

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ИНЭОС

**ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им.
А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ**

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЗАО НПО «ПИМ-ИНВЕСТ»

АНО НИЦ ИНЭОС

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



**РОССИЙСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ (РФФИ)**

<http://www.rfbr.ru>



**ЗАО НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ «Пим-ИНВЕСТ»**

<http://www.fluorine.ru>

**Deutsches Wissenschafts- und
Innovationshaus – Moskau**



**Deutschland
Land der Ideen**

**ГЕРМАНСКИЙ ДОМ НАУКИ И
ИННОВАЦИЙ (DWIH)**

**GERMAN HOUSE OF RESEARCH AND
INNOVATION (DWIH)**

<http://www.dwih.ru>



ООО "ИнЭНЕРДЖИ"

<http://www.inenergy.ru>



Компания "АКРУС"

<http://www.acrus.ru>



Компания "abcr"

<http://www.abcr.de>

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А. М. Музафаров - Председатель Оргкомитета

С. М. Игумнов - Зам. председателя

Л. Л. Гервиц - Зам. председателя

В. Л. Дон – Секретарь конференции

Члены оргкомитета

В. Г. Барабанов (РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург)

Д. В. Воробьева (ИНЭОС РАН, Москва)

А. Д. Дильман (ИОХ РАН, Москва)

В. А. Губанов (ФГУП «ВНИИСК», Санкт-Петербург)

С. П. Круковский (ИОХ РАН, Москва)

Н. Н. Логинова (ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург)

С. Е. Любимов (ИНЭОС РАН, Москва)

В. Г. Ненайденко (МГУ, Москва)

Е. Е. Николаева (ИНЭОС РАН, Москва)

С. Н. Осипов (ИНЭОС РАН, Москва)

В. И. Салоутин (ИОХ УрО РАН, Екатеринбург)

О. А. Серенко (ИНЭОС РАН, Москва)

Н. Д. Чкаников (ИНЭОС РАН, Москва)

О. А. Хитрова (ИНЭОС РАН, Москва)

ПОЧЕТНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

академик РАН **И. П. Белецкая** (Москва)

академик РАН **Ю. Н. Бубнов** (Москва)

академик РАН **В. М. Бузник** (Москва)

академик РАН **М. П. Егоров** (Москва)

академик РАН **О. М. Нефедов** (Москва)

академик РАН **В. Н. Чарушин** (Екатеринбург)

академик РАН **О. Н. Чупахин** (Екатеринбург)

член-корреспондент РАН **С. О. Бачурин** (г. Черноголовка)

член-корреспондент РАН **П. А. Стороженко** (Москва)

д.х.н. **А. Я. Запевалов** (Екатеринбург)

д.т.н. **В. Б. Кондратьев** (Москва)

д.х.н. **В. Е. Платонов** (Новосибирск)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

А. С. Голубев (ИНЭОС РАН, Москва)

В. Л. Дон (ИНЭОС РАН, Москва)

Е. Е. Николаева (ИНЭОС РАН, Москва)

С. Н. Осипов (ИНЭОС РАН, Москва)

О. А. Попова (ИНЭОС РАН, Москва)

Н. Д. Чкаников (ИНЭОС РАН, Москва)

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

26 июня 2016 г.

- 16.00 - 20.00 **Регистрация**
18.00 - 21.00 **Welcome Party**

27 июня 2016 г.

- 9.30 - 10.30 **ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ**
академик РАН **А.М. Музафаров**

Мемориальная сессия, посвященная 110-летию академика
И. Л. Кнунянца
- 10.30 - 13.30 **СЕССИЯ 1**
Председатель - **Н.Д. Чкаников**
- 10.30 **O-01** **С. М. Игумнов** (Россия)
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
- 10.50 **PL-01** **В. Г. Барабанов** (Россия)
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В РНЦ «ПРИКЛАДНАЯ
ХИМИЯ»
- 11.20 **O-02** **В. Kokschi** (Германия)
FLUORINE IN PEPTIDE AND PROTEIN ENGINEERING
- 11.40 - 12.00 *Кофе-брейк*
- 12.00 **PL-02** **S. Fustero** (Испания)
NEW STRATEGIES FOR THE SYNTHESIS OF MONOFLUORINATED
COMPOUNDS
- 12.30 **PL-03** **G. Sandford** (Великобритания)
SELECTIVE DIRECT FLUORINATION STRATEGIES
- 13.00 **PL-04** **В. И. Салютин** (Россия)
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИМ
ГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫМ АЗИНАМ
- 13.30 - 14.30 *Обед*
- 14.30 – 17.40 **СЕССИЯ 2**
Председатель - **Н. Ю. Адонин**
- 14.30 **PL-05** **N. Shibata** (Япония)
DEVELOPMENT OF SHELF-STABLE IODONIUM REAGENTS FOR
FLUORO-FUNCTIONALIZATION REACTIONS
- 15.00 **PL-06** **T. Billard** (Франция)
FLUOROALKYLTHIOLATION REACTIONS: TOWARDS THE
DEVELOPMENT OF A FAMILY OF MULTIPOTENT AND VERSATILE
REAGENTS

- 15.30 O-03 **В. Е. Платонов** (Россия)
ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИФТОРАРЕНОВ С БЕНЗОТИОФЕНОВЫМ И
ТИЕНОПИРИДИНОВЫМ ОСТОВАМИ В ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ
ПОЛИФТОР-*орто*-ХЛОРАРЕНТИОЛОВ С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ
- 15.50 O-04 **А. И. Рахимов** (Россия)
ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ПОЛИМЕРОВ
- 16.10 - 16.30** *Кофе-брейк*
- 16.30 PL-07 **А. Д. Дильман** (Россия)
ДИФТОРКАРБЕН КАК СТРОИТЕЛЬНЫЙ БЛОК
- 17.00 O-05 **Н. В. Васильев** (Россия)
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ
ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
- 17.20 O-06 **В. Г. Назаров** (Россия)
ПОВЕРХНОСТНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ – НОВЫЕ
НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЕНИЯ
- 17.40 – 19.00** **1-я СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ** **P-01 – P-44**

28 июня 2016 г.

- 9.30 - 11.30** **СЕССИЯ 3**
Председатель - **J. Kvíčala**
- 9.30 PL-08 **J. Rábai** (Венгрия)
PRACTICE OF FLUOROUS BIPHASIC CHEMISTRY
- 10.00 PL-09 **D. O'Hagan** (Великобритания)
FLUORINE AS A STEREOELECTRONIC TOOL IN THE DESIGN OF
PERFORMANCE ORGANIC MOLECULES
- 10.30 PL-10 **Я. В. Бургарт** (Россия)
ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИЕ 2-АРИЛГИДРАЗОНО-1,3-
ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
- 11.00 PL-11 **Н. Ю. Адонин** (Россия)
ФТОРИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА:
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ
- 11.30 – 12.00** *Кофе-брейк*

**11th REGULAR GERMAN-RUSSIAN-UKRAINIAN SYMPOSIUM
ON FLUORINE CHEMISTRY**

- 12.00 - 12.10** **Opening Ceremony**
M. Krispin, Coordinator of German House of Research and Innovation
(DWH) Presentation of DWH activities
- 12.10 – 13.30** **SESSION 4**
Chairman – **S. N. Osipov**
- 12.10 O-07 **S. Riedel** (Germany)
FLUORINE-RICH FLUORIDES: NEW INSIGHTS INTO THE
CHEMISTRY OF POLYFLUORIDE ANIONS

- 12.30 **O-08** **A. S. Golubev** (Russia)
4-FLUOROALKYL-9H-PYRIMIDO[4,5-*b*]INDOLES: SYNTHESIS AND
CYTOTOXICITY
- 12.50 **O-09** **D. Lentz** (Germany)
BUCKYBOWLS MEET FLUORINE
- 13.10 **O-10** **M. Finze** (Germany)
FLUORO AND HYDRIDO CYANOBORATES
- 13.30 - 14.30** *Lunch*
- 14.30 – 16.00** **SESSION 5**
Chairman – **S. Riedel**
- 14.30 **PL-12** **V. G. Nenaidenko** (Russia)
FLUORINATED ALKENES AND ACETYLENES IN THE SYNTHESIS
OF
PRACTICALLY USEFUL COMPOUNDS
- 14.50 **O-11** **U. Radius** (Germany)
NICKEL-CATALYZED DERIVATIZATION OF
POLYFLUOROARENES VIA C-F BOND CLEAVAGE
- 15.10 **O-12** **B. Hoge** (Germany)
PERFLUOROALKYL SILOXAN DERIVATIVES
- 15.30 **PL-13** **B. A. Shainyan** (Russia)
HIGHLY UNSATURATED AND HETEROCYCLIC COMPOUNDS ON
THE BASIS OF TRIFLUOROMETHANESULFONAMIDE
- 16.00 – 16.20** *Coffee-break*
- 16.20 – 18.20** **SESSION 6**
Chairman – **A.S. Golubev**
- 16.20 **O-13** **S. V. Kuznetsov** (Russia)
POLYCRYSTALLINE MATERIALS FOR PHOTONICS ON THE BASIS
OF GROUP II AND GROUP III METAL FLUORIDES
- 16.40 **O-14** **M. Hopkinson** (Germany)
VISIBLE LIGHT PHOTOREDOX ACTIVATION FOR THE
PREPARATION OF FLUORINATED COMPOUNDS
- 17.00 **O-15** **E. B. Shchegol'kov** (Russia)
SYNTHESIS OF POLYFLUOROSALICYLIC ACID DERIVATIVES
AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY
- 17.20 **O-16** **N. Ignat'ev** (Germany)
CATALYSIS WITH TRIS(PENTAFLUOROETHYL)-
DIFLUOROPHOSPHORANE, (C₂F₅)₃PF₂
- 17.40 **O-17** **V. E. Boiko** (Russia)
SYNTHESIS AND STUDIES OF REACTIVITY OF SILICON-
CONTAINING ORGANOFUORINE COMPOUNDS
- 18.00 **O-18** **Yu. G. Shermolovich** (Ukraine)
SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING 1,4-TRIAZINE-1,1-DIOXIDES
FROM 1,1-DIHYDROPOLYFLUOROALKYL SULFONES

29 июня 2016 г.

- 9.30 – 11.30** **СЕССИЯ 7**
Председатель - **N. Shibata**
- 9.30 **PL-14** **J. Kvičala** (Чешская Республика)
SYNTHESIS, APPLICATION AND RECYCLE OF TRANSITION METAL COMPLEXES BEARING HEAVY AND MEDIUM FLUOROUS NHC LIGANDS
- 10.00 **PL-15** **T. Yamazaki** (Япония)
SYNTHETIC APPLICATION OF 1-CHLORO-1,2,2,2-TETRAFLUOROETHANE
- 10.30 **O-19** **Т. В. Меженкова** (Россия)
ГЕНЕРИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ПЕРФТОРБЕНЗОЦИКЛО-АЛКЕНИЛЬНЫХ КАТИОНОВ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНОЙ ПЕРФТОРИЗОПРОПИЛЬНОЙ ГРУППОЙ У КАТИОННОГО ЦЕНТРА
- 10.50 **O-20** **В. И. Филякова** (Россия)
ЛИТИЕВЫЕ ЕНОЛЯТЫ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ, 1,3,5- И 1,2,4-ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
- 11.10 **O-21** **Д. С. Пашкевич** (Россия)
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ
- 11.30 – 11.50** *Кофе-брейк*
- 11.50 – 13.30** **СЕССИЯ 8**
Председатель - **В. М. Бузник**
- 11.50** **PL-16** **С. А. Хатипов** (Россия)
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ
- 12.20 **O-22** **Н. Н. Логинова** (Россия)
ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНОВ
- 12.40 **O-23** **В. В. Семенов** (Россия)
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИКРОИГЛ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУСПЕНЗИИ МИКРОЧАСТИЦ КАРБОНИЛЬНОГО ЖЕЛЕЗА ВО ФТОРОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ
- 13.00 **O-24** **С. П. Круковский** (Россия)
ПОЛИПЕРФТОРАЛКИЛЕНОКСИДЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ
- 13.20 – 13.30 Выступления спонсоров конференции
- 13.30 - 14.30** *Обед*

- 14.30 – 17.10** **СЕССИЯ 9**
 Председатель - **С. А. Хатипов**
- 14.30 **О-25** **А. П. Харитонов** (Россия)
 ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД
 УЛУЧШЕНИЯ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ
 ИЗДЕЛИЙ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
- 14.50 **О-26** **Н. П. Пророкова** (Россия)
 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО
 БИКОМПОНЕНТНОГО ВОЛОКНА
- 15.10 **О-27** **В. А. Губанов** (Россия)
 ВУЛКАГЕНТЫ ДЛЯ ПЕРФТОРКАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ
 НИТРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ. МЕХАНИЗМ ВУЛКАНИЗАЦИИ.
 СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
- 15.30 **О-28** **Е. Ю. Ладиллина** (Россия)
 ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ
 ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПОЛУЧЕНИЕ И
 СВОЙСТВА
- 15.50 **О-29** **Н. В. Садовская** (Россия)
 МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И
 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОМПОЗИТАХ ПТФЭ ПРИ
 ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ
- 16.10 – 16.30** *Кофе-брейк*
- 16.30 **О-30** **Д. П. Кирюхин** (Россия)
 СОЗДАНИЕ НОВЫХ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫХ
 КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
 РАСТВОРОВ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
- 16.50 **О-31** **Н. А. Белов** (Россия)
 ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО
 РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ
- 17.10 – 18.30** **2-я СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ** **Р-45 – Р-92**
- 19.00** **Банкет**

30 июня 2016 г.

- 9.30 – 13.30** **СЕССИЯ 10**
 Председатель - **А. Д. Дильман**
- 9.30 **О-32** **С. А. Хатипов** (Россия)
 ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ И
 НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПТФЭ. ДЕСТРУКЦИЯ ИЛИ
 СШИВАНИЕ?
- 9.50 **О-33** **Я. В. Зонов** (Россия)
 КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
 БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ И ИХ АЛКИЛ- И
 ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ В СИСТЕМЕ CO-SbF₅

- 10.10 **О-34** **А. Я. Запевалов** (Россия)
ИНТЕРНАЛЬНЫЕ И ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРФТОРОКСИРАНЫ В
СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ
- 10.30 **О-35** **Е. И. Маевский** (Россия)
О БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ (РЕАКТОГЕННОСТИ)
ЭМУЛЬСИЙ ПЕРФТОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
- 10.50 **О-36** **Е. В. Беляева** (Россия)
СОЗДАНИЕ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ
ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА
- 11.20 **О-37** **А. А. Маркова** (Россия)
ФОТОНЕКРОЗ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК ПРИ ДЕЙСТВИИ НОВЫХ
ФТОРПОРФИРИНОВ В ПЕРФТОРУГЛЕРОДЕ
- 11.40 - 12.00** *Кофе-брейк*
- 12.00 **О-38** **Е. В. Малыгин** (Россия)
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОКРИСТАЛЛЫ
ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И 18-КРАУН-6:
СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРАКТИКЕ
- 12.20 **О-39** **А. Н. Дьяченко** (Россия)
ФТОРИДЫ АММОНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
- 12.40 **О-40** **Г. Ф. Махаева** (Россия)
СЕЛЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗЫ НА
ОСНОВЕ АЛКИЛ-2-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕН-3-ОКСО-3-
ПОЛИФТОРАЛКИЛПРОПИОНАТОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
КОМПОНЕНТЫ КОМБИНИРОВАННОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ
ТЕРАПИИ
- 13.00 **О-41** **Т. В. Грязнова** (Россия)
ФТОРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В
ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫСШИХ
СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ
- 13.20 Выступления спонсоров конференции
- 13.30 – 14.30** *Обед*
- 14.30 – 17.30** **СЕССИЯ 11**
Председатель - С. М. Игумнов
- 14.30 **О-42** **В. В. Чапуркин** (Россия)
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ ПЕРОКСИДНЫХ
ПРОЗВОДНЫХ РЕАКЦИИ ФТОРКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
- 14.50 **О-43** **А. А. Тютюнов** (Россия)
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАЛКИЛСУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ
- 15.10 **О-44** **М. Н. Хризанфоров** (Россия)
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ
СУБСТРАТОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ: ОТ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ
ДО С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

- 15.30 **O-45** **С. А. Налетько** (Россия)
ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,2-ОКСИ- И ТИРАНОВ
- 15.50 **O-46** **В. П. Зеленов** (Россия)
ТРИФТОРАЦЕТИЛНИТРАТ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ
- 16.10 **O-47** **Л. Н. Малютин** (Россия)
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ
БЕРИЛЛИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА
- 16.30 – 17.30 **Обсуждение докладов**

ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

PL-01	ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В РИЦ «ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ» <u>В. Г. Барабанов</u> , Б. Н. Максимов, В. А. Маталин (Санкт-Петербург, Россия)
PL-02	NEW STRATEGIES FOR THE SYNTHESIS OF MONOFLUORINATED COMPOUNDS <u>S. Fustero</u> (Испания)
PL-03	SELECTIVE DIRECT FLUORINATION STRATEGIES <u>G. Sandford</u> (Великобритания)
PL-04	НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫМ АЗИНАМ <u>В. И. Салоутиц</u> , М. В. Горяева, О. Г. Худина, А. Е. Иванова, Я. В. Бургарт, О. Н. Чупахин (Екатеринбург, Россия)
PL-05	DEVELOPMENT OF SHELF-STABLE IODONIUM REAGENTS FOR FLUORO-FUNCTIONALIZATION REACTIONS <u>N. Shibata</u> (Япония)
PL-06	FLUOROALKYLTHIOLATION REACTIONS: TOWARDS THE DEVELOPMENT OF A FAMILY OF MULTIPOTENT AND VERSATILE REAGENTS <u>T. Billard</u> (Франция)
PL-07	ДИФТОРКАРБЕН КАК СТРОИТЕЛЬНЫЙ БЛОК <u>А. Д. Дильман</u> (Москва, Россия)
PL-08	PRACTICE OF FLUOROUS BIPHASIC CHEMISTRY <u>J. Rábai</u> (Венгрия)
PL-09	FLUORINE AS A STEREOELECTRONIC TOOL IN THE DESIGN OF PERFORMANCE ORGANIC MOLECULES <u>D. O'Hagan</u> (Великобритания)

PL-10	ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИЕ 2-АРИЛГИДРАЗОНО-1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ <u>Я. В. Бургарт</u> , Е. В. Щегольков, О. Г. Худина, А. Е. Иванова, В. И. Салоутин (Екатеринбург, Россия)
PL-11	ФТОРИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА: НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ <u>Н. Ю. Адонин</u> , В. В. Бардин, А. Ю. Шабалин (Новосибирск, Россия)
PL-12	ФТОРИРОВАННЫЕ АЛКЕНЫ И АЦЕТИЛЕНА В СИНТЕЗЕ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ <u>В. Г. Ненайденко</u> (Москва, Россия)
PL-13	HIGHLY UNSATURATED AND HETEROCYCLIC COMPOUNDS ON THE BASIS OF TRIFLUOROMETHANESULFONAMIDE <u>В. А. Shainyan</u> (Иркутск, Россия)
PL-14	SYNTHESIS, APPLICATION AND RECYCLE OF TRANSITION METAL COMPLEXES BEARING HEAVY AND MEDIUM FLUOROUS NHC LIGANDS <u>J. Kvičala</u> , J. Hošek, O. Šimůnek, V. Kolaříková, P. Lipovská, M. Babuněk, M. Rybáčková (Чешская Республика)
PL-15	SYNTHETIC APPLICATION OF 1-CHLORO-1,2,2,2-TETRAFLUOROETHANE <u>T. Yamazaki</u> , K. Uneyama (Япония)
PL-16	ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ <u>С. А. Хатипов</u> , В. М. Бузник (Москва, Россия)

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

O-01	СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ <u>С. М. Игумнов</u> (Москва, Россия)
O-02	FLUORINE IN PEPTIDE AND PROTEIN ENGINEERING <u>В. Kokschi</u> (Германия)
O-03	ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИФТОРАРЕНОВ С БЕНЗОТИОФЕНОВЫМ И ТИЕНОПИРИДИНОВЫМ ОСТАВАМИ В ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПОЛИФТОР-орто-ХЛОРАРЕНТИОЛОВ С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ П. В. Никульшин, А. М. Максимов, <u>В. Е. Платонов</u> , Ю. В. Гатилов (Новосибирск, Россия)
O-04	ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ <u>А. И. Рахимов</u> (Волгоград, Россия)
O-05	ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА <u>Н. В. Васильев</u> , Д. Е. Пугачев, О. Д. Логинова, Д. В. Парамонов, И. И. Биленькая, Г. В. Затонский, Т. С. Кострюкова (Москва, Россия)

O-07	FLUORINE-RICH FLUORIDES: NEW INSIGHTS INTO THE CHEMISTRY OF POLYFLUORIDE ANIONS <u>S. Riedel</u> (Германия)
O-08	4-FLUOROALKYL-9H-PYRIMIDO[4,5-b]INDOLES: SYNTHESIS AND CYTOTOXICITY <u>A. S. Golubev</u> , A. A. Markova, O. A. Mityushina, A. F. Shidlovskii, K. Yu. Suponitsky, A. A. Shtil, N. D. Chkanikov (Москва. Россия)
O-09	BUCKYBOWLS MEET FLUORINE <u>D. Lentz</u> , A. Haupt, B. Duda, A. K. Meyer, B. M. Schmidt (Германия)
O-10	FLUORO AND HYDRIDO CYANOBORATES J. Landmann, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, L. A. Bischoff, M. Drisch, K. Duda, E. Bernhardt, H. Willner, N. Ignat'ev, <u>M. Finze</u> (Германия)
O-11	NICKEL-CATALYZED DERIVATIZATION OF POLYFLUOROARENES VIA C-F BOND CLEAVAGE <u>U. Radius</u> (Германия)
O-12	PERFLUOROALKYL SILOXAN DERIVATIVES <u>B. Hoge</u> , N. Schwarze (Германия)
O-13	POLYCRYSTALLINE MATERIALS FOR PHOTONICS ON THE BASIS OF GROUP II AND GROUP III METAL FLUORIDES <u>S. V. Kuznetsov</u> , P. P. Fedorov, E. A. Garibin, V. V. Osiko (Москва, Россия)
O-14	VISIBLE LIGHT PHOTOREDOX ACTIVATION FOR THE PREPARATION OF FLUORINATED COMPOUNDS <u>M. Hopkinson</u> , R. Honeker, A. Garza-Sanchez, B. Sahoo, J.-L. Li, F. Glorius (Германия)
O-15	SYNTHESIS OF POLYFLUOROSALICYLIC ACID DERIVATIVES AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY <u>E. V. Shchegol'kov</u> , I. V. Shchur, Ya. V. Burgart, V. I. Saloutin, S. Yu. Solodnikov, A. N. Trefilova, V. V. Maslova, G. A. Lyushina, O. P. Krasnykh, O. N. Chupakhin (Екатеринбург, Россия)
O-16	CATALYSIS WITH TRIS(PENTAFLUOROETHYL)-DIFLUOROPHOSPHORANE, (C₂F₅)₃PF₂ <u>N. Ignat'ev</u> , B. Bittner, K. Koppe, W. Frank, F. Schlüter, E. Bernhardt, H. Willner (Германия)
O-17	SYNTHESIS AND STUDIES OF REACTIVITY OF SILICON-CONTAINING ORGANOFLUORINE COMPOUNDS <u>V. E. Вoуко</u> , A. A. Туутунoв, S. M. Igumnov (Москва. Россия)
O-18	SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING 1,4-TRIAZINE-1,1-DIOXIDES FROM 1,1-DIHYDROPOLYFLUOROALKYL SULFONES V. M. Ogurok, <u>Yu. G. Shermolovich</u> , S. A. Siry (Украина)
O-20	ЛИТИЕВЫЕ ЕНОЛЯТЫ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ, 1,3,5- И 1,2,4-ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ <u>В. И. Филякова</u> , Д. Л. Чижов, Н. С. Болтачева, Д. В. Беляев, Д. С. Ячевский, М. Г. Первова, П. А. Слепухин, В. Н. Чарушин (Екатеринбург, Россия)

О-21	МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ <u>Д. С. Пашкевич</u> , Е. С. Курапова, Д. А. Мухортов, П. С. Камбур, М. П. Камбур, И. А. Блинов (Санкт-Петербург, Россия)
О-22	ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНОВ <u>Н. Н. Логинова</u> (Санкт-Петербург, Россия)
О-23	ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИКРОИГЛ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУСПЕНЗИИ МИКРОЧАСТИЦ КАРБОНИЛЬНОГО ЖЕЛЕЗА ВО ФТОРОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ <u>В. В. Семенов</u> (Нижний Новгород, Россия)
О-24	ПОЛИПЕРФТОРАЛКИЛЕНОКСИДЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ <u>С. П. Круковский</u> , М. Ю. Попович, А. А. Ярош, А. М. Сахаров (Москва, Россия)
О-25	ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ <u>А. П. Харитонов</u> , А. Г. Ткачев, А. Н. Блохин, Т. П. Дьячкова, Д. Е. Кобзев, А. В. Максимкин, А. С. Мостовой, М. Dubois, A. Maity, K. Pal (Россия–Франция–Италия–ЮАР)
О-26	ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО БИКОМПОНЕНТНОГО ВОЛОКНА <u>Н. П. Пророкова</u> , С. Ю. Вавилова, В. М. Бузник (Иваново – Москва, Россия)
О-27	ВУЛКАГЕНТЫ ДЛЯ ПЕРФТОРКАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ. МЕХАНИЗМ ВУЛКАНИЗАЦИИ. СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ <u>В. А. Губанов</u> , А. Н. Коллар, Г. В. Григорян (Санкт-Петербург, Россия)
О-28	ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА <u>Е. Ю. Ладилина</u> , Т. С. Любова, О. А. Шилова, Л. Н. Красильникова, И. Н. Цветкова (Нижний Новгород, Россия)
О-29	МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОМПОЗИТАХ ПТФЭ ПРИ ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ <u>Н. В. Садовская</u> , Р. С. Хатипов, А. Ю. Обвинцев, С. А. Серов, Е. М. Конова, С. А. Иванов, С. А. Хатипов (Москва, Россия)
О-30	СОЗДАНИЕ НОВЫХ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРОВ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА <u>Д. П. Кирюхин</u> , Г. А. Кичигина, П. П. Куш, В. В. Барелко, В. Г. Дорохов, Е. А. Кривоногова (Черноголовка – Саранск, Россия)
О-31	ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ <u>Н. А. Белов</u> , Ю. П. Ямпольский (Москва, Россия)

О-32	ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ И НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПТФЭ. ДЕСТРУКЦИЯ ИЛИ СШИВАНИЕ? <u>С. А. Хатипов</u> , Н. В. Садовская, С. А. Иванов, С. А. Серов, С. П. Кабанов, Е. М. Конова, В. М. Бузник (Москва, Россия)
О-33	КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ И ИХ АЛКИЛ- И ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ В СИСТЕМЕ CO-SbF₅ <u>Я. В. Зонов</u> , В. М. Карпов, В. Е. Платонов (Новосибирск, Россия)
О-34	ИНТЕРНАЛЬНЫЕ И ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРФТОРОКСИРАНЫ В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ <u>А. Я. Запечалов</u> , Т. И. Филякова, Л. В. Салоутина, В. И. Салоутин (Екатеринбург, Россия)
О-35	О БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ (РЕАКТОГЕННОСТИ) ЭМУЛЬСИЙ ПЕРФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ <u>Е. И. Маевский</u> , Л. А. Богданова (Пушино – Серпухов, Россия)
О-36	СОЗДАНИЕ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА <u>Е. В. Беляева</u> , А. А. Маркова, А. Л. Сиган, Л. Л. Гервиц, В. А. Кузьмин, А. А. Штиль, Н. Д. Чкаников (Москва, Россия)
О-37	ФОТОНЕКРОЗ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК ПРИ ДЕЙСТВИИ НОВЫХ ФТОРПОРФИРИНОВ В ПЕРФТОРУГЛЕРОДЕ <u>А. А. Маркова</u> , Е. В. Беляева, С. С. Букалов, Н. Д. Чкаников, А. А. Штиль (Москва, Россия)
О-38	МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОКРИСТАЛЛЫ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И 18-КРАУН-6: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРАКТИКЕ <u>Е. В. Малыхин</u> , Т. А. Ваганова, Ю. В. Гатилов (Новосибирск, Россия)
О-39	ФТОРИДЫ АММОНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ <u>А. Н. Дьяченко</u> , Р. И. Крайденко (Томск, Россия)
О-40	СЕЛЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ-2-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕН-3-ОКСО-3-ПОЛИФТОРАЛКИЛПРОПИОНАТОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КОМБИНИРОВАННОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ТЕРАПИИ <u>Г. Ф. Махаева</u> , Я. В. Бургарт, Н. П. Болтнева, Н. В. Ковалёва, С. В. Луцкекина, Е. В. Щегольков, В. И. Салоутин, R. J. Richardson, О. Н. Чупахин (Россия – США)
О-41	ФТОРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫСШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ <u>Т. В. Грязнова</u> , В. В. Хризанфорова, К. В. Холин, М. Н. Хризанфоров, Ю. Г. Будникова (Казань, Россия)
О-42	ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЕАКЦИИ ФТОРКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА <u>В. В. Чапуркин</u> , В. П. Медведев, С. В. Чапуркин (Волгоград, Россия)

