однофазные образцы различного химического состава. Для определения областей существования однофазных образцов нами был проведен ряд синтезов в системе $NaGdF_4$-$NaLuF_4$. Иттербий и эрбий в ряду РЗЭ находятся между гадолинием и лютецием, в связи с чем возможно провести обобщение и предположить, что области существования однофазных образцов в данной системе будут соответствовать однофазным областям существования легированных образцов на основе каждого из компонентов системы.

Нами был проведен синтез образцов по методике, детально описанной в [2], которая заключалась в прикапывании раствора нитратов РЗЭ к раствору фторида натрия, взятого в пятикратном избытке, в результате чего образовывалась взвесь осадка, которую отделяли от маточного раствора и промывали. Для полученных образцов были рассчитаны параметры решетки, которые просуммированы на рис.1.

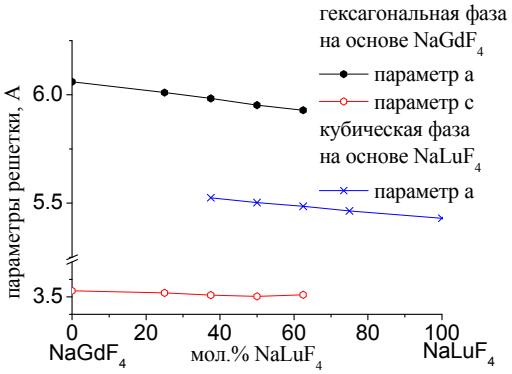


Рис.1. Параметры решетки образцов в системе $NaGdF_4$-$NaLuF_4$.

В результате работы нами были определены области существования однофазных твердых растворов на основе $NaGd_{1-X}Lu_XF_4$ ($x<0.375$) гексагональной сингонии и $NaLu_{1-Y}Gd_YF_4$ ($y<0.375$) кубической сингонии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ (МК-4408.2011.2), гранта РФФИ-12-02-00851 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Г/к №14.740.12.1343).

[1] *Fedorov P.P. et. al. J. Fluorine Chemistry.* 2011, **132(**12), 1012-1039.
[2] *Кузнецов С.В. и др. Российские нанотехнологии.* 2012. (В печати).

P-66

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ В СИСТЕМАХ $NaF-RF_3$ (R-РЗЭ)

Д. С. Лось, С. В. Кузнецов, Е. А. Тупицына, П. П. Федоров, В. В. Воронов, Р. П. Ермаков, В. В. Осико

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38,
E-mail: losik-ik@mail.ru

В последние годы наблюдается очередной всплеск интереса к неорганическим фторидам, вызванный бурным развитием нанотехнологий и открывающимися перспективами инноваций. Создание композитных субмикронных порошков фторидов является перспективным направлением в медицине для диагностики и терапии рака (ФДТ). В качестве таких композитов предполагается использовать люминофоры с высокой эффективностью переноса энергии накачки из ближней ИК-области в видимый диапазон по механизму ап-конверсии.

Среди известных материалов наиболее перспективными являются $NaYF_4$, $NaGdF_4$ и LaF_3, легированные ионами Yb-Er. Выбор фторидов Y, La и Gd объясняется тем, что данные элементы являются т.н. «матричными», т.е. не имеющими полос поглощения и люминесценции в исследуемой области спектра. Наивысшей эффективностью ап-конверсии обладает гексагональная модификация $NaYF_4$:Yb, Er [1]. Целью данной работы было определение условий синтеза однофазных порошков в системе $NaF-GdF_3-LaF_3$, а также $NaYF_4$. В работе использовали метод соосаждения из водных нитратных растворов действием раствора NaF [2]. В ряде синтезов для предотвращения агломерации использовали ПАВ – полиэтиленимин.

Для системы $NaF-GdF_3-LaF_3$ были определены области осаждения из растворов $La_{1-x}Gd_x(NO_3)_3$ однофазных твердых растворов: $La_{1-x-y}Gd_xNa_yF_{3-2y}$ ($0\leq x\leq 0,5$) гексагональной сингонии, $NaGd_{1-x}La_xF_4$ кубической сингонии ($0,21\leq x\leq 0,25$) и $NaGd_{1-x}La_xF_4$ гексагональной сингонии ($0\leq x\leq 0,125$).