О-43	СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАЛКИЛСУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ <u>А. А. Тютюнов</u> , Л. Ф. Ибрагимова, Н. Д. Каграманов, С. Р. Стерлин, С. М. Игумнов (Москва, Россия)
О-44	ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ СУБСТРАТОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ: ОТ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ДО С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ <u>М. Н. Хризанфоров</u> , С. О. Стрекалова, В. В. Хризанфорова, В. В. Гриненко, Т. В. Грязнова, К. В. Холин, Ю. Г. Будникова (Казань, Россия)
О-45	ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,2-ОКСИ- И ТИИРАНОВ <u>С. А. Налетько</u> , Т. И. Горбунова, А. Я. Запевалов, В. И. Салоутин (Екатеринбург, Россия)
О-46	ТРИФТОРАЦЕТИЛНИТРАТ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ <u>В. П. Зеленев</u> , С.С. Букалов, А. О. Дмитриенко, И. В. Федянин (Москва, Россия)
О-47	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ БЕРИЛЛИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, <u>Л. Н. Малютин</u> , И. В. Петлин (Томск, Россия)

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

1-я стендовая сессия

Р-01	ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИЕ N, O-ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРДИАЦЕТИЛА И МОЧЕВИН Л. В. Салоутина, А. Я. Запевалов, <u>В. И. Салоутин</u> , О. Н. Чупахин (Екатеринбург, Россия)
Р-02	ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-(ПОЛИФТОРАЛКИЛ)ПРОПАН-1,2,3-ТРИОН-2-ОКСИМОВ <u>В. И. Филякова</u> , Н. С. Болтачева, П. А. Слепухин, М. Г. Первова, А. Б. Шереметев, В. Н. Чарушин (Екатеринбург, Россия)
Р-03	1,2-ЭПОКСИПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАН В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР Т. И. Филякова, В. И. Филякова, <u>А. Я. Запевалов</u> , Г. А. Ким, П. А. Слепухин, В. И. Салоутин (Екатеринбург – Москва, Россия)
Р-04	СИНТЕЗ И ТУБЕРКУЛОСТАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 2-ЦИКЛОАЛКИЛИМИНО-1,3-БЕНЗОТИАЗИН-4-ОНОВ <u>Э. В. Носова</u> , А. Д. Потеева, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин (Екатеринбург, Россия)
Р-05	С(21)-ФТОРИРОВАННЫЕ ТЕВИНОЛЫ И ОРВИНОЛЫ <u>И. В. Сандуленко</u> , С. К. Моисеев, В. Н. Калинин (Москва, Россия)

P-06	МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ КУРКУМИНА 3,5-ДИМЕТОКСИ-α-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-α-ТРИФТОРМЕТИЛ-<i>пара</i>-МЕТИЛЕНХИНОНОМ М. В. Макаров, В. И. Дяченко, Е. Ю. Рыбалкина, С. М. Игумнов, В. К. Брель (Москва, Россия)
P-07	REACTIONS OF PERFLUOROALKYL IODIDES WITH α,ω-DIAMINOALKANES IN THE PRESENCE OR ABSENCE OF ELEMENTARY SULFUR K. Hegedüs, M. Berta, A. Dancsó, J. Rábai (Венгрия)
P-08	IMPROVED SYNTHESSES OF FLUOROUS AZIDES AND AMINES M. Berta, A. Dancsó, J. Rábai (Венгрия)
P-09	НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-, АЛЛИЛ- И ГАЛОГЕНБЕНЗОЛОВ Е. В. Губанов, В. Э. Бойко, С. М. Игумнов (Москва, Россия)
P-10	СИНТЕЗ 2-(ПОЛИФТОРАРЕНСУЛЬФОНИЛ)ЭТАНОЛОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНОВ Р. А. Бредихин, П. А. Иванкина, А. М. Максимов, В. Е. Платонов (Новосибирск, Россия)
P-11	ВЛИЯНИЕ ФТОРИДОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ НА НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАРИЛЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С ПОЛИФТОРАРЕНАМИ А. С. Виноградов, В. Е. Платонов (Новосибирск, Россия)
P-12	СИНТЕЗ ЙОДПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРИЛЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И I₂ А. С. Виноградов, В. Е. Платонов (Новосибирск, Россия)
P-13	НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТАНА С ПЕРФТОРПРОПИЛЕНОМ А. В. Синько, А. А. Тютюнов, С. М. Игумнов (Москва, Россия)
P-14	ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ГАЛОГЕНА НА ФТОР В СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ А. Е. Смолев, В. Э. Бойко, С. М. Игумнов (Москва, Россия)
P-15	ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 2-ГИДРОПЕРФТОР-3-МЕТИЛБУТЕНОВАТА СЕРЕБРА М. Г. Медведев, В. Ф. Черстков, Н. Д. Каграманов, А. А. Тютюнов, С. Р. Стерлин (Москва, Россия)
P-16	СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ СО СПИРОФРАГМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИФТОР-2-ХЛОРТИОАЦИЛХЛОРИДА Е. А. Соловьев, А. А. Цветков, А. В. Дьячков, А. Ю. Матюхин (Кострома, Россия)
P-17	СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛОВ С. В. Наумов, Е. В. Сухоносова, Г. И. Остапенко, А. С. Бунев (Тольятти, Россия)

P-18	СИНТЕЗ ГИБРИДОВ ЛУПАНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ С 2-ПЕРФТОРАЦИКЛОАЛКАН-1,3-ДИОНАМИ С ПОЛИМЕТИЛЕНДИАМИННЫМ ЛИНКЕРОМ <u>Т. С. Хлебникова</u> , Ю. А. Пивень, В. Г. Исакова, Ф. А. Лахвич (Минск, Республика Беларусь)
P-19	ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2-АЗОЛОВ <u>Е. А. Семенова</u> , Е. А. Дикусар, С. К. Петкевич, А. В. Клецков, Н. А. Жуковская, Т. Д. Зверева, В. И. Поткин, Г. Г. Левковская, И. Б. Розенцвейг, А. Я. Никитин (Республика Беларусь – Россия)
P-20	СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНИЛПЕРФТОРАЛКИЛАЗОЛОВ <u>А. А. Сименел</u> , В. И. Дяченко, С. М. Игумнов (Москва, Россия)
P-21	6-ФЕРРОЦЕНИЛ-4-ТРИФТОРМЕТИЛ-2Н-ПИРИДАЗИН-3-ОНЫ - НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАНИЯ <u>В. И. Дяченко</u> , А. С. Перегудов, С. М. Игумнов, В. И. Соколов (Москва, Россия)
P-22	ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ <u>Е. Ю. Осипова</u> , Е. Ф. Кудряшова, А. Н. Родионов, А. А. Сименел (Москва, Россия)
P-23	НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ И ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ВЯЗКОСТИ <u>С. А. Лермонтова</u> , И. С. Григорьев, И. В. Балалаева, Л. Г. Клапшина (Нижний Новгород, Россия)
P-24	РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА МЕЧЕННЫХ ФТОРОМ-18 ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТИАЗОЛА, РАДИОТРЕЙСЕРОВ ДЛЯ ПЭТ-ДИАГНОСТИКИ РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ <u>Д. Д. Ваулина</u> , О. С. Федорова, В. В. Орловская, Ч. Л. Чен, Дж. И. Ли, Ф. С. Менг, Р. Ш. Лиу, Х. Е. Вонг, Р. Н. Красикова (Санкт-Петербург, Россия)
P-25	НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СЕВОФЛУРАНА <u>А. А. Дерябин</u> , И. К. Бильдинов, П. В. Подсевалов (Пермь, Россия)
P-26	НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИФТОРХЛОРБЕНЗОЛОВ <u>А. А. Дерябин</u> , И. К. Бильдинов, П. В. Подсевалов, К. Н. Чугунов (Пермь, Россия)
P-27	СТРУКТУРНО НЕЖЕСТКИЕ МЕТИЛЕНПРОИЗВОДНЫЕ ТРИФТОРМЕТИЛФУЛЛЕРЕНА C₅-C₇₀(CF₃)₈ <u>О. О. Семивражская</u> , Н. М. Белов, А. А. Горюнков (Москва, Россия)
P-28	ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ВЫСШИХ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₇₀ <u>М. П. Косая</u> , А. В. Рыбальченко, Н. Б. Тамм (Москва, Россия)
P-29	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКАЛОИДОВ ХЛОПЧАТНИКА С ВЫСОКОЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АЛКЕНАМИ <u>Д. В. Гусев</u> , <u>А. А. Кадыров</u> , А. Л. Сиган, М. А. Барышникова, Н. Г. Якунина, Н. Д. Чкаников (Москва, Россия)

P-30	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ 2-(2-ПИРИДИЛ)-4-ГИДРОКСИ-6-ТРИФТОРМЕТИЛИНДОЛА <u>Д. Р. Алексанян</u> , М. Д. Дутов, С. В. Попков, С. А. Шевелёв, В. Н. Кошелев, Г. Б. Шальнов (Москва, Россия)
P-31	ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ МЕДИ (I) В РАДИКАЛЬНОМ ПРИСОЕДИНЕНИИ ГАЛОТАНА К ОЛЕФИНАМ: ДОСТУПНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПУТЬ К ТРИФТОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫМ ЦИКЛОПРОПАНАМ <u>А. Р. Микаелян</u> , А. Х. Назаретян, Н. Л. Асатрян, А. М. Григорян (Ереван, Армения)
P-32	ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ 1-ТРИФТОРМЕТИЛ-2-БРОМ- И 2,3-ДИБРОМАЛЛИЛОВЫХ СПИРТОВ В CF₃SO₃H <u>А. Н. Казакова</u> , Р. О. Яковенко, В. М. Музалевский, В. Г. Ненайденко, А. В. Васильев (Санкт-Петербург – Москва, Россия)
P-33	ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 3-БРОМ- И 3,4-ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫХ 4-АРИЛ-1,1,1-ТРИФТОРБУТ-3-ЕН-2-ОНОВ В СУПЕРКИСЛОТАХ <u>Р. О. Яковенко</u> , А. Н. Казакова, В. М. Музалевский, В. А. Ненайденко, А. В. Васильев (Санкт-Петербург, Россия)
P-34	СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ 1,3-ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МАННИХА <u>Н. Н. Гибадуллина</u> , Д. Р. Латыпова, Ю. В. Вахитова (Уфа, Россия)
P-35	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ПОЛИФТОРАЛКОКСИПРОП-1-ЕНОВ С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ С. В. Вершилов, Л. М. Попова, <u>И. Ю. Бутко</u> (Санкт-Петербург, Россия)
P-36	ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ ОКТАФТОРИНДАН-5-ТИОЛОВ С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ <u>П. В. Никульшин</u> , А. М. Максимов, В. Е. Платонов, Ю. В. Гатилов (Новосибирск, Россия)
P-37	СИНТЕЗ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ОКСАКАЛИКСАРЕНОВ – МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ <u>В. Н. Ковтонюк</u> , Ю. В. Гатилов (Новосибирск, Россия)
P-38	РЕАКЦИИ ДИФТОРФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ СВЕТОМ <u>Л. И. Панферова</u> , А. В. Цымбал, В. В. Левин, М. И. Стручкова, А. Д. Дильман (Москва, Россия)
P-39	ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ N-(ДИФТОРМЕТИЛ)ПИРАЗОЛЫ <u>Т. Я. Дутова</u> , Б. И. Уграк (Москва, Россия)
P-40	СИНТЕЗ 5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО-4H-ХРОМОНОВ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛКАРБАЛЬДЕГИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ <u>Т. Я. Дутова</u> , Б. И. Уграк, А. М. Шестопалов (Москва, Россия)

P-41	РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С PBr_5, $PBr_3 + Br_2$ И Br_2. ПОЛУЧЕНИЕ БРОМПОЛИФТОРАРЕНОВ <u>П. В. Никульшин</u> , А. М. Максимов, В. Е. Платонов (Новосибирск, Россия)
P-42	ОСОБЕННОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К СТЕРЕОИЗОМЕРНЫМ 5,5,6-ТРИФТОР-6-(ТРИФТОРМЕТИЛ) БИЦИКЛО[3.2.1]ГЕПТ-2-ЕНАМ <u>С. С. Хохлов</u> , А. В. Куткин (Москва, Россия)
P-43	О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ С ФТОРИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ <u>С. Г. Семенов</u> , Н. М. Юферова, Е. П. Студенцов, Б. Н. Максимов (Санкт-Петербург, Россия)
P-44	СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ГИДРО-1,1,1,2,4,4,5,7,7,8,8-УНДЕКАФТОР-5-ТРИФТОРМЕТИЛ-8-СУЛЬФОНИЛФТОРИД-3,6-ДИОКСАОКТАНА <u>С. Г. Семенов</u> , Е. И. Черкасс, А. Е. Кривошеин, Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов (Санкт-Петербург, Россия)

2-я стендовая сессия

P-45	СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ <u>Ю. А. Смирнова</u> , Н. К. Подлеская, Н. Н. Логинова (Санкт-Петербург, Россия)
P-46	ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <u>Н. К. Подлеская</u> , Д. Н. Трофимов, Н. Б. Невинская, Ю. А. Смирнова, Н. Н. Логинова (Санкт-Петербург, Россия)
P-47	ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА <u>А. А. Ярош</u> , О. У. Смирнова, А. А. Глазков, А. М. Сахаров (Москва, Россия)
P-48	ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ И СОТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНОЛЕФИНОВ <u>А. Н. Фирсов</u> , М. А. Курькин, Н. В. Пеганова (Санкт-Петербург – Москва, Россия)
P-49	ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАННЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕННЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА <u>А. А. Моронцев</u> , В. А. Жигарев, Н. А. Белов, Р. Ю. Никифоров, М. П. Филатова, М. Л. Грингольц, Е. Ш. Финкельштейн (Москва, Россия)
P-50	ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ФТОР-КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЯХ Пониженной плотности <u>В. Н. Горшенев</u> , В. В. Колесов, Л. Н. Никитин (Москва, Россия)
P-51	ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА АМФИФИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ - ФТОРАЛКИЛТРИМЕТИСИЛАНОВ; ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПИ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ <u>И. П. Ким</u> , В. М. Мартыненко, А. С. Коткин (Черноголовка, Россия)

P-52	ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПЕРФТОРКАУЧУКОВ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ <u>Н. В. Лебедев</u> , Ю. М. Громова, И. В. Филиппов, И. В. Кокотин, А. Н. Коллар (Санкт-Петербург, Россия)
P-53	ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТЕЛОМЕРАМИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА <u>С. Ю. Вавилова</u> , Н. П. Пророкова, Н. К. Масляков, Д. П. Кирюхин (Иваново – Черноголовка, Россия)
P-54	МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СВЕРХТОНКИХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОЛИЭФИРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ СРЕДЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ С СОРАСТВОРИТЕЛЯМИ <u>Т. Ю. Кумеева</u> , Н. П. Пророкова (Иваново, Россия)
P-55	КОРРЕЛЯЦИЯ СКОРОСТИ СУБЛИМАЦИИ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ <u>Н. Н. Волкова</u> , В. А. Дубовицкий, Д. П. Кирюхин (Черноголовка, Россия)
P-56	ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТАБИЛЬНОСТЬ БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ <u>Д. Е. Башкирцев</u> , Ю. В. Аксенова, Р. Т. Кузнецова, М. Б. Березин (Томск – Иваново, Россия)
P-57	(СО)ПОЛИМЕРЫ 1-ТРИФТОРМЕТИЛ-1-ФЕРРОЦЕНИЛ-2,2,2-ТРИФТОР-ЭТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ДИАКРИЛАТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА В. И. Дяченко, <u>Л. Н. Никитин</u> , О. А. Мельник, С. М. Игумнов, В. М. Бузник (Москва, Россия)
P-58	КОНЬЮГАТЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С ТЕТРАКИС-(ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТ)ОМ ГАДОЛИНИЯ И ПОРФИРАЗИНОМ ДЛЯ БИМОДАЛЬНОЙ (ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ И МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ) ДИАГНОСТИКИ ОПУХОЛЕЙ <u>Е. Ю. Ладилина</u> , С. А. Лермонтова, М. С. Муравьева, Л. Г. Клапшина (Нижний Новгород, Россия)
P-59	ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА <u>Н. Ю. Никифоров</u> , И. Б. Коновалова, Н. А. Белов (Москва, Россия)
P-60	СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕРФТОРДЕКАЛИНА ФТОРОМ <u>Д. С. Пашкевич</u> , П. С. Камбур, Д. А. Мухортов, Ю. И. Алексеев, М. П. Камбур, В. Б. Петров (Санкт-Петербург, Россия)
P-61	ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КИНЕТИКА ПОНИЖЕНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ ИХ ЭМУЛЬСИЙ <u>Л. Л. Пашенко</u> , А. И. Дружинина, Е. А. Мирошниченко (Москва, Россия)
P-62	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ КРОВЕЗАМЕНИТЕЛЕЙ <u>Л. Л. Пашенко</u> , А. И. Дружинина, <u>Е. А. Мирошниченко</u> (Москва, Россия)

P-63	ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИД-ИОНОВ <u>Я. Е. Баженова</u> , В. А. Карелин, А. В. Дубровин (Томск, Россия)
P-64	СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИТТЕРБИЕМ И ЭРБИЕМ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ <u>Р. Г. Вахренев</u> , М. Н. Маякова, С. В. Кузнецов, А. В. Рябова, Д. В. Поминова, В. В. Воронов, П. П. Федоров (Москва, Россия)
P-65	СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ SrF₂:Yb:Er и SrF₂:Yb:Tm <u>А. М. Пак</u> , Ю. А. Рожнова, С. В. Кузнецов, А. В. Рябова, Д. В. Поминова, В. В. Воронов, П. П. Федоров (Москва, Россия)
P-66	СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ Sr_{1-x}R_xF_{2+x} (R= Er, Yb) ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ <u>Ю. А. Рожнова</u> , А. А. Лугинина, С. В. Кузнецов, В. В. Воронов, П. П. Федоров (Москва, Россия)
P-67	ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ β-ДИИМИНАТЫ ПАЛЛАДИЯ: СИНТЕЗ, ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА <u>М. М. Гришина</u> , С. О. Сункина, М. А. Курькин, В. Н. Хрусталёв (Москва, Россия)
P-68	ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ТЕХНОЛОГИИ ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБАТОВ <u>Е. К. Копкова</u> , М. А. Муждабаева, П. Б. Громов (Апатиты, Россия)
P-69	ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ИЗ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ <u>Ф. А. Ворошилов</u> , А. В. Гайворонский (Томск, Россия)
P-70	МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ MnS – YF₃ Д. А. Рябоволова, <u>Л. Н. Моница</u> (Тюмень, Россия)
P-71	СИСТЕМА MnS – MnF₂ <u>Л. Н. Моница</u> , Д. Н. Озерова (Тюмень, Россия)
P-72	ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДА ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРЕ ФТОРИДА АММОНИЯ А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, А. Д. Киселев, <u>Е. И. Курченко</u> (Томск, Россия)
P-73	АЦИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛПОЛИФТОРАЛКИЛКЕТОНОВ <u>М. А. Курькин</u> , А. Ф. Ермолов, <u>А. Ф. Елеев</u>
P-74	АНОМАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ω-БРОМОКСАПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В. А. Гринберг, Н. А. Майорова, Е. И. Маевский, Н. Д. Каграманов, А. А. Тютюнов, <u>С. Р. Стерлин</u> , С. М. Игумнов (Москва – Пушкино, Россия)
P-75	КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ ОКСИДА ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА <u>Л. А. Тифлова</u> , А. С. Монаенкова (Москва, Россия)

P-76	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНОВОГО И ПАЛЛАДИЕВОГО АНОДОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРФТОРОКТИЛБРОМИДА <u>О. Н. Чечина</u> (Самара, Россия)
P-77	ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ <u>В. А. Маталин</u> , Г. И. Каурова, А. А. Людикайнен, Н. Б. Лесневская, Т. В. Михайлова (Санкт-Петербург, Россия)
P-78	СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПЕРФТОРИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ <u>В. А. Маталин</u> , Г. И. Каурова, А. А. Людикайнен, Н. Б. Лесневская, Т. В. Михайлова (Санкт-Петербург, Россия)
P-79	СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРФТОР-3-МЕТОКСИПРОПИОНИЛФТОРИДА <u>В. А. Маталин</u> , А. А. Людикайнен, Г. И. Каурова, Н. В. Пеганова, Н. В. Лебедев, В. В. Беренблит, В. А. Губанов (Санкт-Петербург, Россия)
P-80	ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСОЕДИНЕНИЙ И АКТИВИРОВАННОГО ФТОРОВОДОРОДА <u>А. П. Орлов</u> (Санкт-Петербург, Россия)
P-81	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ПЕРФТОРЭТИЛИЗОПРОПИЛКЕТОНА <u>Д. Д. Молдавский</u> , Т. А. Биспен, С. А. Зайцев, В. Д. Митичук, И. М. Феничев (Санкт-Петербург, Россия)
P-82	СДВИГ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ АКТИВИРОВАННЫМ ФТОРОВОДОРОДОМ <u>А. П. Орлов</u> (Санкт-Петербург, Россия)
P-83	СИНТЕЗ ПЕРФТОРДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ, КИНЕТИКА ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ <u>О. С. Базанова</u> , А. С. Одинокоев (Санкт-Петербург, Россия)
P-84	СИНТЕЗ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ <u>В. Г. Барабанов</u> , Б. Н. Максимов, Е. В. Ирисова, А. С. Одинокоев (Санкт-Петербург, Россия)
P-85	ПЕРСПЕКТИВЫ МОНРЕАЛЬСКОГО ПРОТОКОЛА И ПРОИЗВОДСТВО ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ЗАМЕНТЕЛЕЙ ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ <u>В. Г. Барабанов</u> , О. В. Блинова (Санкт-Петербург, Россия)
P-86	СИНТЕЗ ФТОРПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН <u>А. С. Одинокоев</u> , О. С. Базанова (Санкт-Петербург, Россия)
P-87	ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРПОЛИОКСАКАРБОНОВЫХ И -СУЛЬФОКИСЛОТ <u>В. Г. Барабанов</u> , Б. Н. Максимов, Е. В. Ирисова, А. С. Одинокоев, О. С. Базанова (Санкт-Петербург, Россия)

P-88	РЕАКЦИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АЗОТНЫМ АНГИДРИДОМ <u>В. П. Зеленов</u> , С. С. Букалов, М. И. Стручкова, А. Н. Субботин (Москва, Россия)
P-89	РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СПИРТАХ <u>Г. А. Кичигина</u> , П. П. Куш, Д. П. Кирюхин (Черноголовка, Россия)
P-90	МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПТФЭ ПРИ ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ <u>А. Ю. Обвинцев</u> , С. А. Серов, С. А. Хатилов (Москва, Россия)
P-91	ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В. М. Бузник, А. С. Беспалов, <u>Л. Н. Никитин</u> , И. С. Чашин (Москва, Россия)
P-92	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ <u>И. Б. Коновалова</u> , А. А. Жаров (Москва, Россия)
P-93	СИНТЕЗ 2,2,2-ТРИХЛОР-1,1-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ЭТИЛАКРИЛАТА И ПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ <u>А. А. Тютюнов</u> , А. В. Синько, О. А. Мельник, Я. С. Выгодский, В. И. Соколов, С. М. Игумнов (Москва, Россия)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В РИЦ «ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ»

В. Г. Барабанов, Б. Н. Максимов, В. А. Маталин

*Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: V.Barabanov@giph.su*

- На встречах сторон Монреальского протокола (МП) неоднократно поднимался вопрос о включении в него положений Киотского протокола. Некоторые стороны, в первую очередь Европейский союз, вводят на своей территории регулирование производства и потребления НФС и ФС и других парниковых газов опережающими темпами. С учетом предполагаемого включения в МП положений Киотского протокола по регулированию производства и потребления НФС, ФС (хладонов 134А, 125, 227еа и др.) нами проводятся работы по новым заменителям НФС, ФС - фторсодержащим эфирам, кетонам, пропиленам, имеющим низкие потенциалы парникового эффекта.

- Разрабатываются технологии получения функциональных фторированных мономеров и сополимеров, на их основе создаются ионообменные мембраны для современных топливных элементов и для других целей. Такие мембраны с группами SO₃H или COOH отличает высокая химическая и термическая стойкость, высокая селективность – избирательность к переносу катионов, низкое электрическое сопротивление, высокая механическая прочность.

- Проводятся исследования и наработка опытных партий пленок экструзионным методом из термопластичных фторполимеров: Ф-40, -2М, -МБ, -4СФ и др., имеющих широкое применение в различных областях новой техники. Разрабатываются методы получения новых пьезоэлектриков на основе фторполимеров Ф-2 и др.

- Совершенствуются технологии получения обладающих высокой термо- и хемостойкостью жидкостей, смазок, масел с широким температурным диапазоном применения:

- перфторполиэфиров на основе гексафторпропилена и тетрафторпропилена с интервалом температур кипения 80 – 320°C/мм рт. ст., температурой застывания -80°C и ниже;

- перфторированных третичных аминов (R_F)₃N (R_F = C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉) с температурой кипения 65 – 185°C, температурой замерзания в пределах -50...-145°C с высокими диэлектрическими характеристиками, показателями вязкости и др.

- Разрабатываются технологии получения высокоэффективных поверхностно-активных веществ (фтор-ПАВ) на основе перфторполиоксакарбонных и -сульфокислот для применения в качестве пенообразователей для пожаротушащих композиций, присадок к маслам и др.

- Разрабатываются технологии получения фторсодержащих соединений для медицины и наработка опытных партий:

- ингаляционного анестетика севофлюрана,

- инертных фторуглеродов для газотранспортных, консервационных средств с высокой растворяющей способностью кислорода и других газов.

PL-02

NEW STRATEGIES FOR THE SYNTHESIS OF MONOFLUORINATED COMPOUNDS

Santos Fustero^{a,b}

^a *University of Valencia, Departamento de Química Orgánica, E-46100 Burjassot, Spain,*

^b *Laboratorio de Moléculas Orgánicas, Centro de Investigación Príncipe Felipe, E-46012 Valencia, Spain*

E-mail: santos.fustero@uv.es

Monofluoroalkenes have recently attracted synthetic interest mainly due to their effect on the pharmacological properties of bioactive molecules as well as in other fields such as material sciences and organic chemistry¹. First, we describe an efficient synthesis of cyclic monofluorinated homoallylic amines consisting of an initial diastereoselective nucleophilic addition of non-fluorinated nucleophiles to (*R*)-(tert-butanesulfinyl)imines, followed by a ring-closing metathesis reaction as one of the key steps².

On the other hand, the asymmetric allylboration of carbonyl compounds has played a pivotal role in synthetic organic chemistry for more than 30 years. However, only since the advent of the new century have catalytic enantioselective methods been developed. The second part of the present lecture will explain the novel application of functionalized allylboronates such as γ -silylallyl pinacolate derivatives in a catalytic enantioselective allylboration process. Furthermore, the synthetic usefulness of the hereby-obtained α -silylhomoallylic alcohols has been showcased by their transformation into enantioenriched fluorinated allylic alcohols, which are difficult to obtain by other means³.

Finally, we have developed a palladium-catalyzed 1,1-fluoroarylation of deactivated terminal olefins by a three-component coupling of alkenes, arylboronic acids and *N*-fluorobenzenesulfonimide. The reaction was extended to an asymmetric transformation that generated chiral benzyl fluorides in good to excellent enantioselectivities. This method emerges as a powerful strategy for the β -fluorination of carbonyl derivatives. Despite tremendous efforts in the development of new strategies to introduce the C-F bond next to an electron-withdrawing group to form α -fluorinated carbonyl compounds, only a few examples of incorporating fluorine at the β -position of carbonyl compounds have been reported⁴.

The research was supported financially by the Spanish MINECO (Project No. CTQ2013-43310) and the Generalitat Valenciana (Project No PROMETEOII/2014/073)

¹ J.F. Paquin *et al.* *Chem Rev.* 2015, **115**, 9073-9174.

² S. Fustero *et al.* *Org. Lett.* 2016, **17**, 948-951.

³ P. Barrio *et al.* *Chem. Commun.* 2015, **51**, 5246-5249.