Для $NaYF_4$ определено влияние pH на фазовый состав образцов, а также на размер частиц кубической фазы. При использовании щелочных исходных растворов (pH=12) были синтезированы образцы гексагональной сингонии, а при pH менее 12 – кубической сингонии. Установлено влияние времени перемешивания исходных растворов на формирование частиц кубической и гексагональной фаз Оптимальное время перемешивания, за которое происходит вызревание частиц гексагональной фазы составляет около 90 минут. Была отработана методика синтеза аморфных порошков фторидов, при чем размер первичных наночастиц был около 1 нм.

Работа выполнена при поддержке Гранта президента РФ (МК-4408.2011.2), гранта РФФИ-12-02-00851 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Г/к №14.740.12.1343).

---

[1] Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Nanofluorides. // J. Fluorine Chemistry. 2011. V.132. Is.12. P.1012-1039.[2] Кузнецов С.В., Рябова А.В., Лось Д.С. и др. Синтез и люминесцентные характеристики субмикронных порошков на основе фторидов натрия и иттрия, легированных редкоземельными элементами. // Российские нанотехнологии. 2012. (В печати)

P-67

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОКТА(ТРИФТОРМЕТИЛ-ФЕНИЛ)ПОРФИРАЗИНА МАГНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. В. Захаров, Ю. А. Жабанов, С. А. Шлыков, Г. В. Гиричев

Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений,
Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново, Россия
E-mail: shlykov@isuct.ru

Молекулярная структура окта(трифторметилфенил)порфиразина магния ($MgC_{72}H_{32}N_8F_{24}$) в газовой фазе была исследована методом синхронного электроно-графического / масс-спектрометрического (ЭГ/МС) эксперимента при T = 667(5) К, а также с помощью расчетов методом DFT с использованием функционала B3LYP и валентно-трехэкспонентных базисов. Данное сочетание методов хорошо зарекомен-довало себя в предыдущих исследованиях структуры макрогетероциклов[1-4]. В работе был применен способ расчета колебательных поправок с помощью метода молекулярной динамики[5], позволяющий получать равновесные значения расстояний из данных ЭГ.

Установлено, что молекула $MgC_{72}H_{32}N_8F_{24}$ имеет равновесную структуру симметрии D_4 с чередующейся ориентацией трифторметилфенильных заместителей (см. рис. 1), которая создает наибольшее возможное удаление групп CF_3 друг от друга.

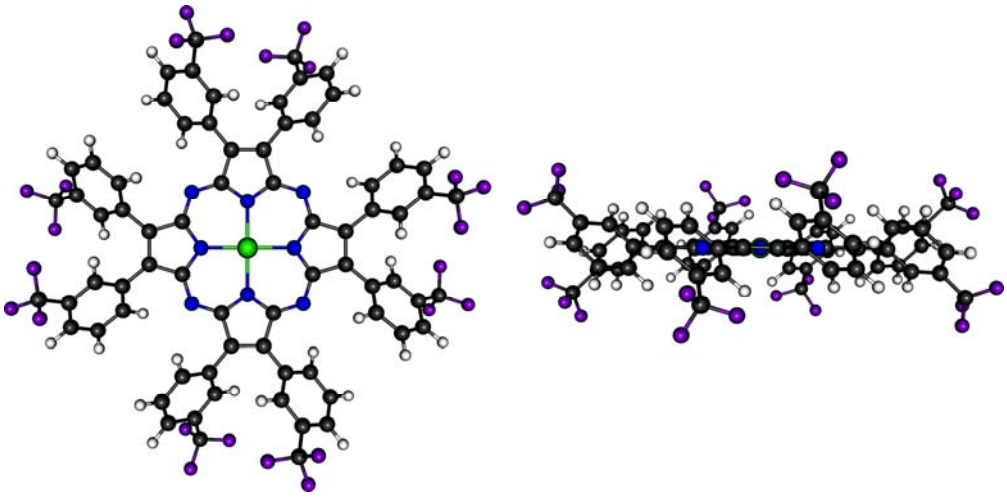


Рис. 1. Структура молекулы окта(трифторметилфенил)порфиразина магния ($MgC_{72}H_{32}N_8F_{24}$), вид перпендикулярно (слева) и параллельно (справа) плоскости макроцикла

Макроцикл имеет структуру, близкую к плоской (отклонение значений двугранных углов от 180º – менее 3º). Двугранный угол между плоскостями фенильных колец и пиррольных фрагментов составляет 27º. Экспериментально определенное межъядерное расстояние r_e(Mg-N) = 1.955(13) Å, рассчитанное квантово-химически – 1.986 Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00884а).

[1]Zakharov A. V. *et. al. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 3472-3477.
[2]Zakharov A. V. *et. al. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 8570-8579.
[3]Girichev G. V. *et. al. J. Mol. Struc.* 2010, **978**, 163-169.
[4]Tverdova N. V. *et. al. Structural Chemistry 2011,* **22**, 319-325.
[5] Wann D. A. *et. al. J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 9511.

P-68

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ ТРИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Г. В. Гиричев[а], Н. В. Твердова[а], С. А. Шлыков[а], Н. П. Кузьмина[б], И. Г. Зайцева[б], В. В. Рыбкин[а]

[а]Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Энгельса, 7, 153000, Иваново, Россия
[б]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы д. 1, стр. 3, 11999, Москва, Россия
E-mail: girichev@isuct.ru

Молекулярное строение трис-гексафторацетилацетонатов лантанидов [$M(hfa)_3$, M = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu] исследовано в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также квантовохимически. Установлено, что координационный полиэдр LnO_6 имеет конфигурацию симметрии D_3. Для всех комплексов $M(hfa)_3$ определены r_a-, r_g- и r_{h1}-структурные параметры.

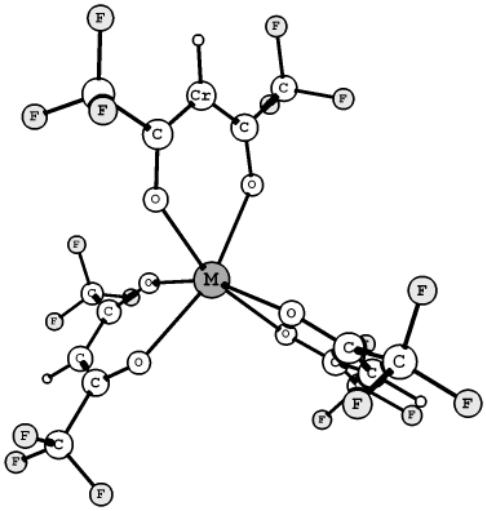


Рис. 1. Структура мономерной молекулы трис-гексафторацетилацетонатов лантанидов

Масс-спектрометрическим методом с использованием двойной двухтемпературной эффузионной ячейки исследованы перегретые пары $La(hfa)_3$, $Nd(hfa)_3$, $Sm(hfa)_3$, $Gd(hfa)_3$, $Dy(hfa)_3$, $Ho(hfa)_3$, $Yb(hfa)_3$, $Lu(hfa)_3$, с целью определения вида молекулярных форм, присутствующих в паре при различной степени его перегрева, и температуры полного разложения комплексов. Установлено, что при одинаковой температуре верхней и нижней камер эффузионной ячейки, а также при незначительном перегреве, пары перечисленных комплексов сильно олигомеризованы (обнаружены мономерные, димерные и тримерные формы). При перегреве паров выявлена низкая термическая устойчивость олигомерных форм, стабильность которых убывает в ряду La→Lu.

Выявлено влияние природы металла на летучесть и характер фрагментации хелатных комплексов. Найдены условия существования мономерных форм этих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00884а).