⁴ *Unpublished results.*

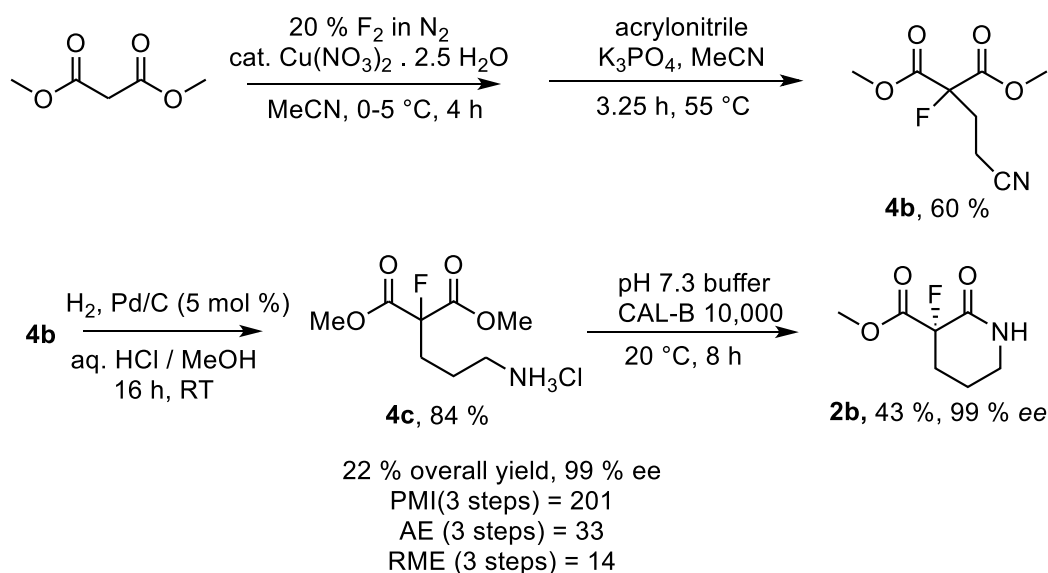
SELECTIVE FLUORINATION STRATEGIES

G. Sandford

Department of Chemistry, Durham University, South Road, Durham, DH1 3LE, UK

E-mail: Graham.Sandford@durham.ac.uk

In an on-going research programme at Durham aimed at developing widely applicable effective selective direct fluorination methodology, we have been exploring the use of elemental fluorine, a previously under-utilised reagent in organic chemistry, for the synthesis of fluoro-organic systems. Methodology for the preparation of, for example, a range of fluorinated aliphatic, carbonyl, aromatic and heterocyclic systems have been established and scaled-up by our industrial collaborators for use in the synthesis of commercially important pharmaceutical intermediates. Recent advances in the development of selective direct fluorination methodology for pharmaceutically important targets will be discussed¹.



¹N.J. Willis, C.A. Fisher, C.M. Alder, A. Harsanyi, L. Shukla, J.P. Adams, G. Sandford, *Green Chem.*, 2016, **18**, 1313-1318.

DEVELOPMENT OF SHELF-STABLE IODONIUM REAGENTS FOR FLUORO-FUNCTIONALIZATION REACTIONS

N. Shibata

*Department of Nanopharmaceutical Sciences, Nagoya Institute of Technology
Gokiso, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan
E-mail: nozshiba@nitech.ac.jp*

Organofluorine compounds now constitute a major family of pharmaceuticals and agrochemicals that have attracted considerable interest over several years in these markets. Notable success witnessed in recent synthetic fluorine chemistry is obviously related to the development of new fluoro-functionalization reagents, such as fluorination and trifluoromethylation reagents, and their usage under new catalytic systems supported by the meticulous work of organic chemists involved in fluorine chemistry and organometallics. Many shelf-stable reagents have been developed for this purpose, and it is not surprising that researchers are continuously eager for new fluoro-functionalization reagents, since new reagents often encourage an encounter with efficient synthetic methodology useful for the synthesis of sought-after organofluorine compounds on the drug market. In this context, our group has been publishing original reagents for fluorination, trifluoromethylation and trifluoromethylthiolation reactions. In the lecture, I introduce novel fluoro-functionalization reagents developed in my group.

Fluorine (F) and sulfur (S) atoms have been individually recognized over the past couple of decades to be important structural elements with biological activities in drugs. These facts, together with the recent successful observation on the market that the trifluoromethyl (CF₃) group is frequently found in pharmaceuticals and agrochemicals, has led medicinal chemists to explore the use of the trifluoromethylthio (SCF₃) group as a strategic functional component to assist in drug discovery. In recent years, more than a dozen attractive synthetic methods for introduction of the SCF₃ group into target compounds have been successively reported. In this context, the difluoromethylthio group (SCF₂H) has emerged as a next potential subject in this field. While SCF₃ is entirely lipophilic, the SCF₂H group has the potential to be a weak hydrogen-bonding donor, which results in a suitable hydrophilic/hydrophobic balance of SCF₂H-substituted molecules. Thus, incorporation of SCF₂H into biologically active molecules should permit the efficient design of novel, viable drug candidates. We disclose herein an investigation of novel shelf-stable electrophilic difluoromethylthiolation reagents **1** and their reactivity towards a variety of nucleophiles (Figure 1).¹

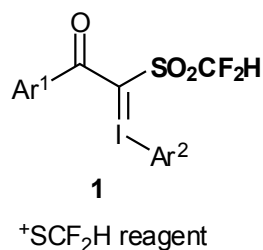


Figure 1. Novel Difluoromethylthiolation Reagents 1

¹ S. Arimori, O. Matsubara, M. Takada, M. Shiro and N. Shibata, *R. Soc. Open Sci.* 2016, 3: 160102.
<http://dx.doi.org/10.1098/rsos.160102>.

PL-06

FLUOROALKYLTHIOLATION REACTIONS: TOWARDS THE DEVELOPMENT OF A FAMILY OF MULTIPOTENT AND VERSATILE REAGENTS

T. Billard ^{a,b}

^a*Institute of Chemistry and Biochemistry (ICBMS–UMR CNRS 5246)*

43 Bd du 11 novembre 1918 – F-69622 Lyon, France

^b*CERMEP - in vivo imaging, Groupement Hospitalier Est*

59 Bd Pinel – F-69003 Lyon, France

E-mail: thierry.billard@univ-lyon1.fr

Due to their specific properties, fluorinated compounds find use in a large panel of applications, from life science to materials. These last years, the association of fluorinated groups with sulfur atom has emerged to propose innovative substituents with original and unprecedented properties. The trifluoromethylthio group (SCF₃), with its high lipophilicity (Hansch parameter $\pi_R = 1.44$)¹, has been the most studied, but some other moieties, such as SCF₂H, began to emerge.

However, despite this high interest for these emerging fluorinated substituents, methods to easily introduce them onto organic compounds were still limited until recently.²

In this context, we have developed a new family of versatile reagents, namely the fluoroalkanesulfenamides, which are easy to synthesize and shelf-stables.³ Depending on the conditions, these reagents can behave as electrophilic or nucleophilic species.⁴ They can be also implied in cross-coupling reactions.⁵ Therefore, a large panel of various trifluoromethylthiolated molecules can be easily synthesized. Furthermore, because of the modularity of the fluorinated part, other fluoroalkylthio substituents can be also obtained, from higher fluorinated homologs to functionalized fluorinated moiety. For instance, molecules bearing the unknown DCF₂S group could be readily obtained.⁶

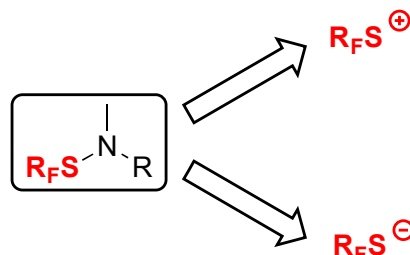


Fig. 1. Versatility of fluoroalkanesulfenamides

¹ A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 525-616.

² a) V. N. Boiko, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 880-921; b) F. Toulgoat, S. Alazet, T. Billard, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2415-2428; X.-H. Xu, K. Matsuzaki, N. Shibata, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 731-764.

³ Q. Glenadel, S. Alazet, T. Billard, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *179*, 89-95.

⁴ a) F. Baert, J. Colomb, T. Billard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10382-10385; b) S. Alazet, L. Zimmer, T. Billard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10814-10817; c) Q. Glenadel, M. Bordy, S. Alazet, A. Tlili, T. Billard, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 428-433.

⁵ Q. Glenadel, S. Alazet, A. Tlili, T. Billard, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14694-14698.

⁶ E. Ismalaj, D. Le Bars, T. Billard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4790-4793.

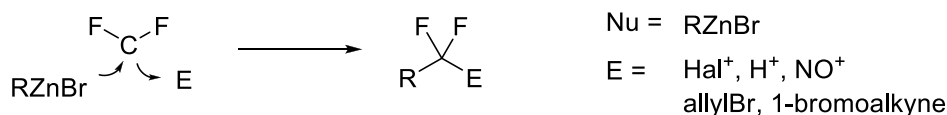
ДИФТОРКАРБЕН КАК СТРОИТЕЛЬНЫЙ БЛОК

А. Д. Дильман

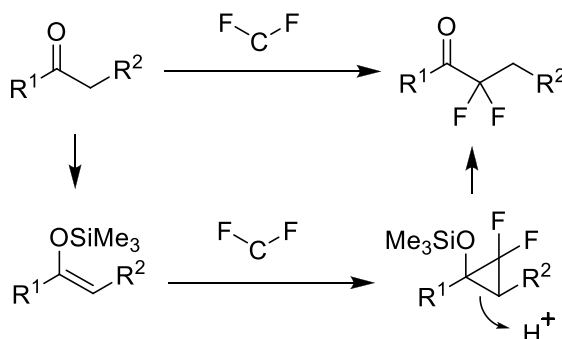
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991, Россия
E-mail: dilman@ioc.ac.ru*

Дифторкарбен может использоваться в качестве строительного блока для синтеза соединений, содержащих дифторметиленовый фрагмент.

Взаимодействие дифторкарбена с цинкорганическими соединениями с последующей реакцией с электрофилами приводит к продукту трёхкомпонентного сочетания.¹



Мы показали, что можно реализовать внедрение CF₂-фрагмента по углерод-углеродной связи кетонов. Метод включает последовательное проведение трех стадий — силилирования, дифторциклопропанирования и раскрытия цикла. Однако все эти стадии можно провести в одной колбе.²



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-00293, 15-33-20133) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МД 3256.2015.3).

¹ (a) Levin, V. V.; Zemtsov, A. A.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 917–919; (b) Zemtsov, A. A.; Kondratyev, N. S.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 818–822; (c) Levin, V. V.; Zemtsov, A. A.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *171*, 97–101; (d) Zemtsov, A. A.; Volodin, A. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2145–2149.

² (a) Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 760–763; (b) Fedorov, O. V.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5870–5876.

PL-08

PRACTICE OF FLUOROUS BIPHASIC CHEMISTRY

József Rábai

*Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Eötvös Loránd University,
P. O. Box 32, H-1518, Budapest 112, Hungary
E-mail: rabai@elte.hu*

The evolution of *fluorous chemistry* started with the isolation of a few drops of *fluorocarbons* and the recognition of their unique physical-chemical properties, such as inertness, high oxygen solubility, non-toxicity, and easy separation¹. The *fluorous phase* (catalyst or reagent phase) is the lower layer of a liquid-liquid two phase system and it is rich in *perfluoroalkane* type solvents, while the presence of the fluorine components in the upper layer (*product phase*: mostly *organic* phase) could be negligible in case of phase equilibrium at lower temperatures (Fig 1). Such *fluorous biphasic systems* (*FBS*) could become *one-(liquid) phase systems* by the increase of temperature thus allowing the execution of chemical reactions under homogeneous conditions coupled with easy product isolations via *liquid-liquid* separations at lower temperatures.² Some years later the *FBS* concept was expanded with the technologies of *fluorous synthesis* and *fluorous mixture synthesis*.³

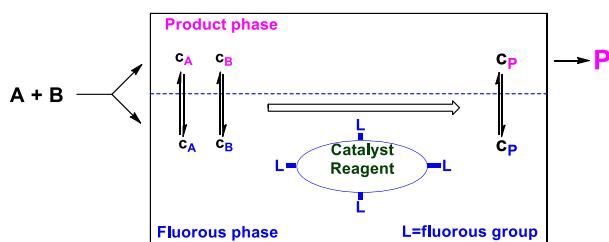


Fig. 1. The original drawing of an fluorine liquid-liquid biphasic system.² The lower phase consists of a fluorocarbon type solvent and a fluorine catalyst or fluorine reagent which is designed to be preferentially soluble there; while the upper phase could be any immiscible liquid including hydrocarbons as well.

Last two decades we studied the underlying principles of *FBS* by synthetic and analytical methods coupled with QSAR analyses. We showed that *specific fluorophilicity* discloses linear correlation with the calculated Hildebrand parameter of the *F*-compounds. Most of the target *fluorophilic* compounds were prepared from commercial *F*-building blocks such as perfluoroalkyl iodides, perfluoroalkane carboxylates, *F*-alcohols and derivatives. Effective separation of fluorine compounds was based on their inherent physical properties.

Since the CF_3 -group was predicted and observed as the most effective *fluorophilic* substituent,⁴ introduction of nonafluoro-*tert*-butylalcohol – first synthesized and reported by Knunyants and Dyatkin⁵ – its use as a *fluorous* building block became evident. In addition, the $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ -group as opposed to the classical longer *perfluoroalkyl*-groups ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n > 6$) does not have negative environmental concerns.⁶

Some part of the research was supported financially by the NKFIH (OTKA No. NN 117633).

¹J.H. Simons *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1407-1407.

²(a) I.T. Horváth, J. Rábai. *Science* 1994, **266**, 72-75; (b) *idem*, EP 0663062 (1995), US 5463082 (1995).

³(a) J.A. Gladysz *et al.* (Eds): *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH, 2004, Weinheim, Germany;
(b) I.T. Horváth (Ed): *Fluorous Chemistry*, in *Topics in Current Chemistry*, Springer, Heidelberg, 2012.

⁴L.E. Kiss *et al.* *J. Fluorine Chem.* 2001, **108**, 95-109.

⁵I.L. Knunyants *et al.* *Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1964, **5**, 923-925.

⁶A.S.W. Lo *et al.* *Green Chem.*, 2015, **171**, 4701-4714.

FLUORINE AS A STEREOELECTRONIC TOOL IN THE DESIGN OF PERFORMANCE ORGANIC MOLECULES

David O'Hagan

*School of Chemistry, University of St Andrews,
North Haugh, St Andrews, KY16 9ST, UK
e-mail: do1@st-andrews.ac.uk*

The lecture will then illustrate some of examples of incorporating fluorine into organic molecules. For example the CF₂ group can be used to influence alicyclic ring conformation. The CF₂ likes to adopt corner locations in such rings and this can influence the fragrance potency of analogues of musk lactones and ketones.^{2,3}

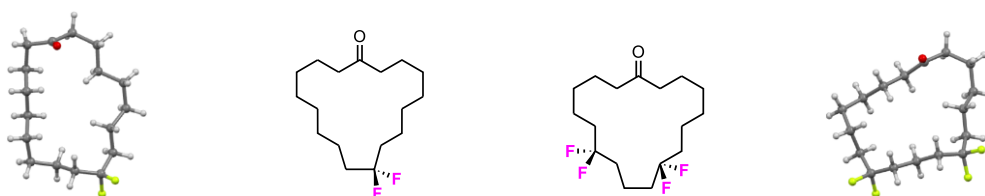


Figure 1. The location of CF₂ groups alters the macrocyclic ring conformation of musk ketones

This discussion will extend to cyclohexanes containing four and six fluorine atoms around the ring.

Different diastereoisomers lead to very different physical properties.

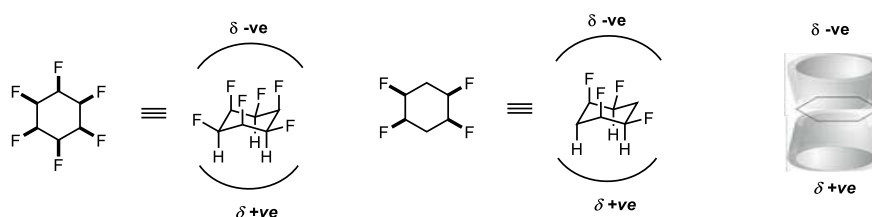


Figure 2. Cyclohexanes with 1,3 diaxial C-F bonds are polar with a +ve and a -ve face.

References:

1. Callejo, R.; Corr, M. G.; Yang, Y.; Wang, M.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; O'Hagan, D. *Chem Eur. J.*, **2016** in press.
2. Ayoub, M. S.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; O'Hagan, D. *Org. Biol. Chem.*, **2015**, *13*, 5621 – 5624.
3. Keddie, N. S.; Slawin, A. M. Z.; Lebl, T.; Philp, D.; O'Hagan, D. *Nature Chem.*, **2015**, *7*, 483-488.

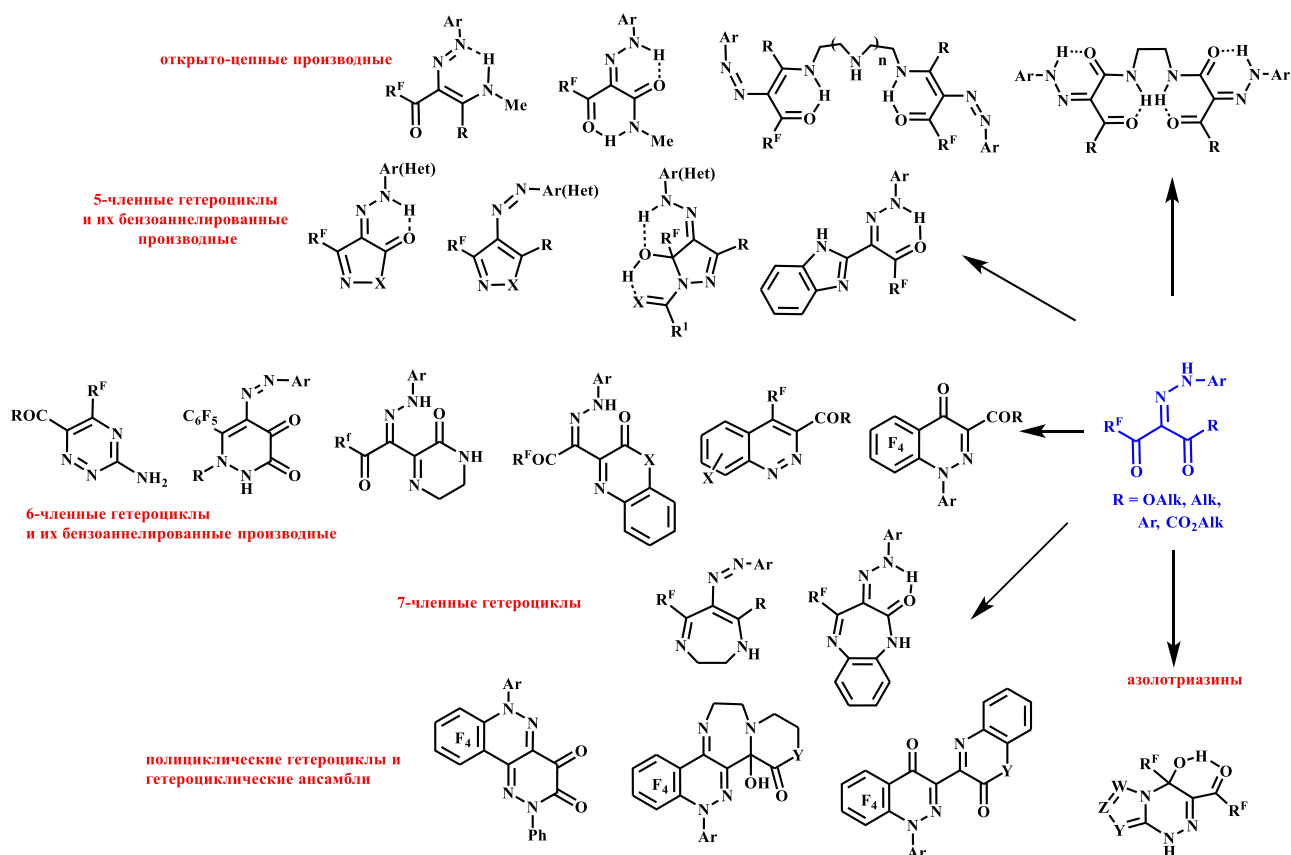
PL-10

ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИЕ 2-(ГЕТ)АРИЛГИДРАЗОНО-1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

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

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

В докладе рассматривается синтетический потенциал полифторсодержащих 2-(гет)арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений, структурные особенности которых обуславливают их богатые синтетические возможности. Эти соединения способны реагировать как по 1,3-дикарбонильному фрагменту, так и с участием *NH*-группы гидразонного остатка, генерируя разнообразные открыто-цепные и гетероциклические системы, что делает их перспективными реагентами для координационной, гетероциклической и медицинской химии. При этом химия фторированных производных имеет существенные отличия от химии нефторированных аналогов. Наибольший интерес представляют циклизации 2-(гет)арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений с динуклеофилами, которые в случае фторированных производных идут региоселективно, что позволяет использовать их для целенаправленного синтеза гетероциклов определенных классов. Особое внимание в докладе уделяется аспектам возможного практического применения синтезируемых производных.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 16-13-10318.

ФТОРИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА: НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ

Н. Ю. Адонин^а, В. В. Бардин^б, А. Ю. Шабалин^а

^аИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
пр-т Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

^бНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр-т Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: adonin@catalysis.ru

Фторированные органические соединения бора являются представителями особого класса элементоорганических соединений, что обусловлено значительным влиянием атомов фтора как на реакционную способность органических фрагментов, так и на протекание реакций по атому бора. Особенности поли- и перфторированных борорганических соединений по сравнению с хорошо изученными нефторированными аналогами обусловили необходимость разработки новых, отличных от применяемых в традиционной химии борорганических соединений, подходов к синтезу фторированных реагентов. В их число входят методы образования связи углерод–бор и методы преобразования органических групп, протекающие без разрыва связи C–B¹.

Доклад в основном сфокусирован на методах получения одного типа полифторированных органических соединений бора – полифторорганотрифторборатов, M[R_FBF₃], поскольку они являются важными ключевыми реагентами в синтезе органических производных поливалентного иода, брома, ксенона. Кроме того, M[R_FBF₃] служат синтонами для введения полифторорганических фрагментов в органические вещества реакцией кросс-сочетания (реакция Сузуки–Мияура).

Традиционный путь к полифторорганотрифторборатам состоит в реакции поли- и перфторированных магний- или литийорганических соединений с борсодержащими электрофилами и последующей замены функциональных групп у атома бора атомами фтора. Несмотря на общий характер реакций, этот путь во многих случаях неприемлем из-за нестабильности фторсодержащих металлоорганических нуклеофилов или промежуточных продуктов. В представленной работе рассматриваются новые альтернативные подходы к получению M[R_FBF₃], базирующиеся на модификации поли- и перфторарильных, -алкенильных и -алкинильных групп R_F = C₆F₅, R¹CF=CF (R¹ = F, Cl, C₄H₉, C_nF_{2n+1}), R²C≡C (R² = CF₃, C₆F₁₃) под действием не затрагивающих группу BF₃ нуклеофильных, радикальных и электрофильных реагентов, а также процесс фотоиндуцированной изомеризации полифторалкенилтрифторборатов. Для иллюстрации особого характера полифторорганотрифторборатов анализируются результаты реакций соответствующих углеводородных аналогов.

¹Адонин Н.Ю., Бардин В.В. *Усп. хим.* 2010, **79**(9), 832-860.

PL-14

SYNTHESIS, APPLICATIONS AND RECYCLE OF TRANSITION METALS BEARING HEAVY AND MEDIUM FLUOROUS LIGANDS

Jaroslav Kvíčala, Jan Hošek, Ondřej Šimůnek, Viola Kolaříková, Pavlína Lipovská, Mario Babuněk and Markéta Rybáčková

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

With the aim to exploit the potential of fluororous separation methods in homogeneous catalysis, we synthesized during the last several years a series of palladium and ruthenium precatalysts for coupling reactions and various variants of metathesis reactions.

In addition to the possibility of the precatalyst/catalyst recycle, we were also aimed in adding further desirable properties to our precatalysts. Thus, several precomplexes bear stereogenic centers and works attempting their separation into pure enantiomeric forms capable of enantioselective processes are in progress. Furthermore, we were interested in selectivity or activity of the complexes synthesized. Hence, all our complexes contain polyfluoroalkylated NHC ligands improving the stability of the precatalysts. Modification of the imidazolium ring with racemic secondary polyfluoroalkylated ponytails resulted in formation of diastereomeric mixture of imidazolium salts, which were employed in the synthesis of PEPPSI catalyst analogue 1 (Fig. 1) bearing unsaturated NHC ligand. Its catalytic activity in model Suzuki coupling was only moderate, however, analogous complex 2 bearing more stable NHC ligand and polyfluoropolyoxaalkanoate ligands displayed excellent activity in this model reaction.

Stable ruthenium second generation metathesis precatalysts of alkene metathesis bear saturated NHC ligands. Using diimines and polyfluoroorganometallic compounds, we hence synthesized stereoselectively *threo*-bis(polyfluoroalkylated) diamines and from them the corresponding saturated NHC ligands containing complexes 3-5. While we were able to obtain complexes 3 with enantiomerically enriched polyfluoroalkanoate ligands displaying improved selectivity but significantly decreased stability, complex 4 bearing polyfluoroalkylated tertiary groups in the NHC ligands was more robust than commercial precatalyst and highly active at high temperature formation of the tetrasubstituted double bond by metathesis. Finally, precatalyst 5 is the first Hoveyda-Grubbs precatalyst analogue with extremely rapid initiation phase enabling to perform alkene metathesis at low temperatures.

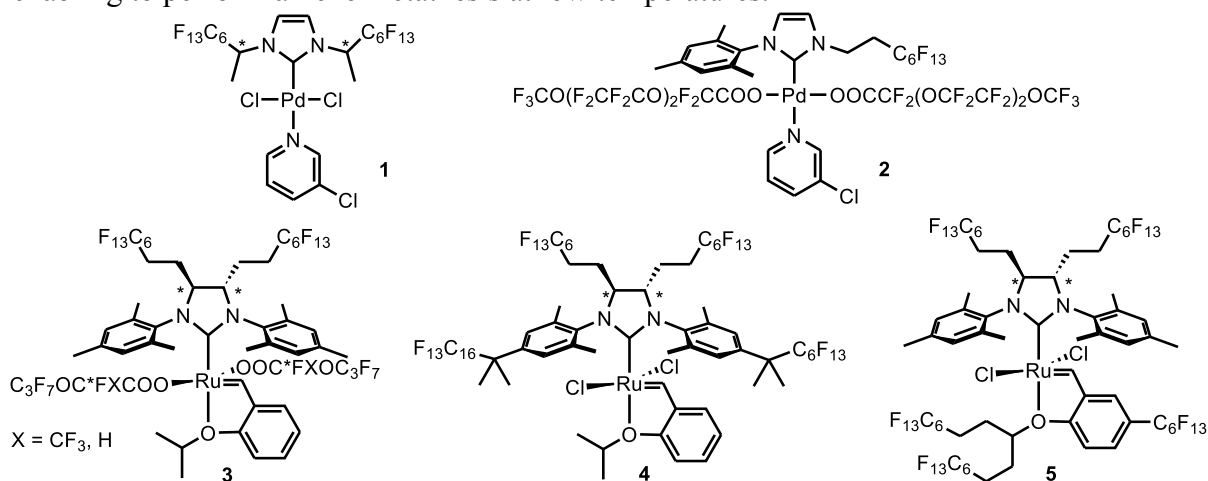


Fig. 1. Examples of fluororous transition metal precatalysts synthesized in our laboratory

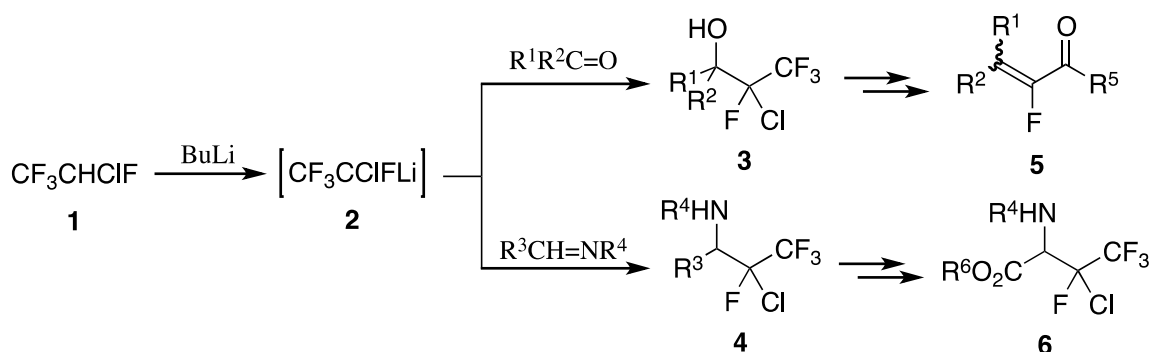
SYNTHETIC APPLICATION OF 1-CHLORO-1,2,2,2-TETRAFLUOROETHANE

Takashi Yamazaki^a and Kenji Uneyama^b

^a Division of Applied Chemistry, Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei 184-8588, Japan
E-mail: tyamazak@cc.tuat.ac.jp

^b Okayama University, 1-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, JAPAN
E-mail: uneyamak@cc.okayama-u.ac.jp

Versatility of fluorine-containing small molecules are well recognized especially as industrial raw materials and a variety of fluorinated ethanes have been employed for such a purpose¹. In this talk, we would like to disclose the utility of 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoro-ethane **1** for the construction of 2-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropanols **3**² and the corresponding propylamines **4**³, and their conversion to α -fluoro- α,β -unsaturated carboxylic acid derivatives **5** and α -amino acids **6**, respectively (Scheme 1). During this investigation, we became interested in the stability of the anionic species **2** because the similar anions like $\text{CF}_3\text{CHXLi}^4$ were known to furnish the products like $\text{CF}_2=\text{CXCH}(\text{OH})\text{R}^1$ by the reaction with R^1CHO after elimination of



Scheme 1

LiF , followed by further deprotonation of the vinylic proton. Moreover, no generation of $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Li}$ has been reported thus far⁵, but the corresponding copper⁶ and palladium⁷ species were nicely employed for the coupling with aryl iodides as well as vinyl bromides, and aryl boronic acids, respectively. Our computation for a variety of CF_3CXYLi successfully demonstrated that, when at least one hydrogen is included as X or Y, ready LiF elimination should be occurred with the energy barriers in a range of 2.6 kcal/mol ($\text{X}=\text{Y}=\text{H}$) to 8.0 kcal/mol ($\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{F}$), while up to 20.2 kcal/mol of activation energy ($\text{X}=\text{Y}=\text{F}$) was required when X and Y are halogen atoms. These results nicely explain the nature of CF_3CXYLi for reactions with electrophiles.

¹V. G. Nenajdenko, *et al.*, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 973–1050.

²T. Yamazaki, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9200–9208.

³T. Yamazaki, *et al.*, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *143*, 155–160.

⁴T. Itoh, *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 406–412 (X: F); A. K. Brisdon, *et al.*, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 35–45 (X: Cl); D. J. Burton, *et al.*, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 561–566 (X: Br); J. Ichikawa, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7825–7828.

⁵Deprotonation from CF_3CH_3 by BuLi was not possible. P.L. Coe, *et al.*, *J. Fluorine Chem.* 1999, *99*, 127–131.

⁶V.C.R. McLoughlin, *et al.*, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5921–5940.

⁷J.F. Hartwig, *et al.*, *Organometallics* 2004, *23*, 3398–3416.

PL-16

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ

С. А. Хатилов, В. М. Бузник

*ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»,
ул. Радио, 17, Москва, 105005, Россия
E-mail: sakh@mail.ru*

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает уникальным набором физико-химических свойств, обеспечивающих универсальность и широту его применения. Основными трендами создания на его основе новых материалов с улучшенными свойствами до сих пор являлись химическое модифицирование путем введения небольшого количества (до 1 мол. %) сомономера на стадии полимеризации тетрафторэтилена и создание композитов с использованием органических и неорганических наполнителей. Недостатками указанных методов являются: 1) невысокий уровень улучшения свойств при химическом модифицировании; 2) очень слабое межфазное взаимодействие частиц наполнителя с полимерной фазой и, как следствие, межфазовое расслоение, пористость и неоднородность композитов. Кроме этого, разработанные методы не устраняют главную проблему ПТФЭ: его сверхпластичность, обусловленную особенностями надмолекулярной структуры.

В последние годы¹⁻⁵ разработана технология радиационного модифицирования ПТФЭ, позволяющая решить отмеченную проблему, а с ней – снизить ползучесть (на три порядка), повысить износостойкость (до пяти порядков) и радиационную стойкость (на два порядка) при сохранении всех других его достоинств. Технология существенно расширяет области практического применения ПТФЭ.

В настоящей работе рассмотрены научные основы и перспективы дальнейшего развития радиационной технологии модифицирования ПТФЭ, позволяющей получать материалы с различным набором свойств, в том числе композиты различного функционального назначения с характеристиками, превосходящими мировые аналоги. Технология основана на иницировании процессов надмолекулярной перестройки на уровне кристаллических доменов, фибрилл, ламелей и сферолитов, протекающих в ПТФЭ при его облучении выше температуры плавления.

В докладе представлены результаты исследований структуры и свойств ПТФЭ с использованием методов ЯМР ¹⁹F, ¹³C, ИК-спектроскопии, ДСК, широко- и малоугловой рентгеновской спектроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения, сформулированы основные принципы и механизмы радиационного модифицирования.

Рассмотрены примеры практического применения новых материалов в машиностроении, арматуростроении, авиационной, космической и атомной промышленности.

¹ Khatipov S.A. *et al. Radiat. Phys. Chem.* 2012, **81**, 256–263.

² Khatipov S.A. *et al. Radiat. Phys. Chem.* 2012, **81**, 273–277.

³ Хатилов С.А. *и др. Рос. хим. журн.* 2008, **52** (3), 89–97.

⁴ Хатилов С.А. *и др. Рос. хим. журн.* 2008, **52** (5), 64–72.

⁵ Хатилов С.А. *и др.* Патент РФ № 2304592, 2007.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. М. Игумнов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия
Научно-производственное объединение "ПиМ Инвест",
Ленинский проспект, д. 47, Москва, 119334, Россия
E-mail: igumnov01@yandex.ru*

Бурное развитие фторорганической химии началось в ходе изготовления атомной бомбы — выяснилось, что фторматериалы хорошо держат UF₆, необходимый для разделения изотопов урана. В этом и счастье, и беда фторорганической химии: с одной стороны, финансирование и бурное развитие, с другой — секретность. И даже сейчас, когда уже нет того финансирования и той секретности, по инерции (так как не было заведено) ни в одном вузе нет отдельного курса фторорганической химии, хотя эта область химии выдает огромное количество полезных продуктов.

Приведем только те продукты, объем производства которых превышает 100 т/год:

- I. Инертные газы – хладоны или фреоны.
- II. Фторсодержащие мономеры и полимеры на их основе.
- III. Окиси фторолефинов и продукты на их основе.

- 1) Все это превращается во фторкаучуки и фторопласты (тефлон один из них), до 2025 года планируется увеличение мощностей по полимерам до 500 тысяч тонн.
- 2) ПАВ.
- 3) Ряд фторсодержащих уксусных кислот – базовые продукты для фарм- и агроиндустрии.
- 4) Длинноцепочечные перфторкислоты и сульфокислоты, в основном для ПАВ и покрытий.
- 5) Продукты присоединения перфторалкилйодидов к этилену – база для производства огромного количества веществ и материалов.
- 6) Фторароматика - агрохимическая и фармацевтическая.
- 7) Перфторароматика – продукты агро- и фармацевтического назначения, спецматериалы.

Фторорганическая химия постепенно увеличивает свое присутствие в нашей жизни, и для этого есть серьезный фундамент: фтора в земной коре больше, чем йода, брома и даже хлора (только разведанных запасов в виде флюоритов 240 млн т), а его рыночная цена существенно ниже цены йода и брома.

Все это делает химию фтора одним из перспективных направлений науки и производства.

O-02

FLUORINE IN PEPTIDE AND PROTEIN ENGINEERING

Beate Koksch

Freie Universität Berlin, Institute of Chemistry and Biochemistry, Takustr. 3,

14195 Berlin, Germany

E-mail: beate.koksch@fu-berlin.de

Fluorine has emerged as a “magic element” in medicinal chemistry, crop, and materials science. The introduction of fluorine into small molecules and biopolymers has a wide range of effects on their physicochemical properties, often desirable, but in most cases unpredictable. The fluorine atom imparts the C-F bond with low polarizability, high polarity, and the ability to significantly affect the behavior of neighboring functional groups. The ways in which fluorine influences protein stability and function, as well as peptide-protein interactions, are not easily generalized and, thus, a rational design applying fluorinated amino acids in peptide and protein engineering is currently not possible.

Our group has established a research program that aims at understanding the impact of fluorination in the context of peptide and protein environments and this talk will cover several aspects of our current efforts.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИФТОРАРЕНОВ С БЕНЗОТИОФЕНОВЫМ И ТИЕНОПИРИДИНОВЫМ ОСТОВАМИ В ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПОЛИФТОР-ОРТО-ХЛОРАРЕНТИОЛОВ С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

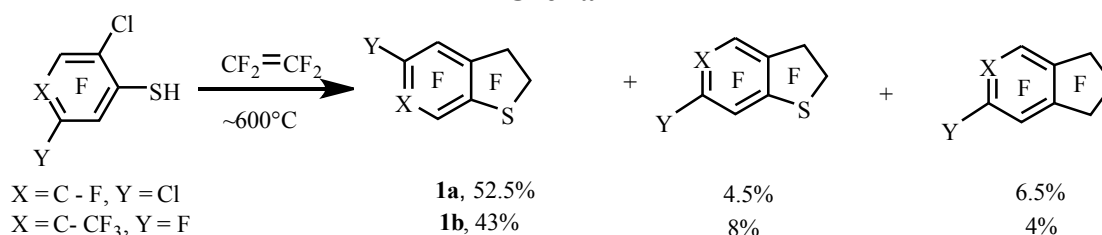
П. В. Никульшин, А. М. Максимов, В. Е. Платонов, Ю. В. Гатилов

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

Ранее было показано, что при сопирилизе пентафторбензолтиола, гептафтор-пара-тиокрезола с тетрафторэтиленом (ТФЭ) в качестве основного продукта реакции получается перфториндан¹. С целью разработки более общего метода получения полифторинданов казалось целесообразным исследовать термические реакции полифтор-орто-хлорарентиолов с ТФЭ. Необходимые для этих реакций полифтор-орто-хлорарентиолы получены нами из полифторхлораренов² и KSH³.

Нами обнаружено, что при сопирилизе 2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензолтиола, 4-трифторметил-2,3,5-трифтор-6-хлорбензолтиола с ТФЭ при ~600°C получаются в основном продукты с бензотиофеновым остовом (схема 1).

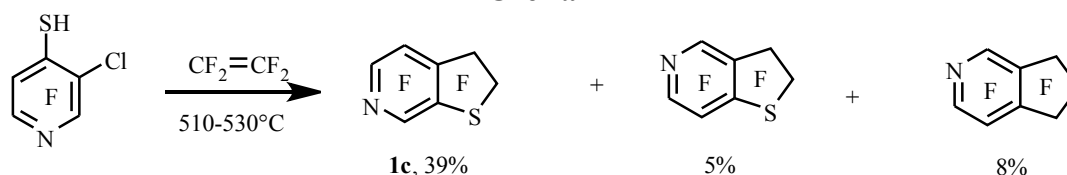
Схема 1



В реакциях 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола и 6-хлороктафториндан-5-тиола с ТФЭ образуются также соединения с бензотиофеновым остовом.

Соединения с тиенопиридиновым остовом образуются в реакции 2,5,6-трифтор-3-хлорпиридин-4-тиола с ТФЭ при 510-530°C. Основной продукт в этой реакции — гептафтор-2,3-дигидротиено[2,3-с]пиридин (**1c**) (схема 2).

Схема 2



Предложена схема образования соединений **1a-c** с участием радикальных σ -комплексов спиро-строения.

¹Malyuta N.G. et al. *Tetrahedron* 1975, **31**(9), 1201-1207.

²Platonov V.E. et al. *Fluorine Notes* 2010, **1**(68).

http://notes.fluorine1.ru/contents/history/2010/1_2010/letters/index.html

³Maksimov A.M. et al. *Fluorine Notes* 1999, **4**(5).

http://notes.fluorine1.ru/contents/history/1999/4_1999/letters/index.html

O-04

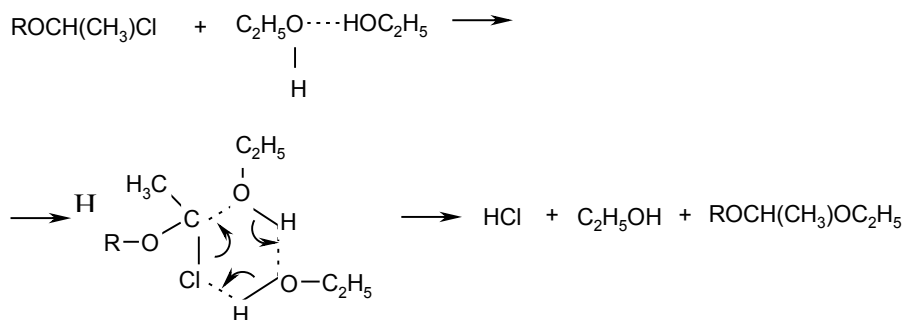
ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ

А. И. Рахимов

*Волгоградский государственный технический университет,
пр. Ленина, д. 28, Волгоград, 400005, Россия
E-mail: organic@vstu.ru*

Полифторалкилирование HO-, HOOC- групп в производных углеводородов и полимеров идет наиболее эффективно с использованием в качестве полифторалкилирующих агентов α -хлоралкилперфторалкиловых эфиров.

На примере этанолиза α -хлоралкилперфторалкиловых эфиров $RCH_2OCH(CH_3)Cl$, где $R = HCF_2CF_2, HCF_2(CF_2)_3, HCF_2(CF_2)_5, CH_3CH_2$, показано, что этанолиз идет с энергией активации (в кДж/моль): HCF_2CF_2 -187.2, $HCF_2(CF_2)_3$ -193, $HCF_2(CF_2)_5$ -209.8, CH_3CH_2 - 184.6. Энергия активации этанолиза максимальна для спирта с наибольшей длиной перфторуглеродной цепи: $HCF_2(CF_2)_5CH_2 > HCF_2(CF_2)_3CH_2 > HCF_2CF_2CH_2$.



Показано влияние длины полифторалкильной цепи в ряду тетрафторпропил-, октафторпентил-, додекафторгептилхлорсульфитов на реакцию их со спиртами. Циклогексанол реагирует аналогично (катализ N,N-диметилформамидом):



Полифторалкиловые эфиры получены с выходами: 82% (тетрафторпропиловый), 75% (октафторпентиловый), 65% (додекафторгептиловый). Исследовано ¹ влияние введения в макромолекулу карбоксиметилцеллюлозы (по HOOC-группе) полифторалкильного фрагмента (в качестве полифторалкилирующих агентов применяли полифторалкилхлорсульфиты) на вязкоупругие свойства водного раствора полимера. При этом обнаружен эффект воздействия частоты в диапазоне до 100 Гц в условиях низких концентраций (0,5-2%) геля в растворе². Полифторалкильные группы³ в макромолекулы удобно вводить на стадии радикальной полимеризации с применением полифторированных пероксидных инициаторов.

¹Рахимов А.И. и др. *Фторные заметки*. 2015, № 6 (98).

² Рахимов А.И. и др. *Фторные заметки*. 2014, № 4 (95), 2015, № 4 (101).

³ Rakhimov A.I. *Initiators for Manufacture of PVC*. 2008, New York.

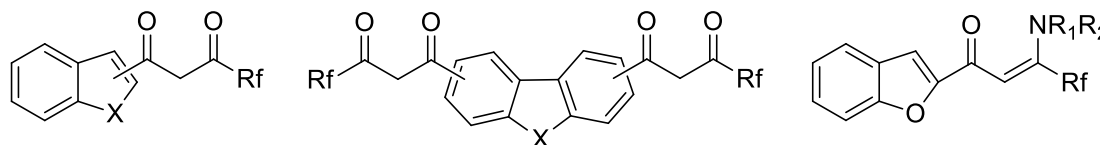
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

**Н. В. Васильев^a, Д. Е. Пугачев^{a,b}, О. Д. Логинова^a, Д. В. Парамонов^b,
И. И. Биленькая^a, Г. В. Затонский^b, Т. С. Кострюкова^{a,b}**

^aМосковский государственный областной университет,
ул. Радио, д. 10, Москва, 107005, Россия,

^bГосударственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения,
Волоколамское ш., д. 75/1, Москва, 123424, Россия
E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

Использование фторированных 1,3-дикарбонильных соединений в иммунофлуоресцентном анализе (ИФА) заболеваний и патологий продолжается уже более 30 лет. В докладе обсуждаются достижения в области разработки новых фторированных 1,3-дикарбонильных реагентов бензо- и дибензогетероциклического рядов^{1,2}, их комплексообразование с ионом европия и люминесцентно-спектральные свойства. Оценены перспективы использования разрабатываемых реагентов в качестве маркеров для медико-биологического анализа и влияние фторированных радикалов на устойчивость люминесценции.

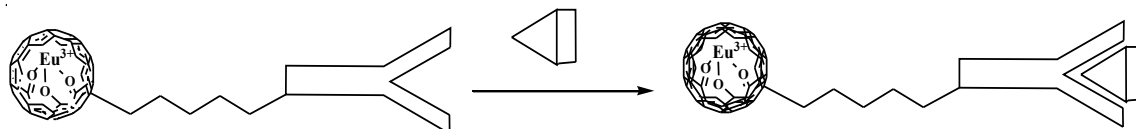


X: S, O, NH, NAlk, NBn

Rf: CF₃, CF₃(CF₂)_n

NR₁R₂: NHBn, NEt₂, NPh, NHC₂H₄OH

Обсуждаются методы создания нанодисперсий, содержащих фторированные 1,3-дикарбонильные соединения в комплексе с ионом европия. Прямое допирование нанодисперсий полистирольного, силикатного типов приводит к получению интенсивно люминесцирующих наночастиц, которые исследуются в качестве основы для создания биочипов.



¹Кострюкова Т.С., Васильев Н.В. и др. *Биоорг. химия*, 2015, **41** (2): 212–217.

²Кострюкова Т.С., Васильев Н.В. и др. *Журнал общей химии*, 2012, (3), 462–468.

O-06

ПОВЕРХНОСТНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ – НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЕНИЯ

В. Г. Назаров, В. П. Столяров, Ф. А. Доронин, А. Г. Евдокимов

*Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова,
ул. Прянишникова, д.2А, 127550, Москва, Россия
E-mail: 110505n@gmail.com*

В докладе обобщены работы авторов в области поверхностной модификации полимеров, в том числе фторирования, выполненные в последние годы, а также представлен ряд новых результатов. Ранее на ряде примеров было экспериментально продемонстрировано, что для формирования поверхностных гомогенных и гетерогенных (мозаичных) химически (и в ряде случаев морфологически) неоднородных структур с различной степенью и масштабом их локализации весьма эффективен метод поверхностного фторирования изделий из полимеров, который к настоящему времени достаточно широко изучен. В результате замещения атомов водорода на фтор на поверхности полимера формируется модифицированный слой, по своему химическому строению аналогичный полифторсодержащим полимерам. Варьируя условия модификации, можно регулировать глубину фторирования полимера и степень замещения атомов водорода в полимерной цепи на фтор. Фторированный слой обладает высокой химической стойкостью, существенно улучшает при оксифторировании адгезионные, а при фторировании трибологические, биосовместимые и барьерные свойства полимеров. В качестве основы для поверхностного фторирования эффективно использовать изделия из полиолефинов (пленки, емкости и трубы) как наиболее распространенные и доступные и позволяющие направленно формировать химически устойчивый фторированный слой, а также из эластомеров.

Сочетание фторирования с другими методами модификации позволяет формировать гетерогенные структуры различной конфигурации, наиболее яркие эффекты и позитивные результаты при этом получены при использовании поверхностного сульфирования серным ангидридом. Комбинированные способы модификации обеспечивают получение относительно стабильных и устойчивых к внешним воздействиям поверхностных слоев с максимальной гидрофобностью (при фторировании – близкой к политетрафторэтилену) или предельной гидрофильностью (при сульфировании – большей, чем у известных полярных полимеров).

Рассмотрены способы формирования макро-, микро- и наногетерогенных структур на поверхности полимерных пленок путем ее модификации газообразным фтором. Последовательное фторирование и сульфирование пленок полиолефинов позволяет получать разноразмерные би- и полифункциональные молекулярные фрагменты, создавая контролируемую химическую структуру на наноразмерном уровне в пределах сегмента макромолекулы полимера. Комбинирование этих методов модификации поверхности полимера с промежуточным деформированием пленки одноосным растяжением приводит к формированию на поверхности микроразмерных зон с фторированной и сульфированной структурой. Обсуждены подходы к созданию систем для направленного микрофлюидного транспорта целевых соединений по “молекулярным рельсам-каналам” на поверхности пленок на основе существенных различий в физико-химических свойствах модифицированных зон.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-03-00540а).

O-08

4-ФТОРАЛКИЛ-9H-ПИРИМИДО[4,5-*b*]ИНДОЛЫ: СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

**А. С. Голубев^а, А. А. Маркова^а, О. А. Митюшина^а, А. Ф. Шидловский^а,
К. Ю. Супоницкий^а, А. А. Штиль^б, Н. Д. Чкаников^а**

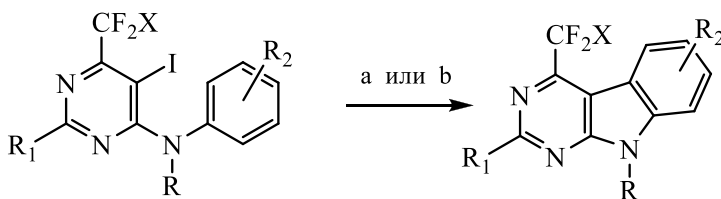
^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия

^бРоссийский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина,
Каширское шоссе, д. 24, 115478, Москва, Россия

E-mail: golubev@ineos.ac.ru

9H-Пиримидо[4,5-*b*]индолы - важный класс гетероциклических соединений. Соединения на основе 9H-пиримидо[4,5-*b*]индолов широко используются при создании новых противоопухолевых препаратов¹.

Нами разработан метод синтеза ранее неизвестных 4-фторалкил-9H-пиримидо[4,5-*b*]индолов внутримолекулярной циклизацией по Хеку 4-анилино-5-иод-6-(фторалкил)пиримидинов с использованием в качестве катализатора Pd(OAc)₂ или CuI.



R = Me, 4-MeO-Bn, CH₂OMe; R₁ = H, Me, Ph, SMe; R₂ = 6-MeO, 6-F, 6,7-diMeO

a) для X = F CuI, *L*-proline, DMSO, 100 °C; b) для X = H Pd(OAc)₂, Cy₃P, DMF, 110 °C

Найдено, что медь-катализируемая внутримолекулярная циклизация по Хеку является более эффективным процессом при получении 4-трифторметил-9H-пиримидо[4,5-*b*]индолов, в то время как синтез 4-дифторметилсодержащих 9H-пиримидо[4,5-*b*]индолов осуществляется в присутствии палладиевых катализаторов.

Ряд синтезированных 4-фторалкил-9H-пиримидо[4,5-*b*]индолов проявляют селективную цитотоксичность по отношению к опухолевым клеткам линий K562 (миелоидный лейкоз) и HCT 116 (аденокарцинома толстой кишки) в субмикромольных концентрациях со средним или низким уровнем повреждения неопухолевых клеток.

Обсуждаются особенности синтеза 4-фторалкил-9H-пиримидо[4,5-*b*]индолов и механизм их цитотоксичности.

¹A. Gangjee *et al.* *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 21, 1857–1864.

BUCKYBOWLS MEET FLUORINE

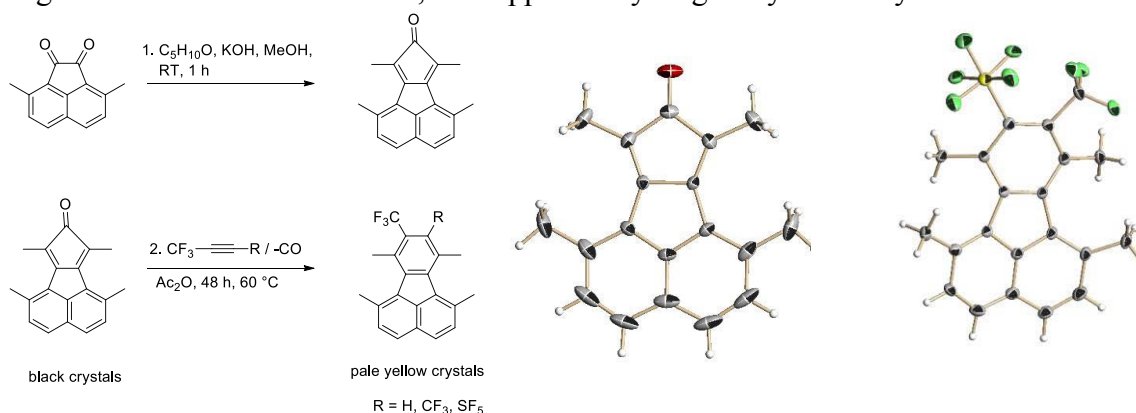
Dieter Lentz, Axel Haupt, Blazej Duda, Annika K. Meyer, Bernd M. Schmidt

*Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin,
Fabeckstrasse 34-36, D-14195 Berlin, Germany
E-mail: dieter.lentz@fu-berlin.de*

Geodesic polyarenes became the focus of attention not only because they can be considered as substructures of fullerenes with three-dimensional bowl-shape or the polar end-caps of carbon nanotubes, but also because of their own chemical and physical properties. Corannulene ($C_{20}H_{10}$)¹ and sumanene ($C_{21}H_{12}$)² are the best-studied buckybowls and various synthetic routes have been published. As demonstrated by us³ and others⁴ introduction of electron withdrawing substituents like fluorine or perfluoroalkyl alters the properties of these compounds drastically.

Herein we report various routes which allow a systematic introduction of perfluoroalkyl groups in specific positions of corannulene. Using appropriate substituted alkynes offers the introduction of specific substituents in 1,2-position of the corannulene. Carbon-carbon cross-coupling reactions using perfluoroalkyl copper reagents or palladium catalyzed reactions permit the selective synthesis of specific regio isomers.

The electronic and structural properties of new compounds were investigated by UV-vis spectroscopy and cyclic voltammetry. Evaluation of non-covalent interactions in the solid state which generate each structural motif, are supported by single-crystal X-ray diffraction data.



References

- ¹ W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380-381. Review on corannulene synthesis and derivatization: A. Sygula, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1611-1625.
- ² H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.
- ³ B. M. Schmidt, D. Lentz, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 171-177. B. M. Schmidt, B. Topolinski, M. Yamada, S. Higashibayashi, M. Shionoya, H. Sakurai, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13872-13880. B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11385-11388. B. M. Schmidt, B. Topolinski, S. Higashibayashi, T. Kojima, M. Kawano, D. Lentz, H. Sakurai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3282,3286.
- ⁴ I. V. Kuvichko, S. N. Spisak, Y.-S. Chen, A. A. Popov, M. A. Petrukhina, S. H. Straus, O. V. Botalina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4939-4942.

O-10

FLUORO AND HYDRIDO CYANOBORATES

Johannes Landmann^a, Jan A. P. Sprenger^a, Christoph Kerpen^a, Lisa A. Bischoff^a,
Michael Drisch^a, Katharina Duda^a, Eduard Bernhardt^b, Helge Willner^b,
Nikolai Ignat'ev^c, Maik Finze^a

^aInstitut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg,
Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

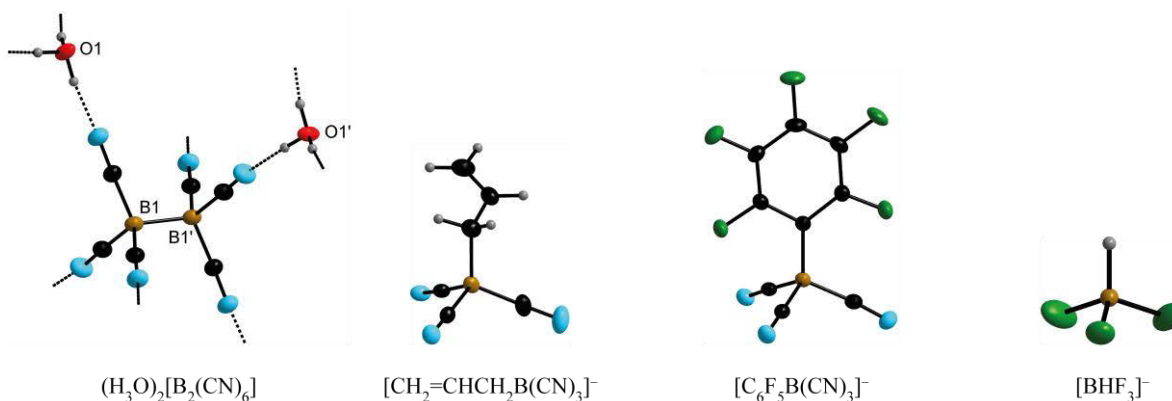
^bFachbereich C, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, 42097 Wuppertal, Germany

^cConsultant, Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany

E-mail: maik.finze@uni-wuerzburg.de

Cyanoborate anions, e.g. $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BF}_x(\text{CN})_{4-x}]^-$, and $[\text{BH}_x(\text{CN})_{4-x}]^-$ ($x = 1-3$), exhibit high chemical and electrochemical stabilities.¹ Ionic liquids (ILs) based on these borate anions are low-viscous, low-melting and thermally very robust salts. Because of the combination of these properties salts containing these borate anions in general and ionic liquids in special are valuable materials for electrochemical applications, e.g. as components of electrolytes for dye-sensitized solar cells (DSSCs).¹

In recent years, we have developed new and efficient syntheses for many of these borates. These syntheses include Lewis-acid catalyzed reactions^{2,3} as well as electrochemical fluorinations (ECF, Simons process)⁴. Furthermore, the properties of the borates have been studied in detail. $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ is a valuable starting material for the preparation of salts of the homoleptic cyanoborate anion $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ that reacts as a boron-centered nucleophile and that provides an elegant access to a broad variety of different tricyanoborates (e.g. $\text{K}[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{B}(\text{CN})_3]$ and $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$).⁵ In addition, salts of the $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ anion are starting materials for salts of the homoleptic hexacyanoborate dianion $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$.^{6,7} This diborane (6) derivate exhibits unprecedented chemical and electrochemical stabilities, as evident for example by the successful preparation of the oxonium salt $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$. Furthermore, a first selective synthesis for a salt of the $[\text{BHF}_3]^-$ anion, which represents the first well-defined mixed fluorohydridoborate anion, was developed.