P-69

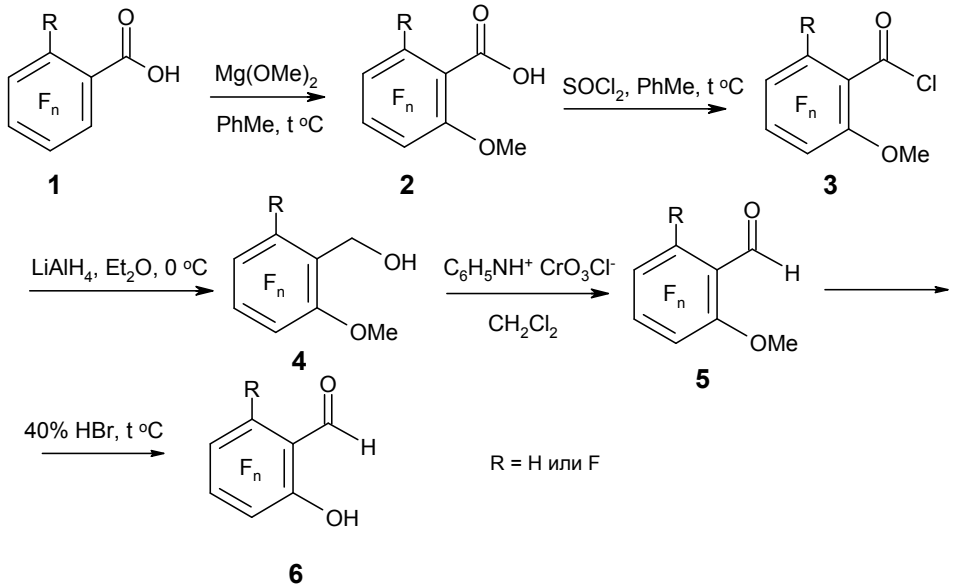
ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ 2-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Е. В. Щегольков, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского соединений УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620990, Екатеринбург, Россия
E-mail: schegolkov@ios.uran.ru

Салициловый альдегид широко используется в органическом синтезе и анализе. Его применяют в синтезе гетероциклов ряда бензофурана, кумарина и др.[1] Помимо этого наличие в молекуле альдегидной и гидроксильной группы обусловливает его комплексообразующие свойства. 3,4,5-Трифтор- и 3,4,5,6-тетрафтор-2-гидроксибензальдегиды ранее были неизвестны. Нами предложена схема синтеза полифторированных салициловых альдегидов 6 на основе полифторбензойных кислот 1.

Первая стадия синтеза представляет собой *орто*-замещение атома фтора в кислотах 1 под действием метилата магния.[2] Следует отметить, что при замене метилата магния на метилат натрия происходит замещение атома фтора в *пара*-положении. Прямое восстановление метоксизамещенных кислот 2 было безрезультативным. В связи с этим из кислот 2 получены хлорангидриды 3, обработка которых литий алюмогидридом в абсолютном диэтиловом эфире при 0 °C позволила получить бензиловые спирты 4. Под действием пиридиния хлорохромата спирты 4 окислялись в метоксизамещенные альдегиды 5, гидролиз метоксигруппы которых осуществлен при длительном кипячении в 40%-ной HBr. В результате нами получены 3,4,5-трифтор- и 3,4,5,6-тетрафтор- салициловые альдегиды 6 с общим выходом ~ 20% в пересчете на исходные кислоты 1.



Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 12-М-23-2054, 11-3-НП-505) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-837.2012.3).

[1]Химическая энциклопедия / *под ред. Н.С. Зефирова.* М.: Большая рос. энцикл. 1995. Т.4. С. 289.
[2]Bazyl' I.T. *et al. J. Fluor. Chem.* 1999, **94**, 11-13.