The research was supported by Merck KGaA (Germany).

¹ N.V. Ignat'ev *et al.* *J. Fluorine Chem.* 2015, **177**, 46-54.

² J.A.P. Sprenger *et al.* *Inorg. Chem.* 2015, **54**, 3403-3412.

³ N. Ignatyev *et al.* Merck Patent GmbH, WO2014198401, 2014.

⁴ J.A.P. Sprenger *et al.* Merck Patent GmbH, patent application filed.

⁵ J. Landmann *et al.* *Chem. Commun.* 2015, **51**, 4989-4992.

⁶ J. Landmann *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2015, **54**, 11259-11264.

⁷ J.A.P. Sprenger *et al.* Merck Patent GmbH, WO2015022048, 2015.

NICKEL-CATALYZED DERIVATIZATION OF POLYFLUOROARENES VIA C-F BOND CLEAVAGE

Prof. Dr. Udo Radius

*Institut für Anorganische Chemie,
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany
E-mail: u.radius@uni-wuerzburg.de*

The selective synthesis of fluoroarene compounds has become a subject of growing interest due to the prominent role such species play in many modern pharmaceuticals, agrochemicals and other industrially important products.¹ An attractive route for the selective substitution of fluoroarenes is based on the functionalization of activated aromatic C–F bonds derived from readily available perfluoroarenes. The presentation covers the synthesis and reactivity of NHC-stabilized nickel complexes, which transfer the complex fragments [Ni(R₂Im)₂] (R₂Im = 1,3-Di(organyl)imidazole-2-ylidene) in stoichiometric and catalytic reactions under mild conditions, and their use in the functionalization to polyfluorinated arenes.² We are currently developing convenient methodologies to generate and use suitable, partially fluorinated organic precursors. These strategies employ, for example, (i) C-F functionalization of polyfluoroaromatics or (ii) use of the polyfluoroaromatics or fluoroaryl boronic ester in subsequent Suzuki-Miyaura coupling reactions. A smart way to achieve this goal would employ fluoroaromatic boronic acids or boronate esters. Arylboronic acid esters are versatile reagents in organic synthesis, especially in substituent conversions or in the widely employed Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. Transition-metal-catalyzed direct C–H borylation of arenes³ and borylation of aryl halides⁴ has emerged as one of the most important mild and attractive routes for the synthesis of aryl boronates in recent years. The conversion of fluoroaromatics into arylboronic esters via C-F bond activation, however, is relatively unexplored and was restricted to noble metal catalysts until recently. A focus of the contribution will be thus on the use of NHC nickel complexes in carbon fluorine activation and the use of these processes in catalytic borylation.⁵

The research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

¹ (a) Amii, H.; Uneyama, K., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119; (b) Sun, A. D.; Love, J. A., *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10362; (c) Clot, E.; Eisenstein, O.; Jasim, N.; Macgregor, S. A.; McGrady, J. E.; Perutz, R. N., *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333; (d) Johnson, S. A.; Hatnean, J. A.; Doster, M. E., *Prog. Inorg. Chem.* **2012**, *57*, 255; (e) Braun, T.; Lenz, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3328; (f) Keyes, L.; Love, J. A.; *Aromatic C–F Activation: Converting Fluoroarenes to Useful Building Blocks*, in: Ribas, X. (ed.), *C–H and C–X Bond Functionalization*, RSC, Cambridge, U.K. 2013. (g) Ahrens, T.; Kohlmann, J.; Ahrens, M.; Braun, T., *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 931.

² (a) Schaub, T.; Radius, U., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024; (b) Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964; (c) Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680; (d) Schaub, T.; Fischer, P.; Steffen, A.; Braun, T.; Radius, U.; Mix, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304; (e) Schaub, T.; Fischer, P.; Meins, T.; Radius, U., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122; (f) Zell, T.; Feierabend, M.; Halfter, B.; Radius, U., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1380; (g) Fischer, P.; Götz, K.; Eichhorn, A.; Radius, U., *Organometallics* **2012**, *31*, 1374.

³ (a) Mkhallid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F., *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 890; (b) Hartwig, J. F., *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864; (c) Ros, A.; Fernandez, R.; Lassaletta, J. M., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229.

⁴ (a) Murata, M., *Heterocycles* **2012**, *85*, 1795; (b) Chow, W. K.; Yuen, O. Y.; Choy, P. Y.; So, C. M.; Lau, C. P.; Wong, W. T.; Kwong, F. Y., *RSC Advances* **2013**, *3*, 12518.

⁵ J. Zhou, M. W. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, accepted.

O-12

PERFLUOROALKYL SILOXAN DERIVATIVES

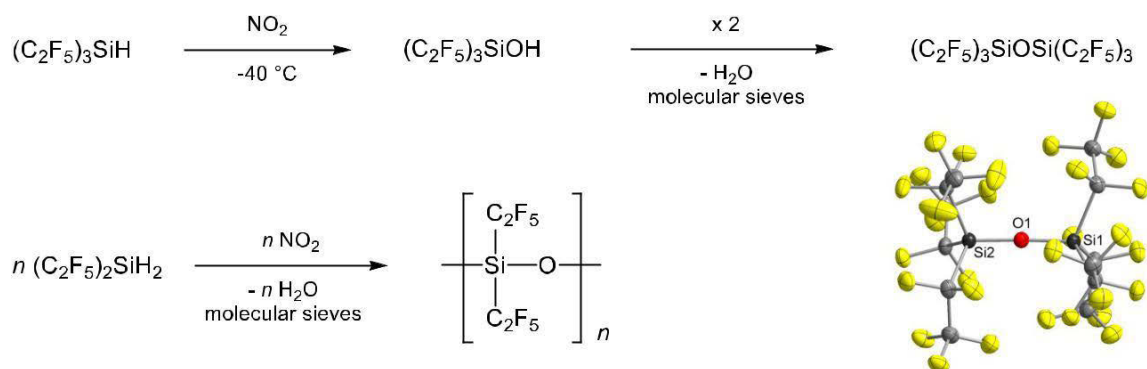
B. Hoge and N. Schwarze

*Prof. Dr. Berthold Hoge, Universität Bielefeld, Center for Molecular Materials,
Univerisitätsstraße 25, 33615 Bielefeld*

Recently we reported on the successful synthesis of thermally stable tris- and tetrakis(pentafluoroethyl)silanes and -silicates.¹ The corresponding trifluoromethyl silicon derivatives are barely known, due to the high fluorophilicity of the silicon centre as well as the high stability of difluorocarbene.²

Although tris- and tetrakis(pentafluoroethyl)silanes exhibit a remarkably thermal stability, they tend to hydrolyze to Si-OH moieties, which is accompanied by the liberation of pentafluoroethane. Therefore, all attempts to synthesize polymeric bis(pentafluoroethyl)silicone, $[S(C_2F_5)_2O]_n$, via the treatment of $(C_2F_5)_2SiCl_2$ with water lead to a complex reaction mixture due to hydrolysis. Just as well, reaction of $(C_2F_5)_3SiCl$ with water yields not the desired disiloxane $(C_2F_5)_3SiOSi(C_2F_5)_3$.

Finally, oxidation of $(C_2F_5)_3SiH$ with NO_2 at low temperatures allow the characterization of $(C_2F_5)_3SiOH$. Due to its high condensation tendency, increased temperatures lead to decomposition via hydrolysis, caused by the generated H_2O . However, oxidation of $(C_2F_5)_3SiH$ and $(C_2F_5)_2SiH_2$ in the presence of molecular sieves allows the isolation of $(C_2F_5)_3SiOSi(C_2F_5)_3$ and generation of polymeric bis(pentafluoroethyl)silicone resins, $[S(C_2F_5)_2O]_n$,



¹ a) S. Steinhauer, B. Hoge, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 562–564; b) S. Steinhauer, J. Bader, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5206–5209; c) T. Büttcher, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammler, G.-V. Rüsenthaler, B. Hoge, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6204–6206; d) S. Steinhauer, T. Büttcher, N. Schwarze, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 13269–13272; e) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignatyev, M. Schulte, *WO2013/150448 A1*, BASF SE, Ludwigshafen; f) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignatyev, M. Schulte, *DE 10 2012 006896 A1*, Merck Patent GmbH, Darmstadt.

² For example: H. Beckers, *PhD Thesis*, Bergische Universität GHS Wuppertal, Wuppertal, **1987**.

ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ II И III ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

С. В. Кузнецов^a, П. П. Федоров^a, Е. А. Гарибин^b, В. В. Осико^a

^a*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия*

^b*ЗАО ИНКРОМ, ул. Бабушкина, д. 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 193171, Россия
E-mail: kouznetsovsv@gmail.com*

Поликристаллические материалы на основе щелочноземельных фторидов, легированных редкоземельными элементами, на протяжении десятилетий представляют значительный интерес для фотоники. Использование монокристаллических материалов осложнено их совершенной спайностью, что приводит к разрушению оптических материалов при работе с ними. Кроме того, трудно получить монокристаллические образцы высокого качества и большой апертуры. Улучшение механических характеристик и связанной с ними лазерной прочности возможно при переходе к керамическим (поликристаллическим) фторидным оптическим материалам, что требует разработки технологий их синтеза. В докладе рассматривается получение керамик методом глубокой пластической деформации монокристаллов и методом горячего прессования порошков. Получены следующие результаты:

- разработан новый подход к синтезу фторидных порошков-прекурсоров посредством синтеза промежуточного вещества, выделяющего при термообработке фторирующий агент;
- определены требования к порошкам-прекурсорам для использования их в технологии компактирования;
- определены требования к монокристаллам для использования в технологии глубокой пластической деформации;
- получены образцы фторидной лазерной керамики, идентичные монокристаллам (рис.1) по теплопроводности и схожие с ними по спектрально-генерационным характеристикам;
- определены подходы для улучшения механических характеристик (микротвердость и вязкость разрушения) керамик по сравнению с монокристаллами;
- создано новое научное направление – химия, физика и технология нанофторидов.



Рис. 1. Фотография керамики CaF₂:Yb (3 мол.%), полученной методом глубокой пластической деформации монокристалла.

O-14

VISIBLE LIGHT PHOTOREDOX ACTIVATION FOR THE PREPARATION OF FLUORINATED COMPOUNDS

M. N. Hopkinson^{a,b}, R. Honeker^a, A. Garza-Sanchez^a, B. Sahoo^a, J.-L. Li^a, F. Glorius^a

^a*Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster,
Corrensstrasse 40, 48149 Münster, Germany*

^b*Current address: Institute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin,
Takustrasse 3, 14195 Berlin, Germany
E-mail: matthew.hopkinson@uni-muenster.de*

The incorporation of fluorine or fluorine-containing groups into organic molecules can have a dramatic impact on their chemical and biological properties. In particular, fluorinated pharmaceuticals often exhibit improved potency compared to their non-fluorinated analogues and are more metabolically stable.¹ The comparative lack of fluorine-containing natural products means that access to these compounds relies heavily on synthetic organic chemistry and many options are now available involving either nucleophilic or electrophilic sources of fluorine.

We became interested in the development of new radical methodologies for the installation of fluorinated groups onto organic molecules using visible light photoredox catalysis. This emerging field serves as a remarkably mild and environmentally-attractive approach to generate reactive radical or radical ionic intermediates in a controlled fashion, and allows for the harnessing of energy from abundant visible light in organic chemistry.²

Focusing initially on the trifluoromethyl group, we developed a radical-polar crossover ring expansion process that exploits single electron transfer steps inherent to photoredox catalysis.³ In further studies, we turned our attention to the highly lipophilic and electron-withdrawing trifluoromethylthio (SCF₃) group, which has been identified as a promising group for incorporation into pharmaceuticals. Using simple halide salts to activate bench-stable electrophilic trifluoromethylthiolating reagents towards photoredox catalysis, we developed a dual catalytic system that gives access to SCF₃ radicals under mild conditions. This strategy allowed for the synthesis of diverse SCF₃-containing styrene derivatives and could also be applied in radical-polar crossover processes involving ring expansion or cyclisation.⁴

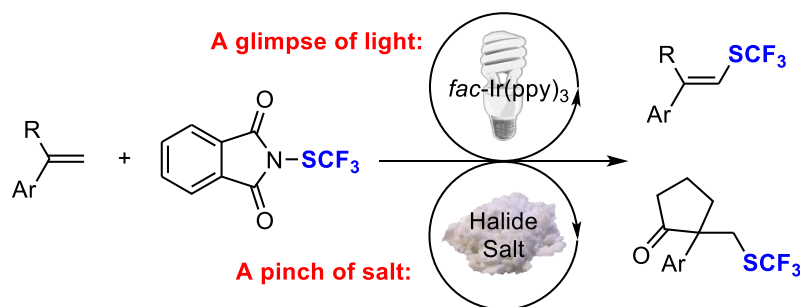


Fig. 1. Visible light-promoted dual catalyzed trifluoromethylthiolation of alkenes.

This research was supported financially by the DFG (Leibniz Prize) and the Alexander von Humboldt Foundation.

¹S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 320.

²C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.

³B. Sahoo, J.-L. Li, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11577.

⁴R. Honeker, A. Garza-Sanchez, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4395.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФТОРСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

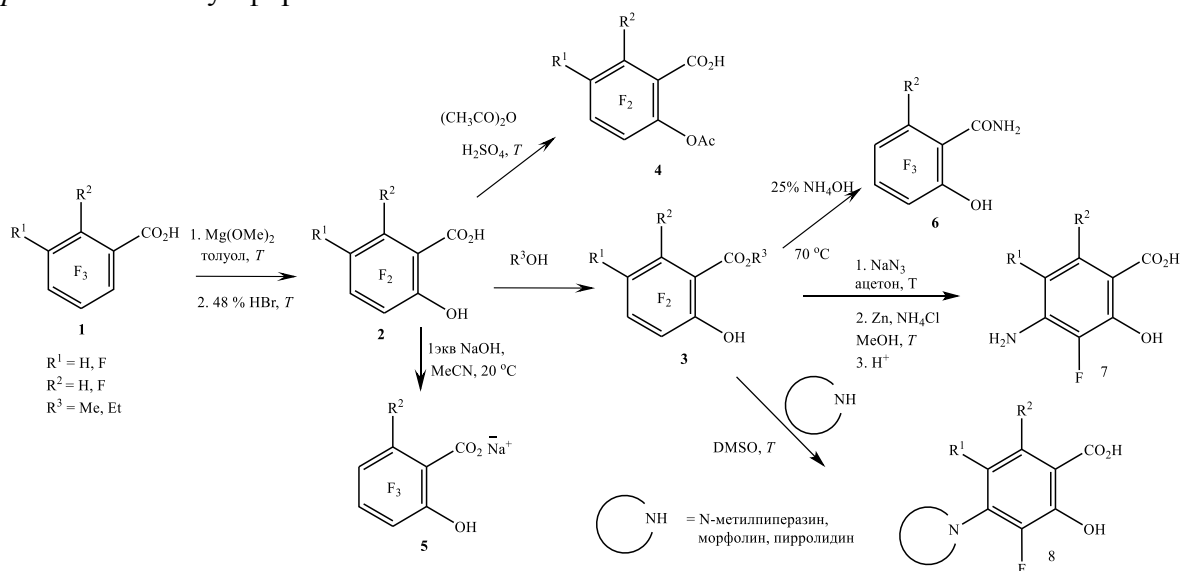
**Е. В. Щегольков^а, И. В. Щур^а, Я. В. Бургарт^а, В. И. Салоутин^а,
С. Ю. Солодников^б, А. Н. Трефилова^б, В. В. Маслова^б, Г. А. Люшина^б,
О. П. Красных^б, О. Н. Чупахин^а**

^а Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, д. 22, г. Екатеринбург, 620990, Россия,

^б Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Комсомольский пр-т, д. 29, Пермь, 614990, Россия

E-mail: schegolkov@ios.uran.ru

Нами разработан практический метод синтеза полифторсалициловых кислот **2** на основе селективного монозамещения *орто*-атома фтора в коммерчески доступных полифторбензойных кислотах **1** под действием метоксида магния с последующим гидролизом. Полифторсалициловые кислоты **2** являются удобными синтонами для создания фторированных аналогов известных лекарственных препаратов салицилового ряда. В результате разработки способов модификации полифторсалициловых кислот **2** по карбоксильной и гидроксильной группе получены фторированные аналоги метилсалицилата **3**, аспирина **4**, салицилата натрия **5**. Эфиры **3** являются подходящими реагентами для получения фторированных аналогов салициламидов **6**. Предложены методы синтеза фторированных аналогов *para*-аминосалициловой кислоты **7**, а также других N-замещенных производных **8** путём нуклеофильного замещения атома фтора в *para*-положении у эфиров **3**.



Проведены *in vitro* эксперименты по оценке способности ряда синтезированных соединений ингибировать циклооксигеназу-1 и диффундировать через клеточные мембраны. Изучено противовоспалительное и анальгетическое действие в опытах *in vivo*, оценена токсичность и противотуберкулезная активность. Установлено, что фторированные производные сравнимы по эффективности с нефторированными структурными аналогами или имеют преимущество, в то же время требуется оптимизация структуры фторированных соединений с точки зрения токсических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 16-13-10255) и программы «Сотрудничество ПНИПУ и EPFL по вопросам метаболизма и диабета».

O-16

CATALYSIS WITH TRIS(PENTAFLUOROETHYL)- DIFLUOROPHOSPHORANE, (C₂F₅)₃PF₂

N. Ignat'ev^a, B. Bittner^b, K. Koppe^b, W. Frank^b, F. Schlüter^c, E. Bernhardt^c, H. Willner^c

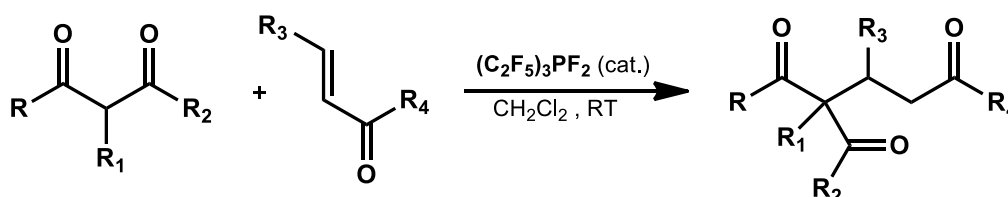
^aConsultant to Merck KGaA, Dr. Ignatiev – Chemistry Consultancy,
D-47058, Duisburg, Germany

^bHeinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II,
Universitätstrasse 1, 40225 Düsseldorf, Germany

^cBergische Universität Wuppertal, Fachbereich C, Gaußstr. 20, 42097 Wuppertal, Germany
E-mail: nikolai.ignatiev@external.merckgroup.com; ignatiev@web.de

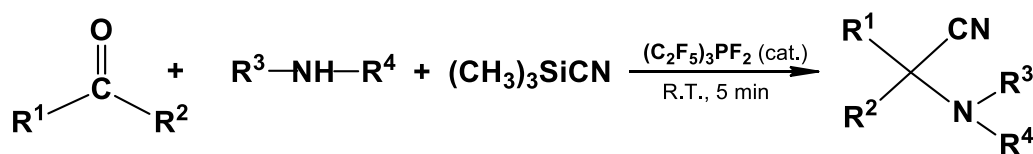
Difluorotris(pentafluoroethyl)phosphorane, (C₂F₅)₃PF₂, (liquid, b.p. 92° C) is a novel highly active Lewis acid catalyst for organic syntheses¹. Only a small quantity of this catalyst is required to complete the Diels-Alder reaction of α,β -unsaturated ketones or aldehydes with conjugated dienes or cycloienes. The developed protocol is more convenient than the procedures reported in the literature. Several cyclohexene, naphthalene and norbornene derivatives were obtained in moderate to good yields².

The Michael addition reaction of 1,3- β -diketones or β -ketoesters (Michael donors) and linear or cyclic unsaturated ketones (Michael acceptors) proceeds under mild conditions with low catalyst, (C₂F₅)₃PF₂, loading and results in the formation of the addition products in moderate to high yields (Scheme 1)³.



Scheme 1. Michael addition catalyzed by difluorotris(pentafluoroethyl)phosphorane, (C₂F₅)₃PF₂.

Only 0.1 to 1 mol% loading of phosphorane (C₂F₅)₃PF₂ is required to complete the Strecker reaction within some minutes at room temperature (Scheme 2)¹.



Scheme 2. Strecker reaction catalyzed by difluorotris(pentafluoroethyl)phosphorane, (C₂F₅)₃PF₂.

¹ N. Ignat'ev *et al.* *J. Fluorine Chem.* 2015, **171**, 36-45.

² B. Bittner *et al.* *J. Fluorine Chem.* 2015, **169**, 50-60.

³ B. Bittner *et al.* *J. Fluorine Chem.* 2016, **182**, 22-27.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Э. Бойко^{ab}, А. А. Тютюнов^{ab}, С. М. Игумнов^{ab}

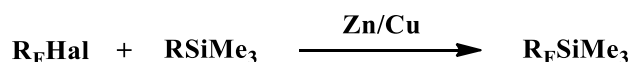
^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия*

^b *Научно-производственное объединение "ТулИнвест",
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия*

E-mail: boykii@mail.ru

Фторсодержащие алкил- и арилсиланы являются уникальными реагентами для введения фторалифатической и фторароматической группировки в различные классы органических и элементоорганических соединений.

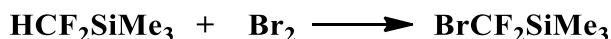
Нами разработан метод синтеза перфторалкилсиланов с длиной цепи C₁ – C₈:



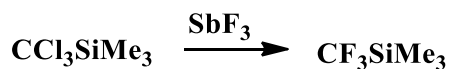
Из трифторметил(триметил)силана получен дифторметил(триметил)силан:



Бромированием последнего синтезирован бромдифторметил(триметил)силан:



Фторированием трихлорметилсилана по Свартсу получен триметил(трифторметил)силан:



Из полифторароматических кислот получены триметилсилильные производные и осуществлено их окисление, в частности:



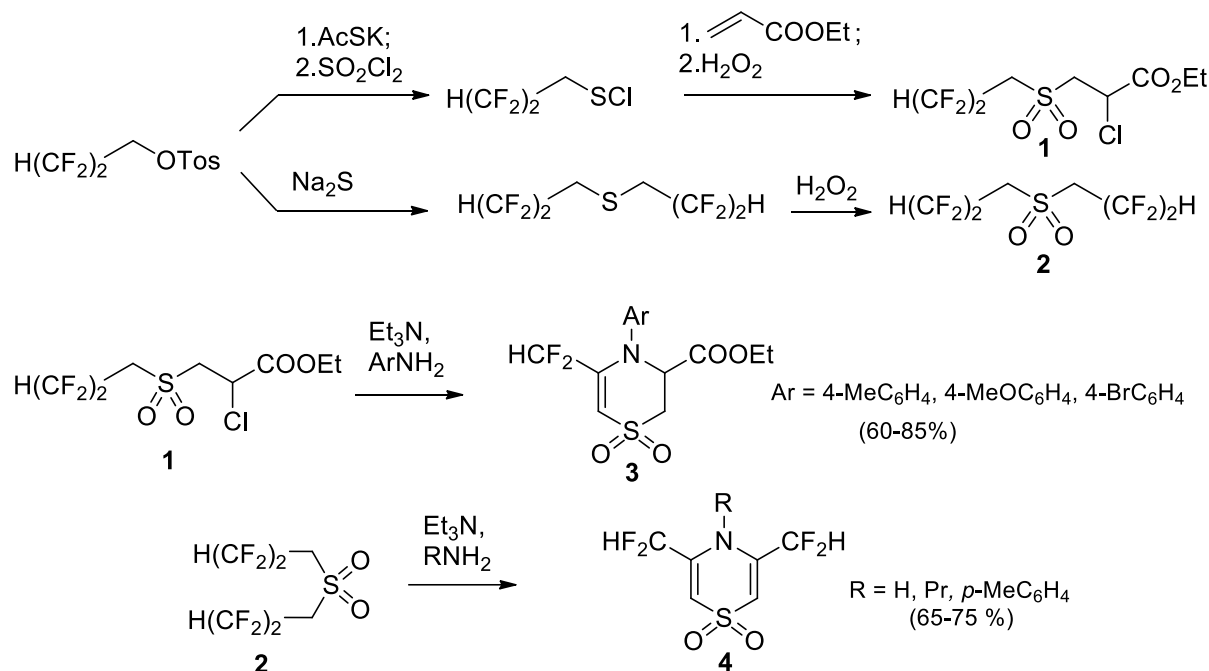
O-18

SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING 1,4-THIAZINE-1,1-DIOXIDES FROM 1,1-DIHYDROPOLYFLUOROALKYL SULFONES

V. M. Ogurok, Yu. G. Shermolovich, S. A. Siry

*Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine,
Murmanska str., 5, Kyiv-94, 02660, Ukraine
E-mail: sherm@ioch.kiev.ua*

Alkyl-1,1-dihydropolyfluoroalkyl sulfones are promising reagents for organic synthesis, in particular, dehydrofluorination of these compounds with amines allows to obtain reactive fluorine-containing enamines¹. Starting from 2,2,3,3-tetrafluoropropyl tosylate we obtained functionally substituted sulfone **1** and bis-(2,2,3,3-tetrafluoropropyl)sulfone **2** and found that their dehydrofluorination in the presence of primary amines and ammonia results in the formation of 1,4-thiazine derivatives. Sulfone **1** forms ethyl-4-aryl-5-(difluoromethyl)-3,4-dihydro-2H-1,4-thiazine-3-carboxylate **3**² under triethylamine and aromatic amines action, and sulfone **2** in analogous conditions forms 3,5-bis-(difluoromethyl)-1,4-thiazine **4**.



The obtained products **3** and **4** are the first representatives of polyfluoroalkyl substituted derivatives of 1,4-thiazine. New fluorine-containing heterocycles may be interesting as potentially biologically active compounds and as reagents for the further chemical transformations due to the presence of reactive centers in their molecules.

¹Timoshenko V.M., Nikolin Ya.V., Kolesnik N.P., Shermolovych Yu.G., *Russ. J. Org. Chem.*, **2001**, 37, 624.

²Siry S. A., Ogurok V. M., Shermolovich Yu. G., *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 168, 137.

ГЕНЕРИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ПЕРФТОР- БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНИЛЬНЫХ КАТИОНОВ С ЭЛЕКТРОНО- АКЦЕПТОРНОЙ ПЕРФТОРИЗОПРОПИЛЬНОЙ ГРУППОЙ У КАТИОННОГО ЦЕНТРА

**Т. В. Меженкова^a, В. М. Карпов^a, И. В. Береговая^a, Я. В. Зонов^{a,b},
И. П. Чуйков^a, В. Е. Платонов^a**

^aНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр-т Лаврентьева, д. 9, 630090, Новосибирск, Россия

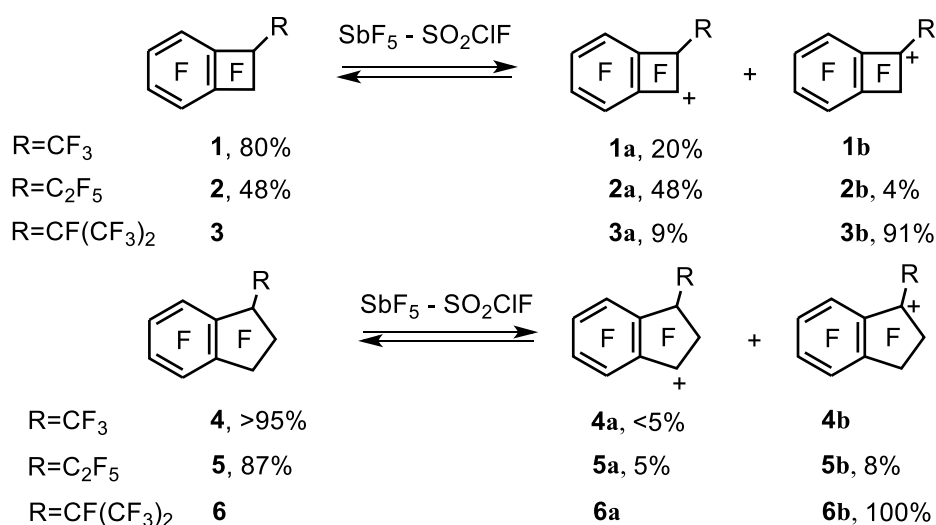
^bНовосибирский государственный университет,
ул. Прирогова, д. 2, 630090, Новосибирск, Россия

E-mail: mtv@nioch.nsc.ru

При растворении перфтор-1-метилбензоциклобутена (**1**) в SbF₅ с добавлением SO₂ClF образуется перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-ильный катион (**1a**), а из перфтор-1-этилбензоциклобутена (**2**) в тех же условиях генерируется перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**2a**) наряду с незначительным количеством перфтор-1-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**2b**). При этом в первом случае равновесие сдвинуто в сторону предшественника, а во втором – бензоциклобутен **2** и катион **2a** находятся в растворе примерно в равном соотношении.