P-70

ТРИБОПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ 1,1-ДИГИДРОПЕРФТОР-4,7-ДИОКСА-3,6-ДИМЕТИЛДЕКАНОН-2-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

С. С. Хохлов, А. В. Дунаев, К. Н. Герасимов, А. Ф. Елеев

Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный НИИ органической химии и технологии»,
шоссе Энтузиастов, 23, Москва, 111024, E-mail: dir@gosniiokht.ru

Разработка стабильных по составу и свойствам трибопрепаратов для повышения износостойкости и ресурса различных машин и оборудования является актуальной задачей. В этом плане уникальными свойствами обладают соли полифторсодержащих сульфокислот, описанные в патенте[1]. Установлено, что превосходные противоизносные свойства придают маслам фтортензиды формулы:

$[C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)C(=O)CH_2SO_2O]_n$ M,

где n = от 1 до 3 соответственно для M = Li, Na, Mg, Zn, Cu, Al, In и др.

Так например, для пары трения «сталь-сталь» при введении в масло цинковой соли в количестве 0,002% резко снижается скорость износа на 30-88%, а для фтортензидов, где M = In (n = 2 и 3, смесь двух- и трехвалентных солей) наблюдается явление кажущейся безизносности в течение длительного периода работы механизма. Трибологические исследования проводились в лаборатории ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка Россельхозакадемии».

Для оптимизации состава перспективного трибопрепарата были синтезированы индивидуальные двух- и трёхвалентные индиевые соли. Влияние солей на снижение коэффициента трения исследовалось по схеме «палец-диск» при диаметре пятна контакта на пальце 0,71 мм и нагрузках до 60 Н на трибометре TRB-S-DE фирмы CSM Instruments, Швейцария. Установлено, что добавки вышеназванных солей в концентрациях от 0,004 до 0,05% к маслам М-10$Г_{2Н}$ или М-20А снижают коэффициент трения в 1,2 раза при малых нагрузках и в 1,5 раза при нормальных и повышенных.

---

[1] *Елеев А.Ф. и др., Противоизносная присадка к маслам и топливам,* Патент РФ № 2206605, 2003 г.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Beier P.	**PL-13**
Billard T.	**PL-14**
O'Hagan David	**PL-11**
Kvicala Jaroslav	**PL-15**
Miyoshi H.	PL-08
Sandford G.	**PL-06**

А

Адаменко Н. А.	P-46
Адонин Н. Ю.	O-09, **O-10**
Аксенова И. В.	**P-63**
Аксиненко А. Ю.	**P-01**, P-02, P-04
Акулинина Е. А.	O-06
Александрова Ю. Н.	O-16
Андреев О. В.	P-61
Анохина Е. А.	O-16
Астахова В. В.	O-35, **P-28**
Афанасьева Е. С.	**P-52**
Ахманов А. С.	O-21

Б

Баленкова Е.С.	PL-04, P-30
Барабанов В. Г.	**PL-01**
Барабанов С. В.	O-37
Бараковская И. Г.	O-33, P-05
Баранов О. В.	P-63
Барышникова М. А.	PL-09
Бардин В. В.	**O-09**, O-10
Баринов О. В.	P-16, **P-62**
Баскин З. Л.	**O-25**
Белая И. Г.	PL-05
Беляков П. А.	P-31, P-32
Беренблит В. В.	P-15, P-16, P-41
Бильдинов И. К.	**P-17**, P-18
Бирюкова М. И.	**O-23**
Биспен Т. А.	P-15
Благодатских И. В.	O-24
Богданова О. С.	O-02
Божок Т. С.	**P-25**
Бойко В. Э.	O-33, P-45
Болдырев К. Н.	P-58
Болтачева Н. С.	**P-38**
Болтнева Н. П.	P-03
Большаков А. И.	O-15, P-51
Бородина Е.А.	O-34
Бузин М.И.	O-24
Бузник В. М.	O-11, O-14, O-15, O-17, O-23, O-27, P-45, P-46, P-51, P-55
Булычев Ю. Н.	PL-09
Бумагин Н. А.	P-26