Перфтор-1-изопропилбензоциклобутен (**3**) в аналогичных условиях неожиданно дает перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион (**3b**) наряду с небольшим количеством перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**3a**).

Из перфтор-1-метилиндана (**4**) и перфтор-1-этилиндана (**5**) в системе SbF₅-SO₂ClF зафиксировано образование лишь небольших количеств перфторированных 3-метилиндан-1-ильного (**4a**), 3-этилиндан-1-ильного (**5a**) и 1-этилиндан-1-ильного (**5b**) катионов. В то же время из перфтор-1-изопропилиндана (**6**) генерирован перфтор-1-изопропилиндан-1-ильный катион (**6b**) в отсутствие изомерного перфтор-3-изопропилиндан-1-ильного катиона (**6a**) и предшественника.



Рассчитанные методом DFT (B3LYP/6-31G*) относительные энергии образования катионов из перфторированных предшественников согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00348).

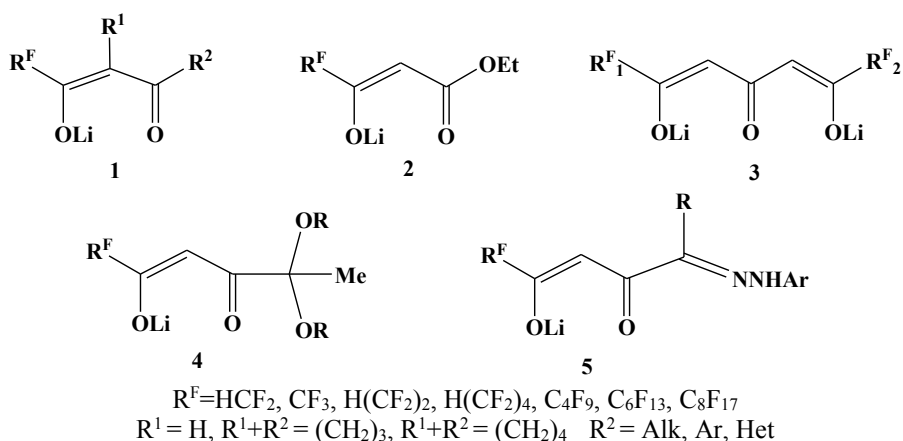
O-20

ЛИТИЕВЫЕ ЕНОЛЯТЫ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ, 1,3,5- И 1,2,4-ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В. И. Филякова, Д. Л. Чижов, Н. С. Болтачева, Д. В. Беляев, Д. С. Ячевский, М. Г. Первова, П. А. Слепухин, В. Н. Чарушин

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

Обобщены результаты исследований авторов, а также литературные данные по методам синтеза и использованию в органическом синтезе литиевых енолятов 1,3-ди- (**1**, **2**), 1,3,5-трикарбонильных (**3**) и производных (**4**, **5**) 1,2,4-трикарбонильных соединений. Синтез енолятов **1-5** отличается доступностью исходных реагентов (эфиры полифторкарбоновых кислот, метилкетоны, этилацетат, моноацеталь бутандиона-2,3, моногидразоны 3-замещенных 2,3-пропандионов) и простотой осуществления реакций. Наличие системы сопряженных связей, нескольких электрофильных и нуклеофильных центров в молекулах енолятов **1-5** определяет их ценность как полифункциональных фторалкилсодержащих реагентов.



Еноляты **1-5** являются удобными и доступными реагентами для получения гомо- и гетерометаллических хелатных комплексов, полифункциональных R^F -содержащих соединений (β -дикетонатов, их оксимов, β -гидроксикетонатов, β -аминовинилкетонатов); фторалкилсодержащих моногетероциклов (производных изоксазола, пиразола, пиримидина, пиридазина и др); гетероциклических ансамблей (бипиразолов, пиразолил-, индазолилпиримидинов, пиразолилхиноксалинов, пиразолилбензотиазолов); конденсированных гетероциклов (производных хинолина, кумарина, 1,8-нафтиридина, фуropyриазина, бензо- и нафтодiazепинов, триазолопиридазина, триазоло-, пиразолопиримидина, бензимидазопиримидина, бензимидазохинолина, бензохинолина, бензофенантридина и др.).

Разработанные методы позволяют, исходя из сложных эфиров полифторкарбоновых кислот, всего лишь в 2-3 стадии синтезировать все многообразие представленных фторалкилсодержащих полифункциональных соединений и гетероциклов.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы по поддержке ведущих научных школ (грант НШ 8922.2016.3).

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

**Д. С. Пашкевич^a, Е. С. Курапова^b, Д. А. Мухортов^b, П. С. Камбур^b,
М. П. Камбур^b, И. А. Блинов^b**

^a Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

^b Российский научный центр «Прикладная химия»,
ул. Крыленко, д. 26А, Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: Pashkevich-DS@yandex.ru

При производстве практически всех промышленных соединений фтора в качестве фторирующего агента используют безводный фтористый водород (БФВ) либо фтор, который получают из БФВ.

Промышленное производство БФВ основано на сернокислотном разложении высококачественного природного дифторида кальция CaF_2 (флюорита). В России запасы флюорита необходимого состава исчерпаны, и его приходится импортировать. Поэтому разработка методов получения БФВ из иного фторсодержащего сырья, в том числе техногенного, является актуальной задачей.

В промышленности фосфатных удобрений при сернокислотном разложении фторапатитов, загрязнённых диоксидом кремния, в качестве побочного продукта образуется значительное количество водного раствора гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 (ГФКК). В настоящее время ГФКК нейтрализуют, и полученные твёрдые фториды размещают на шламовых полях.

Количество фтора, обращающееся при переработке фторапатитов, достигает нескольких миллионов тонн в год. Поэтому водные растворы ГФКК целесообразно рассмотреть как фторсодержащее сырьё при разработке новых технологий получения БФВ.

Авторами настоящего сообщения разработан двустадийный метод получения БФВ из водных растворов ГФКК. На первой стадии водный раствор ГФКК обрабатывают аммиаком или аммиачной водой и получают полифторид аммония $\text{NH}_4\text{F} \cdot n\text{HF}$ (ПФА). На второй стадии ПФА газифицируют с образованием аммиака и фторида водорода и эту смесь подают на катализатор для разложения аммиака на элементы.

Для второй стадии процесса был проведен выбор катализатора, который не меняет своих свойств в присутствии фторида водорода. Такой способностью обладает катализатор ГИПХ-55, состоящий в основном из фторидов хрома и магния¹. Экспериментальными исследованиями показано, что в присутствии ГИПХ-55 скорость диссоциации аммиака в диапазоне температур 450-550°C составляет порядка $0.1 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ при давлении 0.1 МПа.

Предложенный метод можно рассматривать как основу для разработки промышленной технологии получения БФВ из ГФКК.

¹Е.З. Голосман. Отечественные разработчики и производители катализаторов. *Химия в России*. 2001, №2.

O-22

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНОВ

Н. Н. Логинова

*^аОАО «Пластполимер»,
Полюстровский пр-т, д. 32, Санкт-Петербург, 195197, Россия
E-mail: ftorlon@plastpolymer.org*

Способы синтеза фторполимеров (ФП) разрабатывались в 40–50 годы XX века с использованием известных к тому времени общих теоретических представлений о процессах полимеризации и опыта по производству полимеров других классов. Базовым для полимеризации фторолефинов (ФО) был выбран наиболее доступный и простой способ — в водной среде с персульфатным иницированием, недостатки которого проявились очень скоро, особенно при синтезе плавких ФП. Представления об особенностях полимеризации ФО формировались по мере накопления информации, по существу параллельно с развитием производства ФП.

При рассмотрении научных и технологических данных по производству ФП можно сформулировать два основных принципа достижения максимальной реализации потенциала ФП, заложенного их химической природой: получение бездефектного полимера на стадии синтеза или устранение образующихся при полимеризации дефектных фрагментов с помощью дополнительных воздействий на стадии обработки полимеров.

В мировой практике производства ФП широко используется сочетание простых, доступных способов синтеза с получением «полупродукта» с его дополнительной обработкой, в основном направленной на стабилизацию концевых групп. Для получения особо чистых марок ФП применяется жесткая обработка газообразным фтором при высоких температурах, применимая только для перфторированных ФП.

В России стратегическим направлением развития производства ФП был выбран вариант получения бездефектного продукта на стадии синтеза. Для реализации этой задачи детально изучены и обобщены закономерности полимеризации в сложных гетерофазных системах с участием газообразных ФО и образующихся нерастворимых ФП. Сформулирован и подтвержден основной принцип организации эффективных процессов получения ФП – создание бездефектных систем синтеза, наиболее значимыми элементами которых являются: выбор инициатора; оценка реакционной способности в реальных условиях процессов синтеза ФП; определение механизма образования и способов устранения дефектных фрагментов.

Показано, что для фторводородсодержащих ФП предпочтительными инициаторами являются органические пероксиды, образующие неполярные устойчивые концевые группы, для перфторированных – концевые группы должны быть близкими по составу макромолекуле.

Высказано соображение о механизме образования неустойчивых олигомерных фракций при осадительной полимеризации ФО и найдены решения, снижающие их отрицательное влияние на качество ФП.

Представленное обобщение можно рассматривать в качестве краткого итога к приближающемуся 70-летию (2017 г.) с начала исследований и разработок, выполненных большим коллективом представителей российской фторполимерной школы – основателем производства ФП в России.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИКРОИГЛ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУСПЕНЗИИ МИКРОЧАСТИЦ КАРБОНИЛЬНОГО ЖЕЛЕЗА ВО ФТОРОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ

В. В. Семенов

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603950, Россия
E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru*

Предложен способ получения композиционных железо–фторполимерных магнитных игл длиной до 20 мм самоорганизацией микрочастиц карбонильного железа в растворе фторорганического лака ЛФ-32Л в вертикальном магнитном поле. Устойчивость сформированных структур по отношению к водным растворам кислот увеличивается в порядке $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$. Они выдерживают нагревание до 200°C. Растворение железа приводит к образованию пористых фторопластовых оболочек, скручивающихся или сохраняющих линейную форму после потери наполнителя. Свойства игл и оболочек исследованы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной, атомно-силовой и оптической микроскопии.

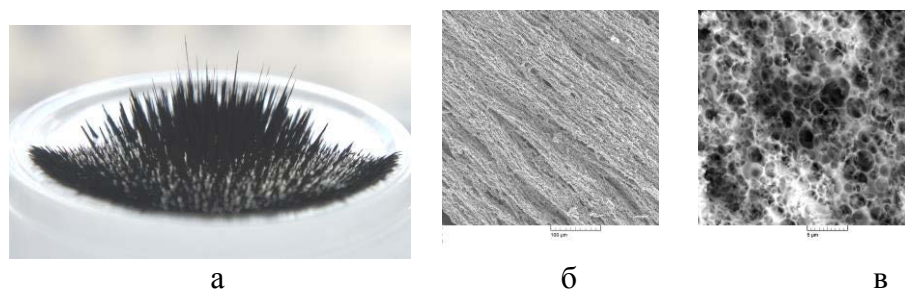


Рис. 1. Пучок железо-фторопластовых магнитных игл (а), поверхность иглы до (б) и после удаления микрочастиц железа (в) водным раствором HCl

Исследован процесс отверждения тонкого слоя суспензии микрочастиц карбонильного железа во фторорганическом лаке на поверхности постоянного магнита. Показано, что микрочастицы подвергаются самоорганизации, группируясь в вертикальные структуры, которые придают получающемуся покрытию супергидрофобные свойства.

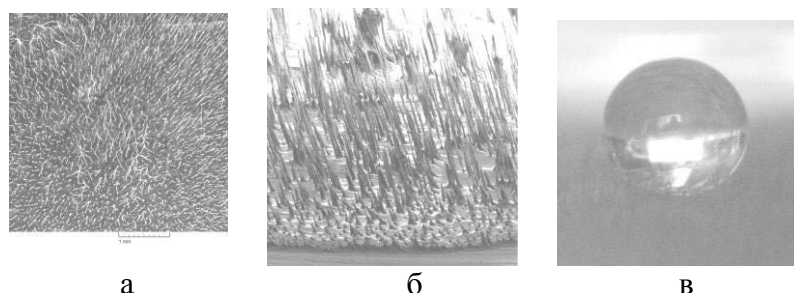


Рис. 2. Фрагменты супергидрофобного покрытия (а, б), капля воды на поверхности (в).

O-24

ПОЛИПЕРФТОРАЛКИЛЕНОКСИДЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

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

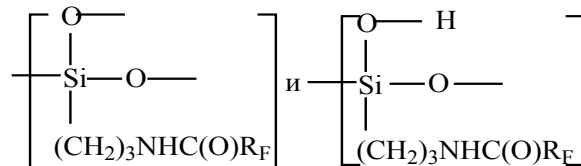
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, д. 47, Москва, 119991, Россия
E-mail: yar@ioc.ac.ru*

Полимеры, содержащие в цепи перфторалкиленоксидные звенья, отличаются высокой термостойкостью ($T_{\text{разл}} \approx 300\text{--}400^\circ\text{C}$) и уникальной морозостойкостью ($T_{\text{ст}}$ до -140°C). Они имеют низкую поверхностную энергию и вследствие этого плохо смачиваются органическими растворителями и водой, что позволяет использовать их для создания материалов с ценным комплексом свойств.

Разработаны методы синтеза амидов олигомерных перфтороксаалкиленкарбоновых кислот с реакционноспособными триалкоксисилильными группами, в частности препарата Фторсам-39 — $\text{R}_F\text{C}(\text{O})\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, где $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)$. Эти соединения хорошо растворяются в органических и фторорганических растворителях и придают обработанным материалам (известняк, мрамор и др.) высокую гидро- и олеофобность. После обработки Фторсамом-39 краевые углы смачивания водой составляют $130\text{--}140^\circ$, декалином — $90\text{--}95^\circ$, моторным маслом МБ-12Г — $110\text{--}120^\circ$, концентрация препарата составляла обычно 2–5%. Фторсам-39 применяли также в качестве добавок к маслам, лакам и эмалям.

В последнее время созданы водные эмульсии Фторсама-39 с использованием в качестве эмульгатора перфтор-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксадодекановой кислоты.

При гидролизе Фторсама-39 на воздухе и последующей поликонденсации продуктов гидролиза ($20\text{--}100^\circ\text{C}$) образуется твердый полимер, макромолекула которого содержит в основном два структурных фрагмента:



Начало потери массы полимера наблюдается при 300°C , $T_{\text{ст}} = 230^\circ\text{C}$, $T_{\text{тек}} = 270^\circ\text{C}$. Летучие продукты пиролиза полимера в вакууме при 340°C по данным масс-спектрометрии более чем на 90% состоят из моногидропроизводного — 2Н-гептадекафтор-5-метил-3,6-диоксанонана. Для улучшения морозостойкости резин на основе фторкаучука СКФ-32 (сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена) был синтезирован ряд модификаторов — олигомерных перфторалкиленоксидов с реакционноспособными аллиламидными группами. При добавлении одного из таких модификаторов к СКФ-32 получена резина с температурой хрупкости ($T_{\text{хр}}$) -48°C и коэффициентом эластического восстановления ($K_{\text{в}}$) при -20°C , равным 0,45. Без модификатора $T_{\text{хр}} = -36^\circ\text{C}$, а $K_{\text{в}} = 0$.

Получены разветвленные олигомеры и сшитые полимеры из перфторалкиленоксидов с перекисными группами в цепи и перфтор-1,3-бутадиена. Сополимеризацию проводили при $150\text{--}220^\circ\text{C}$. $T_{\text{ст}}$ сополимеров составила -145°C . Олигомерные перфтороксаалкилентриазины были рекомендованы в качестве эффективных ингибиторов термодеструкции перфторполиэфиров в присутствии металлов и их окислов. Разработан метод синтеза перфтороксаалкиленимидоиламидинов из динитрилов и аммиака в отсутствие растворителей.

ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**А. П. Харитонов^{a,b}, А. Г. Ткачев^b, А. Н. Блохин^b, Т. П. Дьячкова^b, Д. Е. Кобзев^b,
А. В. Максимкин^{b,c}, А. С. Мостовой^{b,d}, М. Dubois^e, А. Maity^f, К. Pal^g**

^a*Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе,
г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия*

^b*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000, Россия*

^c*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский пр-т, д. 2, Москва, 119049, Россия*

^d*Технологический институт Саратовского государственного технического университета
им. Гагарина, пл. Свободы, д.17, Энгельс, Саратовская обл., 413100, Россия*

^e*Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448,
F-63000 Clermont-Ferrand, France*

^f*Institute of Membrane Technology of National Research Council, c/o Università della Calabria,
Via P. Bucci Cubo, 17/C, 87030, Rende, Italy*

^g*Materials Science and Manufacturing, Polymers and Composites, Council for Scientific and Industrial
Research, 1-Meiring Naude Road, Brummeria, Pretoria-0001, South Africa
E-mail: khariton@binep.ac.ru*

Прямое фторирование – метод поверхностного модифицирования полимерных изделий и углеродных материалов. Для большинства полимеров модифицируется только поверхностный слой толщиной в несколько мкм, а объемные свойства остаются неизменными. Процесс протекает при комнатной температуре с достаточной для промышленных приложений скоростью. Модифицировать можно готовые полимерные изделия любой формы. Представлены результаты фундаментальных исследований, но основное внимание уделяется возможным практическим применениям прямого фторирования для улучшения потребительских свойств полимерных изделий и углеродных наноматериалов.

Барьерные свойства полимерных емкостей могут быть улучшены в десятки и сотни раз в зависимости от природы диффундирующей жидкости или газа. Селективность газоразделения полимерных мембран и мембранных модулей может быть значительно увеличена: в случае смесей He/CH₄ в 10-50 раз в зависимости от природы мембраны, причем производительность мембран по гелию практически не падает. Фторирование существенно улучшает адгезионные свойства и восприимчивость полимеров к красителям. Фторирование больничной одноразовой одежды и белья приводит к практически полному подавлению возможности размножения грамм-положительных и грамм-отрицательных бактерий. Сорбционная способность полимерных сорбентов возрастает в 1,5-2,5 раза при фторировании. Фторирование полимеров с последующей прививкой мономеров позволяет регулировать гидрофобность и гидрофильность полимеров. При фторировании существенно падает коэффициент трения полимеров. Фторирование углеродных наноматериалов с последующей прививкой мономеров значительно повышает их растворимость в полярных и неполярных растворителях. Введение фторированных углеродных наноматериалов приводит к упрочнению как термоусадочных (на десятки процентов), так и термопластичных (в несколько раз) полимерных композитов. Фторированные углеродные материалы могут быть использованы как твердые смазки..

O-26

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО БИКОМПОНЕНТНОГО ВОЛОКНА

Н. П. Пророкова^a, С. Ю. Вавилова^a, В. М. Бузник^b

*^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, д. 1, г. Иваново, 153045, Россия*

E-mail: npp@isc-ras.ru

*^bВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
ул. Радио, д.17, Москва, 105005, Россия*

E-mail: bouznik@ngs.ru

Волокна, получаемые из политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладают почти абсолютной хемостойкостью. Такие волокна необходимы для материалов и устройств, которые эксплуатируются в агрессивных средах. Однако переработка ПТФЭ в волокнистые материалы затрудняется из-за того, что этот полимер не может быть переведен в расплав без разложения и не растворяется в известных растворителях. Поэтому волокна на основе фторполимеров изготавливаются по специальным сложным, экологически опасным и дорогостоящим технологиям и отличаются очень высокой стоимостью.

Перспективным путем снижения стоимости фторполимерных волокон является замена волокон из ПТФЭ на бикомпонентные волокна, сердцевина которых состоит из дешевого термопластичного волокнообразующего полимера, например полипропилена, а на поверхности находится слой ПТФЭ. Однако из-за высокой химической инертности ПТФЭ характеризуется очень низкой адгезией почти ко всем поверхностям, в связи с чем прочно зафиксировать его на поверхности волокна очень сложно.

В настоящей работе рассматривается простой и эффективный способ модификации полипропиленовых волокон в процессе их формования из расплава для придания свойств, подобных свойствам фторполимерных нитей: экстремально высокой хемостойкости, низкого коэффициента трения^{1,2}. Способ основан на формировании на поверхности каждого филамента, образующего нить, ультратонкого сплошного равномерного покрытия из политетрафторэтилена. Адгезия ПТФЭ-покрытия к полипропилену обеспечивается за счет нанесения разбавленной суспензии высокодисперсного ПТФЭ на поверхность полуотвержденной полипропиленовой нити на стадии замазывания. В дальнейшем нити подвергаются ориентационному вытягиванию. В процессе вытягивания покрытие, благодаря способности ПТФЭ к псевдотеку и высокому коэффициенту теплового расширения, становится равномерным и ориентированным. Модифицированная полипропиленовая нить приобретает экстремально высокую устойчивость к действию азотной кислоты и гидроксида натрия. Её коэффициент трения близок к коэффициенту трения ПТФЭ, а прочность значительно выше прочности обычной полипропиленовой нити. Покрытие из ПТФЭ обладает высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям.

¹Патент РФ № 2522337. Синтетические нити с высокой хемостойкостью и низким коэффициентом трения / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Заявл. 14.12.2012; опубл.10.07.2014. Бюл. №19.

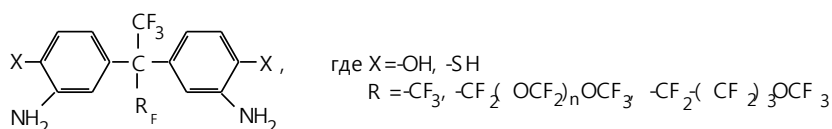
²Патент РФ № 2522338. Способ получения синтетических нитей / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Заявл.14.12.2012; опубл. 10.07.2014. Бюл. №19.

ВУЛКАГЕНТЫ ДЛЯ ПЕРФТОРКАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ. МЕХАНИЗМ ВУЛКАНИЗАЦИИ. СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

В. А. Губанов, А. Н. Коллар, Г. В. Григорян

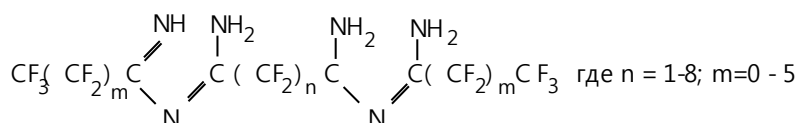
*Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика
С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»),
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: office@fgupniisk.ru, vniisk-iva@mail.ru*

Топологически процесс вулканизации эластомеров обеспечивается созданием пространственной сетки между полимерными цепями и, как следствие, появлением обратимой деформации композитного материала. Бис-(*n*-оксифенил)-гексафторпропан — первый представитель нового класса соединений для диольной вулканизации фторсодержащих каучуков (торговая марка Visphenol AF) — был впервые синтезирован 58 лет назад И.Л. Кнунянцем, Н. П. Гамбарян и др.¹. Структурная модификация этого продукта аминными группами, замена одной из трифторметильных групп на перфторалкильные группы (R_F)² позволяют создать линейку вулкагентов перфторкаучуков:



В настоящее время такое соединение, где X = OH, R_F = CF₃ [2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан (VOAF)], является единственным промышленным вулканизирующим агентом по нитрильной группе перфторкаучуков, обеспечивающим высокий уровень физико-механических свойств композитов. Спектроскопическими методами показана сложность протекания вулканизационных процессов и образование оксазольных и триазиновых циклов, концевых групп различной природы и т.п.

В 2008 году во ФГУП «НИИСК» В.А. Губановым, А.Н. Колларом, М.А. Волковой, И.М. Цыпкиной были созданы новые вулкагенты класса имидоламидинов (DPIA-65)³.



Особенности нового класса вулкагентов – низкая температура плавления (94,2 – 95,2°C), высокие физико-механические свойства светлых ненаполненных вулканизатов.

Спектроскопическими методами подтвержден двухстадийный процесс вулканизации фторкаучуков. Композиты стойки к сверхагрессивным средам (F₂, O₂ и др.) при высоких температурах. Л.С. Герман, С.Р. Стерлин, Ю.В. Зейфман, А.Н. Коллар предложили использовать для этих целей в качестве вулкагентов перфтор-бис-амидоксимы и перфтор-бис-гидразидины. Однако в этом случае физико-механические свойства композитов заметно ниже. Проведена сравнительная оценка комплекса физико-механических свойств наполненных и ненаполненных вулканизатов. Область применения перфторкаучуков: микроэлектроника, нефтехимическая промышленность, буровая техника.

¹ А. с. СССР № 604379/23 (1958). ² Патент США US7247749 (2005).

³ Патент США US8362167 (2008).

О-28

ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

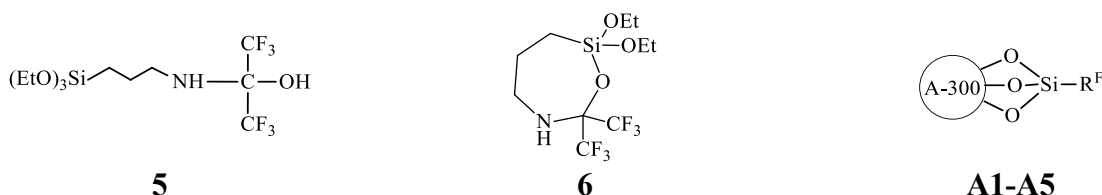
**Е. Ю. Ладилина^а, Т. С. Любова^а, О. А. Шилова^б, Л. Н. Красильникова^б,
И. Н. Цветкова^б**

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
ул. Тropicина, д. 49, Нижний Новгород, 603950, Россия

^бИнститут химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

E-mail: eladilina@gmail.com

Синтезирован ряд новых фторкремнийорганических соединений и разработаны способы получения на их основе покрытий различного назначения. При гидролизе трех функциональных кремнийорганических соединений $R^F OCH_2 Si(OR^F)_3$, где $R^F = CH_2CF_3$ (**1**), $CH_2CF_2CF_3$ (**2**), $CH_2CF_2CF_2CF_3$ (**3**), $CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ (**4**), влагой воздуха в мягких условиях в присутствии (3-аминопропил)триэтоксисилана (АПТЭС) образуются лестничные полисилоксаны. Покрытия являются гладкими и гидрофобными благодаря упорядоченному расположению макромолекул. Их гидрофобность возрастает, а показатель преломления уменьшается с увеличением содержания фтора и длины фторированного заместителя. Покрытия из мономеров **5** и **6** содержат мало фтора, поэтому менее гидрофобны. Их отличительная особенность – очень низкий показатель преломления (1,31-1,32) в широком диапазоне длин волн в сочетании с высокой твердостью. Полученные материалы прозрачны в УФ-видимой и ближней ИК-области.



Для модификации поверхности аэросила А-300 мы использовали соединения **1-5**. Фторированный наполнитель в небольшом количестве приводит к значительному улучшению свойств покрытий на основе гидрофильных полимеров. Строение фторированного заместителя влияет на морфологию поверхности **A1-A5**, гидрофобность формируемых покрытий, стабильность их характеристик.

В качестве добавок в золь на основе метилтриэтоксисилана для получения супергидрофобных покрытий мы использовали фторсодержащие диалкоксисиланы **7-9**.



Увеличение количества фторуглеродных групп в диалкоксисиланах приводит к улучшению гидрофобных свойств поверхностей. Значения углов смачивания более 150° (до 163°) и критического угла скатывания капли воды менее 10° показывают, что покрытия являются супергидрофобными и могут использоваться как антиобледенительные и самоочищающиеся.

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОМПОЗИТАХ ПТФЭ ПРИ ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

**Н. В. Садовская, Р. С. Хатилов, А. Ю. Обвинцев, С. А. Серов,
Е. М. Конова, С. А. Иванов, С. А. Хатилов**

*Филиал АО «Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова»
пер. Обуха, д. 3, Москва, 105064, Россия
E-mail: nataly_sadovska@mail.ru*

В работах^{1,2} показано, что гамма-облучение ненаполненного ПТФЭ выше температуры плавления снижает скорость изнашивания до $1 \cdot 10^5$ раз.

В настоящей работе исследовано влияние высокотемпературного гамма-облучения на механические и антифрикционные свойства, характер межфазного взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей, морфологию и в целом процесс структурообразования в композитах ПТФЭ с различными наполнителями. Представлены и обсуждаются результаты по исследованию параметров кристаллической ячейки, степени кристалличности, размера кристаллических доменов в направлении [100] и их распределения по размерам, фазовых переходов и морфологии до и после облучения композитов ПТФЭ выше температуры плавления. Исследования проведены с использованием методов рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии высокого разрешения, ДСК, денситометрии, механических и трибоиспытаний.

Показано, что в необлученных композитах ПТФЭ частицы наполнителя не оказывают существенного влияния на процесс структурообразования в полимерной фазе. В композитах формируются ламеллярные структуры с плоскопараллельной укладкой фибрилл поперек направления вытяжки ламелей, практически не отличающиеся от таковых для ненаполненного ПТФЭ. Особенностью необлученных композитов ПТФЭ является межфазовое расслоение частиц наполнителя и полимерной фазы, высокая пористость и неоднородность структуры.

Радиационное облучение выше температуры плавления полимерной фазы ведет к исчезновению ламелей, формированию центрально-симметричных структур (аксиолитов) с радиальной ориентацией фибрилл по отношению к частицам наполнителя, расположенным в центре этих структур, снижению пористости, исчезновению межфазного расслоения. Механизм усиления межфазного взаимодействия в композитах объясняется радиационной прививкой макромолекул (и низкомолекулярных продуктов радиолитиза) к поверхности частиц наполнителя. Наблюдаемые структурные изменения ведут к значительному улучшению механических и трибологических свойств: снижению скорости изнашивания в 10 – 100 раз, увеличению модуля упругости, твердости и предела текучести (до 2 раз). Установлены и обсуждаются закономерности связи надмолекулярной структуры композитов ПТФЭ с макроскопическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12049).

¹ Хатилов С.А. *et al.* Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2008, **52** (3), 89-93.

² Хатилов С.А. *et al.* Вопросы материаловедения. 2012, **72** (4), 191-202.

О-30

СОЗДАНИЕ НОВЫХ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРОВ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

**Д. П. Кирюхин^а, Г. А. Кичигина^а, П. П. Куш^а, В. В. Барелко^а,
В. Г. Дорохов^а, Е. А. Кривоногова^б**

^а*Институт проблем химической физики РАН,
пр-т. Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия*
^б*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П.
Огарева, г. Саранск, 430005, Россия*
E-mail: kir@icp.ac.ru

Предложен новый подход к изготовлению фторсодержащих стеклополимерных композитов, основанный на применении операции пропитки стекловолоконистого наполнителя растворами низкомолекулярных полимеров (теломеров) тетрафторэтилена (ТФЭ). С этой целью синтезирован ряд новых теломеров ТФЭ с различающимися концевыми функциональными группами в ряде растворителей различной химической природы (пентафторхлорбензол (ПФХБ), трифтортрихлорэтан, хлористый бутил (ХБ), этилацетат (ЭА), ацетон). Исследованы кинетика и механизм радиационной теломеризации и основные свойства полученных теломеров. В качестве стеклотканого наполнителя использовали стандартную промышленную и карамелизованную алюмоборосиликатную стеклоткань с простейшим тканым переплетением (производство НПО «Стекловолокно», Полоцк).

Показано, что при содержании вводимого фторполимера всего несколько процентов композит приобретает свойства тефлона по гидрофобности, термостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных сред. Существующие на рынке, весьма ограниченные по масштабам производства, стеклополимерные композиты с фторопластовым связующим содержат в своем составе до 70-80% фторопласта. Предлагаемая технология характеризуется низкой себестоимостью производимого композита и простотой его изготовления за счет исключения из традиционной схемы производства фторопластовых изделий дорогостоящих и энергозатратных операций спекания порошковых масс фторопласта.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать выводы о целесообразности использования различных теломеров для модифицирования стеклоткани. Теломеры, синтезированные в ацетоне, ПФХБ, ХБ и ЭА, технологически применимы для модификации стеклотканого наполнителя, обеспечивая изделию высокую степень гидрофобности. Необходим комплексный подход к выбору технологии применительно к конкретной практической задаче. Например, теломеры в ЭА не обладают высокой термостойкостью, но, с другой стороны, они более экологичны, чем теломеры, синтезированные в ПФХБ, ХБ и ацетоне. В результате проведенных экспериментов достигнуто повышение устойчивости стеклополимерного композиционного материала в условиях долговременного воздействия воды, высоких температур, а также химически агрессивных сред при одновременном значительном снижении содержания в нем достаточно дорогого политетрафторэтилена. Рассмотрены особенности предлагаемой технологии, не имеющей пока аналогов в мировой практике, и области возможного практического применения создаваемой технологии.

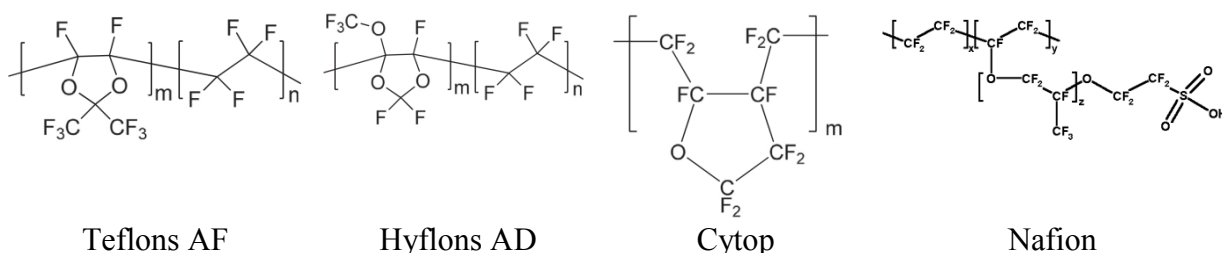
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00296).

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

Н. А. Белов, Ю. П. Ямпольский

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, д. 29, Москва, 119991, Россия
E-mail: belov@ips.ac.ru*

Со времени изобретения политетрафторэтилена (ПТФЭ) в 1938 году перфторированные полимеры занимают определенную нишу в различных областях применения благодаря уникальной комбинации различных свойств (низкая поверхностная и когезионная энергии, высокая химическая устойчивость, пониженные электропроводность и диэлектрическая проницаемость, высокий показатель преломления и др.). Многие перфторированные гомо- и сополимеры (например, ПТФЭ, тефлон FEP) вследствие частичной кристалличности имеют низкий уровень газопроницаемости и не нашли применения в процессах газоразделения. Тем не менее, с 1980 – 90-х годов три типа *аморфных* стеклообразных полимеров получили промышленное внедрение и привлекли интерес как потенциальные материалы мембран – тефлоны AF, Nuflon AD и Cytop. Первые две группы – это сополимеры тетрафторэтилена и перфтордиоксолов, Cytop – алифатический перфторированный циклический полиэфир. В то же самое время был изучен перфторированный полиэфир с сульфогруппами Nafion 117, широко известный как материал для протонпроводящих мембран. Недавнее исследование Мукаддама и др. показало, что Nafion 117 имеет, к удивлению, потенциал для разделения природного газа. За последние годы также были изучены новые перфторированные гомо- и сополимеры: (а) полигексафторпропилен и его сополимер с перфторметилвиниловым эфиром, (б) поли(перфторпропиловый эфир), (в) перфторированные диоксолан-диоксолановые сополимеры, где диоксоланы содержат различные заместители.



Известно, что углеводородные газы и пары имеют пониженные коэффициенты растворимости в перфторированных полимерах по сравнению с коэффициентами растворимости в «углеводородных» полимерах. Как следствие, перфторированные полимеры занимают привлекательные позиции на диаграммах Робсона по парам газов, содержащих углеводородный пенетрант (He/CH₄, N₂/CH₄, CO₂/CH₄, CO₂/C₂H₆ и др.), образуя собственную зависимость. В докладе обсуждается природа такого поведения перфторированных полимеров и некоторые аспекты их применения в мембранном газоразделении.

О-32

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ И НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПТФЭ. ДЕСТРУКЦИЯ ИЛИ СШИВАНИЕ?

**С. А. Хатилов^а, Н. В. Садовская^б, С. А. Иванов^б, С. А. Серов^б,
С. П. Кабанов^б, Е. М. Конова^б В. М. Бузник^а**

^аФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
ул. Радио, 17, Москва, 105005, Россия

^бФилиал АО «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»,
пер. Обуха, 3, Москва, 105064, Россия
E-mail: sakh@mail.ru

Воздействие ионизирующего излучения (ИИ) на полимеры традиционно рассматривают как конкуренцию процессов разрыва и сшивания макромолекулярных цепей. Первый снижает молекулярную массу макромолекул полимера и ухудшает механические свойства, второй действует в противоположном направлении.

Для политетрафторэтилена (ПТФЭ) характерно нетипичное поведение: радиационные эффекты не удается объяснить на основе простых представлений о деструкции/сшивании в самых разных условиях облучения – в вакууме или на воздухе, выше или ниже температуры плавления, при малых или больших поглощенных дозах.

В настоящей работе дан обзор современного состояния работ по исследованию влияния облучения на свойства, молекулярную и надмолекулярную структуру ПТФЭ. Обсуждаются проблемы в определении степени кристалличности, размера кристаллического домена, особенности тонкой структуры ламелей, иерархия надмолекулярных структур и их связь с механическими и антифрикционными свойствами исходного и облученного ПТФЭ. Представлены оригинальные результаты авторов по исследованию радиационных эффектов в широком интервале температур (25-380 °С) и поглощенных доз (5-5000 кГр) с использованием широкоугольного рентгеноструктурного анализа, ДСК, растровой электронной микроскопии высокого разрешения, ДМА, а также метода двухстадийного химического травления поверхности^{1,2}. Особое внимание уделено анализу закономерностей изменений молекулярной и надмолекулярной структуры, а также макроскопических свойств после облучения ПТФЭ выше температуры плавления.

Сделан вывод о том, что основным результатом воздействия ИИ на ПТФЭ независимо от температуры облучения является разрыв С-С связей основных полимерных цепочек. Радиационный выход разрывов составляет не менее 0.3 1/100 эВ ниже температуры плавления и 1.5-2.0 1/100 эВ выше точки плавления. Предположение о сшивании (или длинноцепном ветвлении) цепей при высокотемпературном облучении, сделанное в ряде публикаций в последние годы, не находит экспериментальных подтверждений. Обсуждается механизм аномальных по величине и направлению изменений свойств ПТФЭ и их связь с перестройкой надмолекулярной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12049).

¹ Хатилов С.А. и др. *Поверхность. Рентг., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2014, (9), 39-46.

² Хатилов С.А. и др. *Высокомолек. соед.* 2012, Серия А, **54** (9), 1360-1369.

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ И ИХ АЛКИЛ- И ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ В СИСТЕМЕ CO-SbF₅

Я. В. Зонов^{a,b}, В. М. Карпов^a, В. Е. Платонов^a

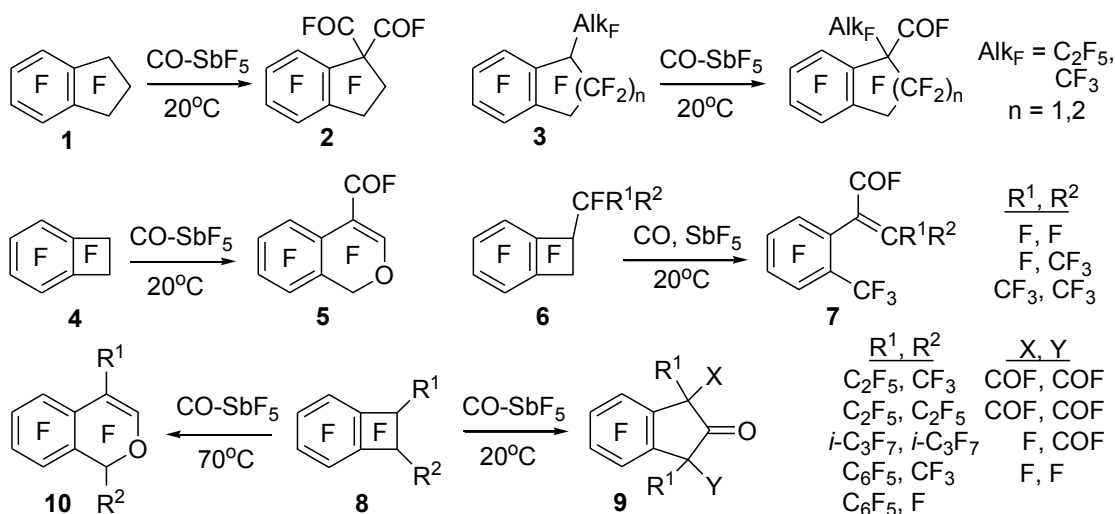
^aНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
 пр-т Лаврентьева, д. 9, Новосибирск, 630090, Россия

^bНовосибирский государственный университет
 ул. Пригогова, д. 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: yzonov@nioch.nsc.ru

Найдено, что перфторбензоциклоалкены и ряд их производных способны вступать в реакцию карбонилирования при взаимодействии с CO в присутствии SbF₅. Обнаруженные превращения являются первым примером карбонилирования перфторированных органических соединений. Реакции протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении, при этом в ряде случаев происходит присоединение двух и более молекул CO. Так, перфториндан (1) в системе CO-SbF₅ присоединяет две молекулы CO, давая фторангидрид (2). Перфторированные 1-алкилпроизводные индана и тетралина (3) карбонилируются по замещенному положению алифатического цикла.

В ряду перфторбензоциклобутена в аналогичных условиях реализуется тандемная реакция карбонилирования/раскрытия четырехчленного цикла. Так, перфторбензоциклобутен (4) присоединяет две молекулы CO, давая изохромен (5). Перфторированные 1-алкилбензоциклобутены (6) подвергаются монокарбонилированию по замещенному положению четырехчленного цикла, давая производные акриловой кислоты (7). 1,2-Дизамещенные перфторбензоциклобутены (8) в реакции с CO-SbF₅ при 20°C дают производные индан-2-она (9). При этом перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутен присоединяет три молекулы CO, перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутен – две, а перфтор-1-метил-2-фенилбензоциклобутен – лишь одну. При увеличении температуры реакции до 70°C продуктами становятся изохромены (10). Карбонилирование перфтор-1-фенилбензоциклобутена также дает перфтор-4-фенилизохромен.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-33-00121, № 16-03-00348).

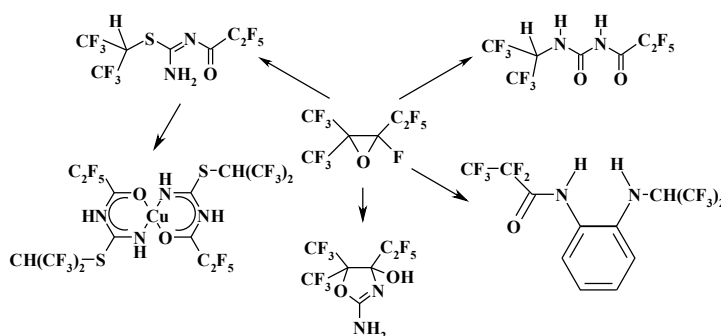
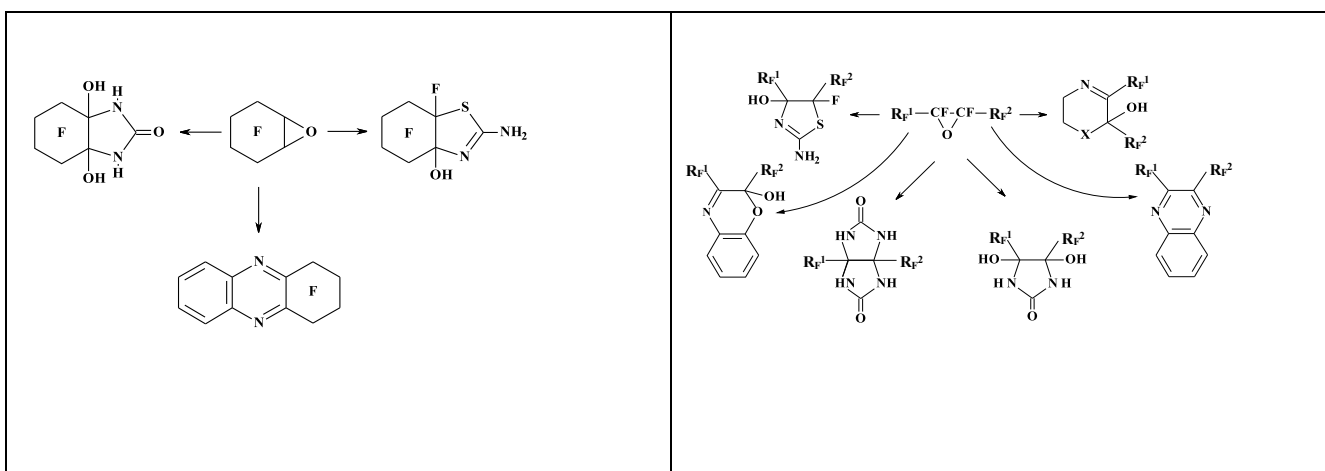
О-34

ИНТЕРНАЛЬНЫЕ И ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРФТОРОКСИРАНЫ В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А. Я. Запевалов, Т. И. Филякова, Л. В. Салоутина, В. И. Салоутин

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/ул. Академическая, д. 22/20, г. Екатеринбург, 620990, Россия,
Тел./факс: (343) 369-30-58;
E-mail: zapevalov@ios.uran.ru*

Фтороксираны – многоплановые синтоны и удобные строительные блоки для синтеза гетероциклических соединений, содержащих атомы фтора и перфторалкильные группы. Взаимодействием интернальных и циклических перфтороксиранов с бифункциональными нуклеофилами нами получен широкий спектр фторсодержащих N, O, S-гетероциклов. Изучена регионаправленность взаимодействия перфтороксиранов несимметричного строения с бинуклеофилами и стереоизомерный состав продуктов с помощью методов ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проекты 15-21-3-5, 15-21-3-6, 15-21-7).

О БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ (РЕАКТОГЕННОСТИ) ЭМУЛЬСИЙ ПЕРФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е. И. Маевский^а, Л. А. Богданова^б

^а*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
ул. Институтская, д. 3, г. Пущино, Московская обл., 142290, Россия*

^б*МОУ Институт инженерной физики,
г. Серпухов, Московская обл., 142210, Россия*

E-mail: eim11@mail.ru

За последние четыре десятилетия разработаны десятки эмульсий перфторуглеродов (ЭМПФ). Однако ни одна из новых ЭМПФ не преодолела барьер клинических испытаний в отличие от отечественного Перфторана, далеко не самой совершенной ЭМПФ. Ведущей причиной и пока непреодолимым препятствием оказалась биологическая активность ЭМПФ в виде непредсказуемых ранних и/или отсроченных анафилактикоидных реакций. Считается установленным, что непосредственно в начале внутрисосудистой инфузии ЭМПФ такие реакции развиваются вследствие активации системы комплемента — врожденного механизма иммунной защиты — при попадании в кровоток частиц эмульсий, стабилизированных неионогенными ПАВ — полуксамерами, причем чаще всего в том случае, если размер частиц превышает 100 – 150 нм. Отсроченные реакции возникают через несколько часов. Их связывают с запуском иммунного «каскада арахидоновой кислоты» при использовании в качестве ПАВ фосфолипидов. Отягчающим фактором является превышение размера частиц 250 – 300 нм. Вероятность появления, характер и выраженность анафилактикоидных реакций зависят также от особенностей иммунного статуса реципиента. Наиболее распространенным способом смягчения и/или предотвращения анафилактикоидных реакций является профилактическое использование десенсибилизирующих средств и ингибиторов иммунного ответа.

К сожалению, до настоящего времени не проведены систематические исследования, необходимые для установления зависимости реактогенности от физико-химических свойств перфторуглеродов и бромперфторуглеродов, вида и качества ПАВ, дисперсности ЭМПФ, состояния адсорбционного слоя и взаимодействия частиц с водно-солевым окружением, условий транспортировки и хранения препаратов. Опыт разработки различных видов ЭМПФ свидетельствует о том, что необходимо прецизионное исследование каждой новой ЭМПФ. До сих пор главным препятствием является отсутствие адекватных биологических критериев для тестирования реактогенности *in vitro* и *in vivo* на животных. В результате вероятность развития анафилактикоидных реакций определяется слишком поздно, лишь на этапе клинических испытаний.

О-36

СОЗДАНИЕ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

**Е. В. Беляева^а, А. А. Маркова^а,
А. Л. Сиган^а, Л. Л. Гервиц^а, А. А. Штиль^б, Н. Д. Чкаников^а**

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

^б*Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина Минздрава РФ,
Каширское шоссе, д. 23, Москва, 115478, Россия
E-mail: faftor.belyaeva@gmail.com*

Соединения порфиринового ряда широко используются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака. Их роль заключается в генерации активных форм кислорода под действием облучения светом (650-780 нм). Одним из факторов, ограничивающих применение фотодинамической терапии рака, является низкое содержание кислорода в опухолях. Мы предлагаем использовать фторуглеродную эмульсию, подобную кровезаменителю “Перфторан”, с растворенным во фторуглеродной фазе фотосенсибилизатором. Нами созданы такие эмульсии, обладающие рядом очевидных достоинств:

- ✓ высокая кислородная емкость;
- ✓ физиологически приемлемые размеры частиц эмульсии;
- ✓ устойчивость фотосенсибилизатора к быстрому метаболизму в организме;
- ✓ влияние темновой токсичности фотосенсибилизатора исключено;
- ✓ продолжительное время жизни синглетного кислорода в перфторуглеродах (на 3-4 порядка выше, чем в водных средах¹).

Растворимости фотосенсибилизаторов, в нашем случае порфиринов, во фторуглеродной фазе удалось достичь путем введения в их структуру полифторалифатических фрагментов (не менее четырех заместителей с длиной цепи C₄-C₈). Синтез таких порфиринов осуществляли путем нуклеофильного замещения четырех атомов фтора в *мезо*-тетракис(пентафторфенил)порфирине на остатки полифторированных спиртов² и путем конденсации полифторированных альдегидов с пирролом.

Способность порфиринов к фотосенсибилизированной генерации активных форм кислорода показана на примере образования синглетного кислорода (¹O₂). За меру результативности процесса принята квантовая эффективность фосфоресценции ¹O₂, которая у наших соединений оказалась выше, чем у известных тетраарилзамещенных аналогов.

Эмульсию с полученными порфиринами готовили методом ультразвукового диспергирования. Соотношение основных компонентов (фторуглерод-ПАВ-вода) было выбрано аналогично составу препарата «Перфторан».

Фототоксичность образцов эмульсий с наиболее активными порфиринами показана *in vitro* на опухолевых клетках человека.

¹ Schweitzer C. et al. *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1685–1757.

² Belyaeva E.V. et al. *Fluorine Notes*, 2015, **5**(102).

ФОТОНЕКРОЗ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК ПРИ ДЕЙСТВИИ НОВЫХ ФТОРПОРФИРИНОВ В ПЕРФТОРУГЛЕРОДЕ

А. А. Маркова^а, Е. В. Беляева^а, С. С. Букалов^а, Н. Д. Чкаников^а, А. А. Штиль^б

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

^б*Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина
Министерства здравоохранения РФ,
Каширское шоссе, д.23, Москва, 115478, Россия
E-mail: alenmark25@gmail.com*

Порфирины и их производные широко известны в качестве агентов для фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных опухолей. Противоопухолевая активность фотосенсибилизаторов обусловлена их способностью к генерации кислорода в возбужденном синглетном состоянии из основного триплетного, поэтому важный фактор фототоксичности - наличие достаточного количества молекулярного кислорода в опухоли. Насыщение опухоли кислородом может повысить эффективность ФДТ, а в случае гипоксических опухолей – создать принципиальную возможность применения данного метода лечения. Для этого мы разрабатываем потенциальные терапевтические композиции на основе газопереносящей среды (перфторуглерод) и растворенных в ней фотосенсибилизаторов (фторпорфирины).

В качестве газопереносящей среды представляет интерес перфторуглеродная эмульсия «Перфторан» - препарат на основе перфтордекалина, применяющийся как противогипоксическое и противоишемическое лекарственное средство. Фотосенсибилизаторами в разрабатываемой композиции являются порфирины, в структуру которых введены фторные заместители для достижения растворимости в перфторуглеродах. Синтезирован модификационный ряд новых порфиринов с различными фторными заместителями¹. Полученные производные проявляют низкую темновую токсичность (концентрации, необходимые для гибели 50% клеток в темноте, больше 50 мкМ), а при возбуждении красным лазером (633 нм) вызывают быструю гибель опухолевых клеток в субмикромольных концентрациях, что отвечает требованиям к разработке противоопухолевых фотосенсибилизаторов. В составе перфторуглеродной эмульсии на основе перфтордекалина порфирины проявили большую фотоактивность, чем в водной среде, не содержащей перфторуглерод. Темновая токсичность такой эмульсии оставалась низкой. Механизмом гибели опухолевых клеток при действии новых фторированных порфиринов является фотонекроз. Этот механизм выявлен на адгезионной (аденокарцинома кишки НСТ116) и суспензионной (лейкоз К562) линиях клеток человека. Фотонекроз развивается в течение первых минут после начала освещения клеток и является необратимым событием. Таким образом, новые фторированные порфирины в составе перфторуглеродных эмульсий увеличивают эффективность фотоповреждения мембран опухолевых клеток с сохранением низкой темновой токсичности, что обуславливает перспективность разработки противоопухолевых препаратов на основе соединений этого химического класса.

¹Belyaeva E.V. et al. *Fluorine Notes*, 2015, **5**, 102.

О-38

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОКРИСТАЛЛЫ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И 18-КРАУН-6: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРАКТИКЕ

Е. В. Малыхин, Т. А. Ваганова, Ю. В. Гатилов

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

Разработка функциональных устройств на основе органических кристаллов невозможна без анализа способов и механизмов формирования супрамолекулярных структур. Нами синтезированы большие группы однотипных сокристаллов полифторароматических моно- и диаминов с 18-краун-6, позволяющие изучать закономерности нековалентных взаимодействий¹.

Сокристаллы диаминов и краун-эфира стехиометрии 1:1 состоят из бесконечных параллельных 1D-ансамблей с повторяющимся звеном «амин-краун». Структура этих супрамолекулярных объектов обусловлена межмолекулярным водородно-связанным синтоном $C_{\text{crown}}-O \cdots H-N-C_{\text{aromatic}}$. Длина звена l_U зависит от типа ароматического остова (бензол, нафталин, пиридин), расположения атома азота в гетероцикле (б,б'- и б,г-диаминопиридины), природы, количества и взаимного расположения аминогрупп и заместителей H, Cl, F, CF₃ в кольце. Установлено, что ассоциаты, кристаллизующиеся из раствора и расплава, имеют идентичные теплоты и температуры плавления. Между удельной ΔH_U и длиной звена ансамбля l_U ассоциатов *мета*-(гет)арилендиаминов существует линейная корреляция: $\Delta H_U = 475 \pm 35 - (23 \pm 2)l_U$; $R = 0.954$, $SD = 5.7$, $n=13$.

Сокристаллы анилинов и 18-краун-6 стехиометрии 2:1 также имеют 1D-супрамолекулярное строение. Звеном является фрагмент «амин-амин-краун», структурообразующими синтонами в котором являются р-стекинг аренов и упомянутая выше водородная связь.

Архитектура сокристаллов диаминов и 18-краун-6 стехиометрии 2:1 более разнообразна. Возможны линейные (1D) структуры со звеном «амин-амин-краун», в которых диаминоарены связаны посредством р-стекинга или двух равноценных синтонов $N_{\text{пиридин}} \cdots H-N_{\text{амин}}$. Ассоциаты полифторированных 2,6- и 2,4-диаминотолуолов образуют супрамолекулярные 2D-структуры. В пределах слоя каждая молекула краун-эфира связана H-связями с четырьмя молекулами арилендиамина, а каждая молекула арилендиамина – с двумя молекулами крауна, то есть узлами сетки служат молекулы краун-эфира.

Обнаружен и на основе зависимости теплоты плавления сокристаллов от строения 1D-ансамблей интерпретирован эффект молекулярного распознавания – избирательность при сокристаллизации полифторарилендиаминов с краун-эфиром. Этот эффект использован в практике выделения высокочистых соединений из смесей продуктов неселективного аминирования базовых полифтораренов².

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект N 15-03-02729a).

¹ Vaganova T.A. *et al. J. Mol. Struct.* 2013, **1033**, 27-33; Kusov S.Z. *et al. Russ. Chem. Bull.* 2010, **59** (2), 382-390; Vaganova T.A. *et al. J. Mol. Struct.* 2011, **995**, 109-115.

² Kusov S.Z. *et al. J. Fluor. Chem.* 2009, **130**, 461-465; Vaganova T.A. *et al. J. Fluor. Chem.* 2008, **129**, 253-260; Vaganova T.A. *et al. Russ. Chem. Bull.* 2007, **56** (11), 2239-2246; Rodionov V.I. *et al. J. Fluor. Chem.* 2015, **130**, 98-102.

ФТОРИДЫ АММОНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр-т Ленина, д. 30, Томск, 634050, Россия
E-mail: atom@tpu.ru*

Наиболее распространённым фторирующим агентом является фтороводород, или плавиковая кислота, в производстве гексафторида урана используется элементный фтор. Однако использование фтора и фтороводорода осложнено дороговизной этих реагентов и их разрушительным коррозионным воздействием на конструкционные материалы химических аппаратов.