Бургарт Я. В. PL-03, **O-05**, O-32, P-14, P-69
Бутковская Л. А. O-02

В

Вавилова С. Ю. **P-54**
Ваганова Т. А. O-19, P-06
Васильев Н. В. **O-29**, P-33, P-34, P-35
Варзацкий О. А. **PL-05**
Вершинин Д. А. O-02
Власова З. В. P-20
Войлов В. Д. O-16
Волков В. А P-63
Волконский А. Ю. P-12
Волошин Я. З. PL-05
Вопилов Ю. Г. O-27
Вопилов Ю. Е. O-23
Воробьева Д. В. O-03, **O-31**
Воронов В. В. O-22, O-26, P-58, P-60, P-64, P-65, P-66
Вострикова О. В. O-02
Выгодский Я. С. O-24

Г

Галенко Т. Г. P-04
Гатилов Ю. В. O-34, P-06
Герасимов К. Н. P-21, P-70
Гиричев Г. В. P-67, **P-68**
Годовиков И. А. O-28
Голанцов Н. Е. P-26
Гололобов Ю. Г. **O-37**
Голубев А. С. **O-04**, PL-09
Голубчиков О. А. O-08
Горева Т. В. P-01, P-02
Гороховский А. В. O-23
Горяева М. В. PL-03
Гракович П. Н. PL-16, **O-20**, **P-47**, **P-48**, **P-49**
Грибанев Д. А. **P-05**
Григорьев А. Я. P-47
Губанов В. А. P-16, P-62
Гусев Д. В. O-04, PL-09, P-07, P-08
Гусейнов Г. PL-12
Гуцев Д. М. P-47

Д

Данченко С. Г. O-20
Деженкова Л. Г. PL-09
Денисенко И. В. PL-05
Дикусар Е. А. P-27
Долгушин Ф. М. P-05
Должиков Ю. С. P-36
Дон В. Л. P-27
Дунаев А. В. P-70
Дьячков А. В. P-40

Дяченко В.И. **O-24**, P-45

Е

Елеев А. Ф. P-21, **P-22**, P-63, P-70
Емельянов Г. А. **P-41**
Епишина Т. А. P-01, P-02
Ермаков Р. П. P-66

Ж

Жабанов Ю. А. P-67
Жандаров С. Ф. O-20
Жаров А. А. **O-13**
Журавлев М. В. P-62

З

Зайцев А. В. **O-07**, PL-08
Зайцева И. Г. P-68
Закаров А. PL-12
Запевалов А. Я. P-39
Затонский Г. В. P-34
Захаров А. А. P-18
Захаров А. В. P-67
Зверев Г. А. **P-46**
Зиннуров М. М. P-18
Злобин А. В. P-40
Золотарь Р. М. P-27
Зонов Я. В. **O-36**
Зотова М. А. O-03
Зубавичус Я. В. O-18

И

Иваницкий Г. PL-12
Иванов Л. Ф. PL-16, P-47, P-48, P-49
Иванов В. Б. O-18
Иванова А. Е. O-32, **P-14**
Ивановская Н. П. P-33, P-35
Игнатьева Л. Н. P-46
Игумнов С. М. O-21, O-24, O-33, P-45
Ильин М. М. O-06

К

Кабаева Н. М. P-05
Кадыров А. А. P-08
Казуров А. В. P-46
Калинин В. Н. O-07, O-28, PL-08
Калинин Л. А. PL-16
Калиниченко Е. Н. P-25
Каргаполова И.Ю. O-34
Кармен Н. PL-12
Карпов В. М. O-01, O-36
Катемак А. А. **P-08**

Кирюхин Д. П. **O-15**, O-23, P-50, P-51, P-53
Кичигина Г. А. O-15, **P-50**, **P-51**
Клецков А. В. P-26, P-27
Кодесс М. И. P-39
Козен А. Л. P-23
Колесниченко В. В. P-44
Колдобский А. Б. **O-28**
Колчина Е. Ф. **P-19**
Комарова О. А. O-08
Кондратьев В. Б. **O-00**, P-20, P-22
Кононевич Ю. Н. **P-11**
Кострюкова Т. С. O-29, **P-33**, **P-34**, **P-35**
Кочанов А. С. P-18
Красикова Р. Н. **PL-10**
Краснов А. П. O-18
Крылов И. М. O-03
Кудашев С. В. O-18
Кудяков Ю. С. PL-03
Кузнецов С. В. **O-22**, O-26, P-58, P-59, P-60, P-64, P-65, P-66
Кузнецова В. Ю. O-23, **P-55**
Кузьмина Н. П. P-68
Кулагина Т. П. O-27
Кумеева Т. Ю. O-15, **P-53**
Курявый В. Г. **O-17**, P-46
Курыкин М. А. **P-23**
Кусов С. З. O-19, P-06
Кутыга О. Н. O-02
Кухарь В. П **PL-07**
Кущ П. П. O-15, P-50, P-51

Л

Лабоднева Н. О. **P-12**
Лазарева Н. Н. P-52
Лахвич Ф. А. P-10
Лебедев Н. В. P-15, P-16, P-62
Левковская Г. Г. P-27
Ливанцов Н. А. P-26
Липунова Г. Н. O-30
Логинова Н. Н. **O-12**, **P-42**, P-43, P-44
Лось Д. С. O-22, **P-66**
Лугинина А. А. **P-60**, P-64
Лущекина С. В. P-03

М

Маевский Е. И. **PL-12**
Маилян А. К. O-03
Максимов А. М. P-24
Малыхин Е. В. **O-19**, **P-06**
Мартынов И. В. P-02
Матюхин А. Ю. **P-40**
Махаева Г. Ф. P-03, P-04
Маякова М. Н. **O-26**, **P-58**

Медведева А. И. P-37
Меженкова Т. В. O-01
Мельник О. А. O-24, P-45
Меньшиков В. К. P-45
Меркулов Е. Б. P-46
Мирошниченко А. В. O-02
Михалкина О. Г. **P-61**
Молдавский Д. Д. P-15
Москалик М. Ю. **O-35**, P-28
Москвин Д. И. O-13
Мороз В. PL-12
Морозов И. В. P-59
Морозова Н. Б. O-06
Музалевский В. М. PL-04, P-30
Музафаров А. М. P-11
Мухамадиева Г. Р. **P-03**

Н

Нагаев В. М. P-22
Назаров В. Г. O-16
Невинская Н. Б. P-43
Некрасов Ю. С. O-06
Ненайденко В. Г. **PL-04**, P-09, P-30
Никитин А. Я. P-27
Никитин Л. Н. O-24, **P-45**
Никошина А. В. O-38
Никульшин П. В. **P-24**
Новаков И. А. O-18
Носова Э. В. **O-30**

О

Овсянникова А. А. **P-65**
Ольшевская В. А. O-07, PL-08
Оранский Д. В. PL-05
Орлов А. PL-12
Орлова Е. PL-12
Орлова Н.А. **O-34**
Осико В. В. O-22, O-26, P-58, P-60, P-64, P-65, P-66
Осин Н. С. P-33, P-35
Осипов С. Н. **O-03**, O-31
Ославский А. И. P-49
Острижко Ф. Н. P-42

П

Панченко В. Я. O-21
Панюшкин В. В. **P-30**
Парамонов Д. В. P-33
Пармон В. Н. O-10
Перегудов А. С. O-04, O-37, P-05
Петкевич С. К. **P-26**, **P-27**
Петровский П. В. O-37 ,P-05
Пивень Ю. А. P-10

Платонов В. Е. **O-01**, O-36, P-24
Плашкин В. С. P-16
Подлесская Н. К. P-42, **P-43**
Подсевалов П. В. P-17, **P-18**
Попков О.В. O-23
Поткин В. И. P-26, P-27
Пригорелов Г. А. **O-08**
Пророкова Н. П. **O-14**, O-15, P-53, P-54

P

Разумкова И. А. P-61
Рахимов А. И. **O-02**
Рахимова Н. А. **O-18**
Ревельский А. И. O-38
Ревельский И. А. **O-38**
Родиновская Л. А. P-31, P-32
Родионов В.И. O-19
Рожнова Ю. А. **P-64**
Рудакова Е. В. **P-04**
Рыбкин В. В. P-68
Рябова А.В. O-22, O-26, P-58

C

Салоутин В. И. **PL-03**, O-05, O-32, P-14, P-39, P-69
Салоутина Л. В. **P-39**
Сальникова М. А. O-08
Семейкин А. С. O-08
Сивец Г. Г. P-25
Сиган А. Л. O-07, P-12
Симбирцева Г. В. O-16
Сименел А. А. O-06
Синяков В. Р. O-01
Слепухин П. А. P-39
Слепцова С. А. P-52
Слободюк А. Б. P-46
Смирнов А. В. O-20, P-48
Смирнов М. А. **O-27**
Смирнова В. Г. P-35
Смотрин С. М. P-49
Снегур Л. В. **O-06**
Соколов В. Б. P-01, **P-02**, P-04
Соколов В. И. **O-21**, P-45
Сорочинский А. PL-07
Старикова З. А. O-06
Стерлин С. Р. P-41
Столяров В.П. O-16
Струков О. Г. **P-20**
Супоницкий К. Ю. O-04

T

Тарасов В. П. O-27

Твердова Н. В. P-68
Темников М. Н. P-11
Тихонова И. А. P-05
Толстопятов Е. М. **PL-16**
Тришин Ю. Г. **P-37**
Трофимов Д. Н. P-43, **P-44**
Тугашов К. И. P-05
Тупицына Е. А. P-66
Турченюк К. PL-07
Тютюнов А. А. **O-33**

У

Украинская С. И. P-36
Ушакова И. В. **P-29**

Ф

Федоров А. Е. **P-31**, **P-32**
Фёдорова А. А. **P-59**
Федоров П. П. O-22, O-26, **P-56**, **P-57**, P-59,P-60, P-64, P-65, P-66
Федоровский О. Ю. **P-07**, P-13
Федосеева М. В. O-38
Федулин А. И. P-59
Феничев И. М. **P-15**
Филиппова А. А. P-23
Филякова В. И. P-38
Филякова Т. И. P-39
Фирсов А. Н. P-23
Фокин Е. А. P-20
Фрон Х.-И. O-09

Х

Хайдуков Е. В. O-21, P-45
Харитонов А. П. **O-16**
Харитонова Л. Н. O-16
Хлебникова Т. С. **P-10**
Холодков И. В. P-53
Холстов В. И. **PL-02**, P-20, P-22
Хохлов А. Р. O-24
Хохлов С. С. **P-21**, P-22, P-63
Хрусталев В. Н. O-37
Худина О. Г. O-32, P-14

Ц

Цветков А. А. P-40
Цветков Н.П. O-28
Цехмистер В. И. P-20

Ч

Чапуркин В. В. **P-36**
Чапуркин С. В. P-36

Чарушин В.Н.	O-30, P-38
Чепик О. П.	P-27
Чернецова Е.С.	O-38
Чижов Д. Л.	P-38
Чкаников Н. Д.	**PL-09**, O-04, O-07, P-07, P-08, P-12, P-13
Чупахин О. Н.	PL-03, O-05

Ш

Шабалин А. Ю.	O-10
Шаинян Б.А.	**PL-17**, P-29
Шандинцев В.А.	O-24
Шастин А. В.	PL-04, P-30
Шафеева М. В.	P-37
Швецов И. Н.	P-18
Шевченко Н. Е.	P-09
Шелестова В. А.	O-20
Шестопалов А. М.	P-31, P-32
Шидловский А. Ф.	O-04, PL-09
Шлыков С. А.	**P-67**, P-68
Шматова О. И.	**P-09**
Штиль А. А.	**PL-08**, PL-09
Шукшин В. Е.	P-58
Шундрина И.К.	O-19, P-06
Шур В. Б.	P-05

Щ

Щегольков Е.В.	**O-32**, **P-69**
Щелик И. С.	**P-13**
Щербаков К. В.	O-05
Щукина Е. Л.	P-63

Ю

Юрков Г. Ю.	**O-11**,O-23, P-45, P-55

Я

Якунина Н. Г.	PL-09
Ячевский Д.С.	P-38