В последние годы интенсивно ведутся работы в области использования фторидов аммония (NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) в качестве фторирующих агентов. В России исследования с фторидами аммония проводятся в Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток), Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Томском политехническом университете.

Фториды аммония (NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) в отличие от фтора и фтороводорода обладают удобными физико-химическими свойствами: при нормальных условиях это твёрдые вещества. Фторирующие свойства фторидов аммония проявляются при повышенных температурах, и особенно в расплаве при 160 – 240 °С. Важнейшим экономическим преимуществом фторидов аммония является возможность их регенерации и многократного повторного использования.

Наибольший экономический эффект применения фторидов аммония возможен при внедрении технологий производства редких элементов. Несмотря на значительные запасы минерального сырья и наличие высоких научных и производственных компетенций, в нашей стране практически отсутствует производство редких элементов. Это связано в первую очередь с тем, что существующие технологии их производства разработаны в 60-х годах XX века и сейчас не конкурентоспособны.

В Томском политехническом университете выполняется цикл исследований, посвящённых разработке технологий и аппаратурного оформления производства соединений бериллия, лития, титана, вольфрама, циркония. Основанные на лабораторных исследованиях технологии доводятся до проектных решений и технико-экономических обоснований. На опытном производстве отрабатываются полупромышленные режимы фторирования минеральных концентратов бериллия, вольфрама, циркония, титана, лития фторидами аммония. В качестве основного аппарата-фторатора используются барабанные вращающиеся печи, для возгонки и разделения газообразных фторидов и продуктов реакции применяются сублиматоры, организован полный цикл регенерации фторида аммония и возврата его в голову процесса.

Экономические расчёты показывают: себестоимость передела концентрата в готовый полупродукт (как правило, оксид металла) составляет от 1 до 1,5 тыс. долларов за тонну с учётом затрат на капитальное строительство, что почти вдвое меньше существующей себестоимости производства.

Работы выполняются по заказу Министерства промышленности и торговли РФ, ООО «Тенир – Технолоджи», НПО «Редкие металлы Сибири».

O-40

СЕЛЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ-2-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕН-3-ОКСО-3- ПОЛИФТОРАЛКИЛПРОПИОНАТОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КОМБИНИРОВАННОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ТЕРАПИИ

**Г. Ф. Махаева^a, Я. В. Бургарт^b, Н. П. Болтнева^a, Н. В. Ковалёва^a,
С. В. Лушекина^{a,c}, Е. В. Щегольков^b, В. И. Салоутин^b,
R. J. Richardson^d, О. Н. Чупахин^b**

^aИнститут физиологически активных веществ РАН,
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1

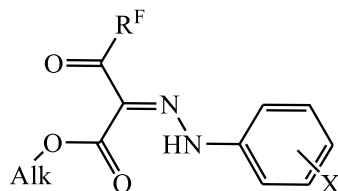
^bИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

^cИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4

^dUniversity of Michigan, 500 S. State St. Ann Arbor MI 48109, USA
E-mail: gmakh@ipac.ac.ru

Карбоксилэстераза (КФ 3.1.1.1, КЭ) является ключевым ферментом гидролитического метаболизма большинства применяемых на практике терапевтических средств, содержащих сложноэфирную группу¹. Использование ингибиторов КЭ в качестве компонентов комбинированной лекарственной терапии может существенно расширить применимость и повысить терапевтическую эффективность используемых в настоящее время лекарственных препаратов, а также снизить их побочные эффекты².

Нами найдены новые эффективные и селективные обратимые ингибиторы КЭ в ряду 2-арилгидразинилиден-3-оксо-3-полифторалкил-пропионатов общей формулы



ингибирующие фермент в наномолярном диапазоне ($IC_{50} = 5-13$ нМ), что хорошо согласуется с результатами молекулярного докинга³. Анализ эстеразного профиля соединений показал, что этиловые и метиловые эфиры, содержащие CF_3 -группу, проявляют более высокую ингибирующую активность и селективность в отношении КЭ по сравнению со структурно близкими ферментами ацетилхолинэстеразой и бутирилхолинэстеразой. Соединения-лидеры обладают низкой острой токсичностью и низкой цитотоксичностью, что позволяет рассматривать их как перспективные вспомогательные препараты для модуляции метаболизма лекарственных соединений, содержащих сложноэфирные группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-01063).

¹Laizure S.C. *et al. Pharmacotherapy*, 2013, **33**, 210-222.

²Hatfield M. J. *et al. Expert. Opin. Ther. Pat.* 2011, **21**, 1159-1171.

³Болтнева Н.П. и др. *Докл. РАН*, 2015, **465**, 367-371.

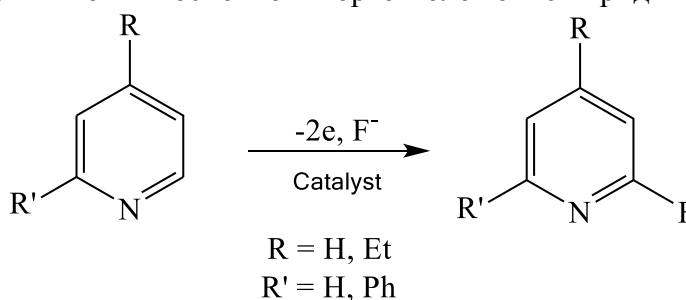
ФТОРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫСШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

**Т. В. Грязнова, В. В. Хризанфорова, К. В. Холин, М. Н. Хризанфоров,
Ю. Г. Будникова**

*Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук,
ул. Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия
E-mail: tatyanag@iopc.ru*

Растущий интерес к фторированным пиридину и его производным объясняется их интересными и необычными физическими, химическими и биологическими свойствами вследствие наличия сильного электроноакцепторного заместителя (атома F) в ароматическом кольце. Фторированные пиридины широко используются в качестве агрохимикатов, входят в состав большого количества фармацевтических препаратов, а пиридины, содержащие атом фтора в положениях 3 и/или 5, являются частью биологически активных молекул. Однако очень часто образование связи углерод—фтор в таких молекулах бывает неселективным. Селективный синтез фторпиридинов до сих пор остается сложной проблемой. Разработка надежных синтетических методов, которые позволяли бы быстро и региоселективно вводить фтор в пиридиновое кольцо, по-прежнему имеет большое значение для поиска новых лекарств и создания индикаторов для радиохимии.

В настоящей работе предложены новые подходы к одностадийному фторированию пиридина и его 4-этил- и 2-фенилпроизводных с использованием доступных фторирующих реагентов и солей переходных металлов в мягких условиях без традиционного избытка окислителя. Химическое и электрокаталитическое окислительное фторирование пиридина и его производных в присутствии солей никеля, кобальта или серебра протекает селективно — в основном в орто-положение пиридинового кольца.



Используемый источник фторид-анионов не влияет на региоселективность фторирования, однако определяет выход конечного продукта. Изучена зависимость региоселективности реакции от природы металла катализатора и метода синтеза (химический или электрохимический), предложен механизм процесса окислительного фторирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-23-00016).

О-42

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОЗВОДНЫХ РЕАКЦИИ ФТОРКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

В. В. Чапуркин^а, В. П. Медведев^а, С. В. Чапуркин^б

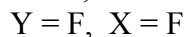
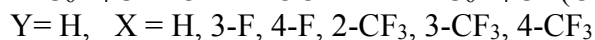
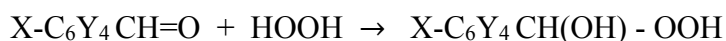
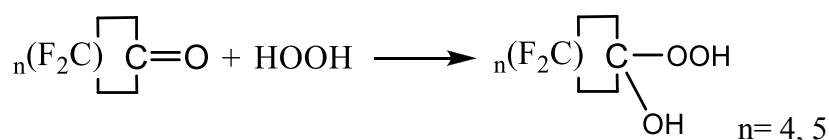
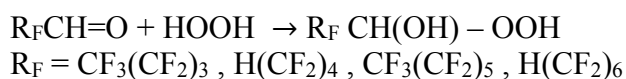
^аВолгоградский государственный технический университет,
проспект Ленина, д. 28, Волгоград, 400131, Россия

^бООО «Зиракс-Нефтесервис»,
ул. Рокоссовского, д. 133, Волгоград, 400010, Россия

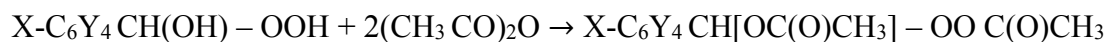
E-mail: chapurkin@vstu.ru

Пероксидные продукты реакции карбонильных соединений с HOON много лет эффективно применяются как в препаративном органическом синтезе, так и в промышленности. В то же время синтез первичных пероксидных продуктов этой реакции – 1-гидрокси-1-гидропероксидов (ГП) является предметом постоянных дискуссий из-за их нестойкости, тогда как изучение свойств таких первичных ГП представляет большой интерес для исследования механизмов данных реакций.

С целью синтеза различных ГП нами изучено влияние атомов фтора и фторалкильных групп, обладающих высоким электроноакцепторным эффектом, на реакционную способность алифатических, циклических и ароматических карбонильных соединений в реакциях с HOON, при этом были получены соответствующие ГП с высоким выходом (65-91%), причем углеводородные аналоги этих соединений неустойчивы или не существуют при обычных условиях.



Синтезированные фторсодержащие ГП устойчивы в обычных условиях, в реакциях ацилирования участвуют OH- и OON- группы.



Реакции трифторароматических ГП с перфторалкилальдегидами протекают необычно, образуются не симметричные 1,1-дигидроксипероксиды¹, а перфторалифатические ГП и ароматические альдегиды. Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенного исследования для различных областей техники, в частности полимерной химии (композиционные материалы с уникальным комплексом новых свойств)¹, синтеза биологически активных веществ и др.

¹Chapurkin V.V. et al. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, **88** (8), 1282-1287.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАЛКИЛСУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ

**А. А. Тютюнов^{ab}, Л. Ф. Ибрагимова^a, Н. Д. Каграманов^a,
С. Р. Стерлин^a, С. М. Игумнов^{ab}**

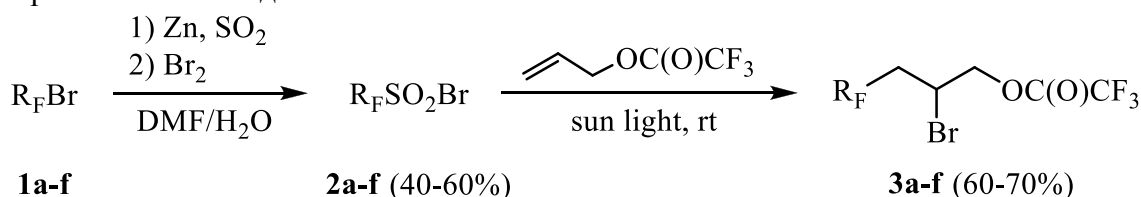
^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия

^bНаучно-производственное объединение "ПуМ-Инвест", ул. Вавилова, д. 28,
Москва, 119991, Россия

E-mail: tutyunov@rambler.ru

Имеющиеся в литературе примеры применения фторалкилсульфонилбромидов для получения фторсодержащих органических соединений весьма ограничены^{1,2}. Целью настоящей работы является расширение области практического применения полифторалкилсульфонилбромидов в органическом синтезе.

Показано, что фторалифатические сульфонилбромиды 2a-f, содержащие такие функциональные группы, как CF₂=CFO, ROC(O), FSO₂, в мягких условиях присоединяются к ненасыщенным соединениям с образованием аддуктов 3a-f с препаративными выходами³:



R_F =

a: -CF₂CO₂Et

b: -CF₂CF₂OCF=CF₂

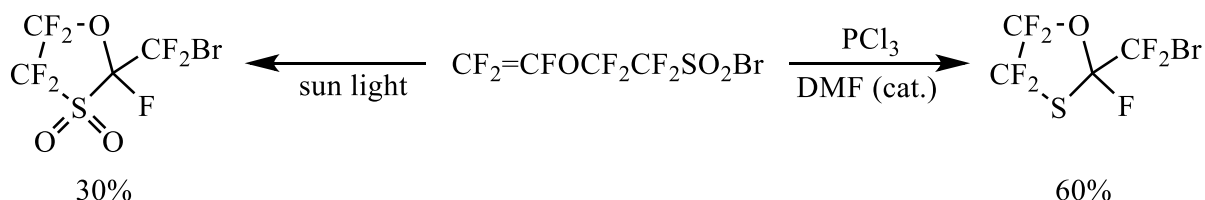
c: -CF₂CF₂OCF(CF₃)CO₂Me

d: -CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CO₂Me

e: -CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₃

f: -CF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F

Обсуждается также взаимодействие сульфонилбромидов с олефинами, осуществляющееся с сохранением SO₂-группы и сопровождающееся в присутствии галогенидов фосфора (III) ее восстановлением в ходе реакции, например:



¹Huang W.-Y. et al. *Chin. J. Chem.* **1992**, 10(3), 268-273;

1992, 10(6), 544-548; **1992**, 10(3), 274-277.

²Zhang Y.-F. et al. *Acta Chim. Sinica, Engl. Ed.* **1989**, 376-384.

³Tutyunov A.A. et al. *Fluorine notes*, **2015**, 5(102).

O-44

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ СУБСТРАТОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ: ОТ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ДО С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

**М. Н. Хризанфоров, С. О. Стрекалова, В. В. Хризанфорова,
В. В. Гриненко, Т. В. Грязнова, К. В. Холин, Ю. Г. Будникова**

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, ул. Академика Арбузова, д. 8,
г. Казань, Республика Татарстан, 420088, Россия
E-mail: khrizanforov@gmail.com*

Трифторметильная и другие перфторалкильные группы могут кардинально влиять на свойства органических молекул, увеличивая тем самым возможность их применения в качестве лекарственных препаратов, агрохимикатов или строительных блоков для создания новых органических материалов. Несмотря на важность этих заместителей, не существует общего метода их введения в сложные молекулы и ароматические субстраты, содержащие функциональные группы^{1,2}. Современные подходы либо требуют использования жестких условий реакции, либо реализуются только с ограниченным набором соединений.

Именно поэтому целью работы была разработка простого одностадийного метода перфторалкилирования органических соединений различных классов с участием комплексов металлов в мягких электрокаталитических условиях и установление закономерностей этого процесса.

В результате разработан эффективный электрокаталитический метод фторалкилирования ароматических соединений различных классов, который был протестирован с различными катализаторами и металлами анода. Установлены закономерности реакции кросс-сочетания органических галогенидов, заключающиеся в линейной зависимости выхода продукта $Ar-R_F$ от потенциала восстановления комплексного катализатора и принципиальной значимости медного анода для селективного образования продукта, что подтверждает важную роль стадии трансметаллирования в каталитическом цикле. Впервые осуществлён электрокатализ в реакции фторалкилирования С-Н ароматических и гетероароматических соединений.

Работа поддержана грантами Российского научного фонда № 14-23-00016 и РФФИ (проекты № 16-33-00088_мол_а, 16-03-00195_а, 16-33-50015_мол_нр).

¹ Khrizanforov M.N. *et al. Dalton Trans.* 2015, **44**, 19674-19681.

² Khrizanforov M.N. *et al. J. Organomet. Chem.* 2012, **718**, 101-104.

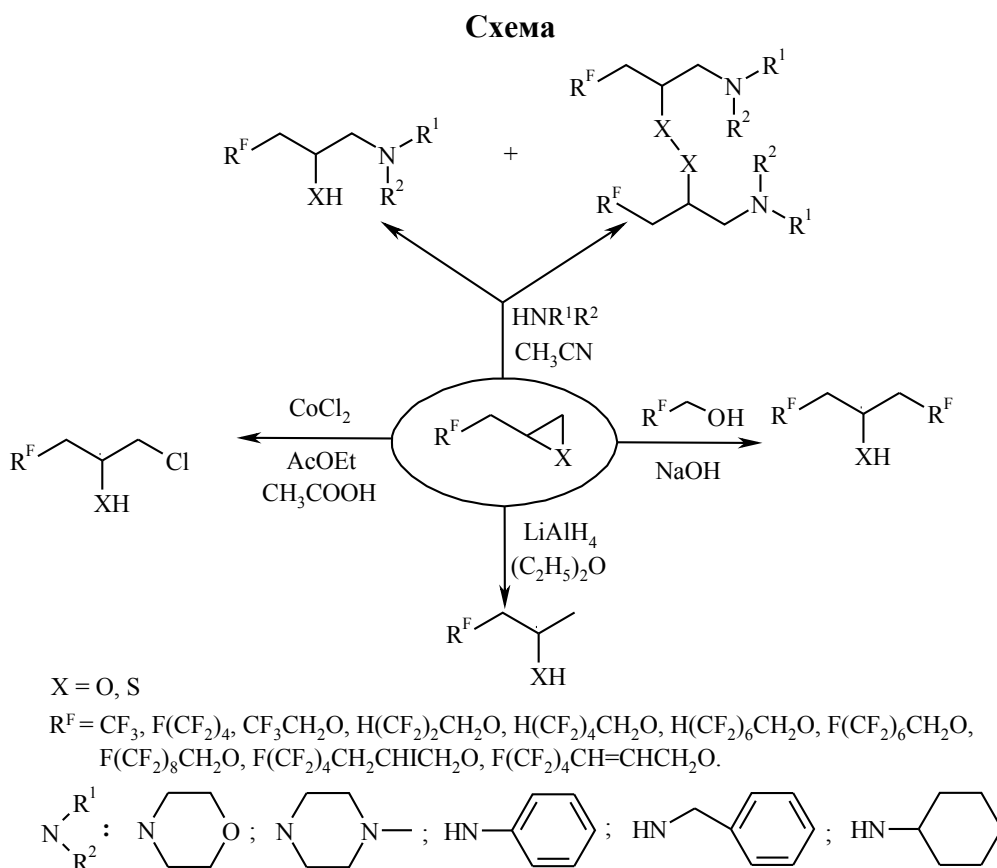
ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,2-ОКСИ- И ТИИРАНОВ

С. А. Налетько, Т. И. Горбунова, А. Я. Запечалов, В. И. Салоутин

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

Фторсодержащие 1,2-окси- и тираны – высокореакционные соединения и важные интермедиаты в синтезе веществ, обладающих широким спектром биологической активности и технически полезных свойств. Однако свойства окси- и тиранов, содержащих в третьем положении фторсодержащий заместитель, остаются малоизученными, что делает актуальным исследование их химических превращений.

В работе представлены результаты изучения реакционной способности фторсодержащих окси- и тиранов в реакциях с N-, O- и Hal-нуклеофилами, а также в процессе восстановления цикла (Схема).



Полученные вещества охарактеризованы данными масс-, ЯМР-, ИК-, спектрометрии и элементным анализом.

O-46

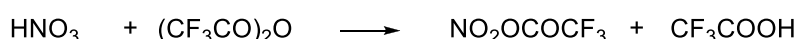
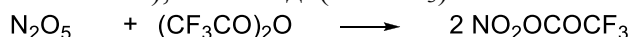
ТРИФТОРАЦЕТИЛНИТРАТ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

В. П. Зеленов^a, С. С. Букалов^b, А. О. Дмитриенко^b, И. В. Федянин^b

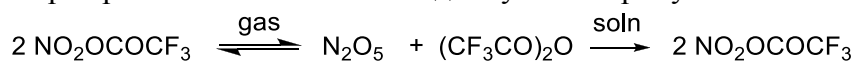
^aИнститут органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т., д. 47, Москва, 119991, Россия

^bИнститут элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия
E-mail: zelenov@ioc.ac.ru

Синтезирован трифторацетилнитрат (TFAN) реакцией N₂O₅ и трифторуксусного ангидрида (TFAA), а также из HNO₃ со стехиометрическим количеством или избытком TFAA. Показано, что TFAN образуется из TFAA и любых неорганических нитратов, не проявляющих окислительно-восстановительных свойств. TFAN охарактеризован ЯМР ¹⁹F, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹³C и КР спектроскопией. Установлена совокупность наиболее интенсивных в КР спектрах частот соединения: 213, 314, 504, 599, 772, 891, 1279, 1339 см⁻¹. В ЯМР ¹⁴N спектрах δ_NTFAN (от -79 до -86 м.д. в зависимости от растворителя) значительно отличается от δ_NN₂O₅ (~-60 м.д.), а в спектрах ¹⁹F зафиксирован сигнал TFAN в области -76.6 м.д. (в TFAA и EtOAc), -73.8 м.д. (в CDCl₃).

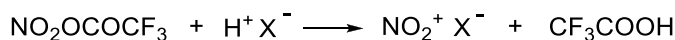


Установлено, что в газовой фазе TFAN частично превращается в TFAA и N₂O₅ (≈11 моль. %), а в растворах равновесие полностью сдвинуто в сторону TFAN.



Вследствие лёгкой диссоциации TFAN при температуре, близкой к комнатной (т. кип. азеотропа TFA—TFAA ~27°C), соединение при нормальных условиях в индивидуальном виде и в концентрированных растворах обладает взрывчатыми свойствами, но в разбавленном виде и при температуре 0–5°C в обращении безопасно.

Синтезирован ряд солей нитрония с выходом 71–96% из минеральных кислот и TFAN, образующегося из TFAA и HNO₃¹. Получены как ранее известные соли нитрония (NO₂BF₄, NO₂CF₃SO₃, NO₂FSO₃, NO₂HS₂O₇, (NO₂)₂S₂O₇, NO₂ClO₄), так и новые соединения: (NO₂)[(CF₃CO)SO₄], (NO₂)[(CF₃CO)S₂O₇], NO₂IO₄, NO₂HSO₄. Структура (NO₂)[(CF₃CO)SO₄] установлена методом порошковой дифрактометрии.



Показано, что TFA является удобным растворителем для ЯМР спектроскопии солей нитрония. Растворы TFAN в органических растворителях, не содержащие TFA, получены дистилляцией смесей TFAA—HNO₃—CH₂Cl₂ и TFAA—NH₄NO₃, что позволяет повысить выход солей нитрония и использовать TFAN в нитровании органических субстратов, чувствительных к кислотности реакционной среды. Так, например, проведено селективное нитрование [2.2]парациклофана с помощью TFAN, генерируемого *in situ* из безводных нитратов металлов и TFAA, получен 4-нитро-[2.2]парациклофан с выходом 62–77%, структура которого установлена РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№16-03-00713 и 16-29-01042-офи_м).

¹В. П. Зеленов, *et al.* Пат. РФ № 2558115, опублик. 27.07.2015, приоритет 23.05.2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ БЕРИЛЛИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, Л. Н. Малютин, И. В. Петлин^а

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр-т Ленина, 30, Томск, 634050, Россия
E-mail: prof_1990@mail.ru*

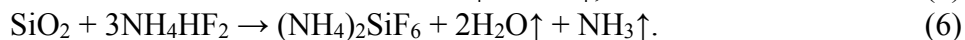
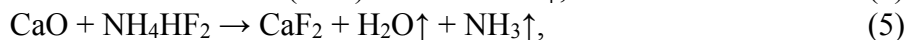
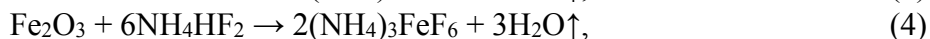
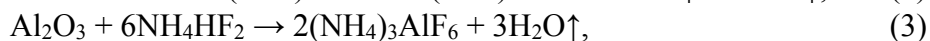
В 2015 году потребление бериллиевой продукции возросло и достигло 400 т в пересчете на металлический бериллий¹. На сегодняшний день в Российской Федерации нет предприятий, осуществляющих переработку бериллиевого сырья и производство металлического бериллия и его соединений. В то же время на территории России расположено уникальное Ермаковское месторождение, в рудах которого бериллий представлен флюорит-фенакит-бертрандитовыми метасоматитами. Флотационный концентрат, получаемый обогащением таких руд, имеет следующий состав (табл. 1).

Табл. 1. Состав флюорит-фенакит-бертрандитового концентрата (ФФБК), % масс.

Вещество	BeO	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Содержание, %	5,0	36,8	20,7	11,4	24,0	2,1

Переработка ФФБК по классической серноокислотной схеме затруднена по следующим причинам: необходимо введение предварительных стадий химико-термической активации концентрата; фторид-ион, переходящий в результате выщелачивания в раствор, препятствует полному выделению бериллия на стадиях получения Be(OH)₂, что негативно сказывается на выходе бериллия и экологической ситуации в регионе при сбросе отработанных растворов.

Для эффективной переработки ФФБК был разработан альтернативный фтороаммонийный способ. Суть способа заключается в гидрофторировании ФФБК в расплаве гидрофторида аммония (NH₄HF₂) при 180-200°C. Процесс гидрофторирования описывается следующими уравнениями реакции²:



Термодинамические расчеты показали, что компоненты концентрата (за исключением CaF₂ и Fe₂O₃) взаимодействуют с NH₄HF₂ уже при комнатной температуре. Взаимодействие фторида кальция с NH₄HF₂ не происходит. Реакция с Fe₂O₃ инициируется при 157°C. Процесс гидрофторирования ФФБК является экзотермическим. Суммарный тепловой эффект процесса составляет 16,40 кДж/кг концентрата при 157°C. При проведении процесса в статическом режиме вскрытие бериллийсодержащих компонентов составляет 97% без предварительной активации ФФБК. Согласно кинетическим исследованиям процесс лимитируется диффузией NH₄HF₂ к поверхности реагирования. Зависимости степени реагирования от времени при 160-200°C описываются уравнением Яндера. Значение кажущейся энергии активации процесса гидрофторирования ФФБК составляет 16,031 кДж/моль.

¹Kimball S. M. *U.S. Geological Survey*, 2015, 28-29.

² Andreev A.A. *Russian J. of Applied Chem.*, 2008, **81** (2), 178-182.

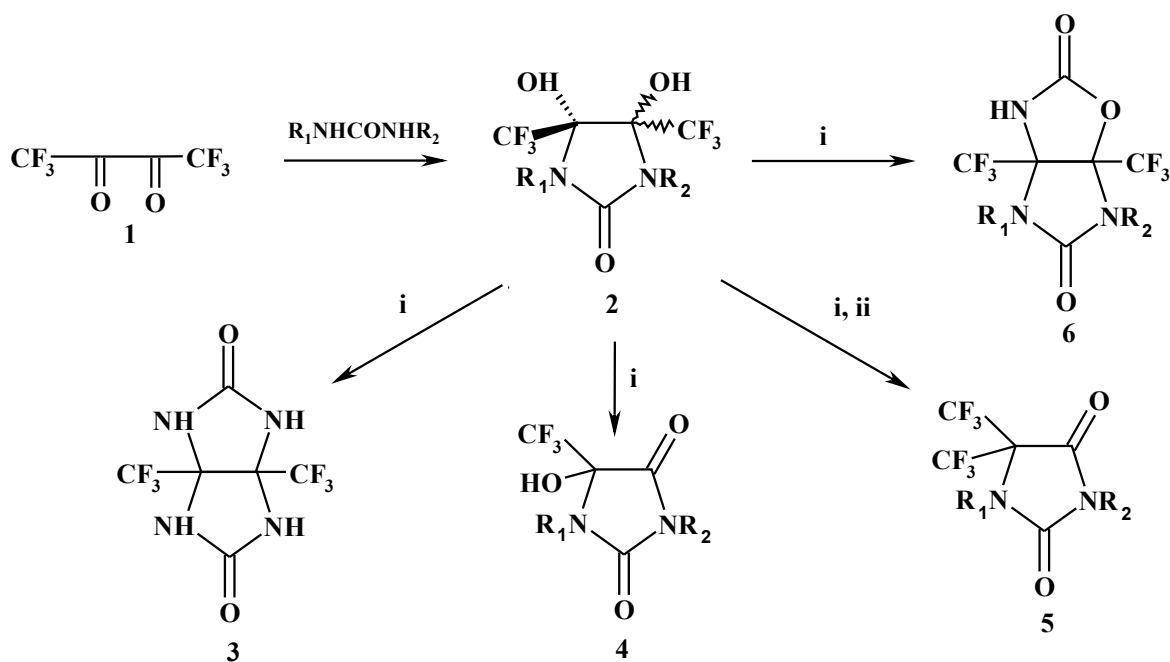
P-01

ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИЕ N, O-ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРДИАЦЕТИЛА И МОЧЕВИН

Л. В. Салоутина, А. Я. Запелов, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, д. 22/20, Екатеринбург, 620990, Россия
E-mail: saloutinalv@yandex.ru

Реакцией перфтордиацетила **1** с мочевиной синтезированы цис-, транс-изомеры имидазолидинов **2**. Выявлено существенное влияние заместителей у атомов N на направление взаимодействия соединений **2** с мочевиной, а также состав и строение полученных соединений. В отличие от незамещенного имидазолидина **2**, который в результате реакции с мочевиной дает гликольбурил **3**, его монозамещенные аналоги **2** в тех же условиях образуют имидазооксазолы **6** и гидантоины **5**. Взаимодействие N,N'-дизамещенных имидазолидинов **2** с мочевиной приводит к гидантоинам **4** и сопровождается элиминированием одной из CF₃-групп.



2: $R_1 = R_2 = H, Me, Et, Ph$; $R_1 = H, R_2 = Me$; $R_1 = H, R_2 = 4-EtOC_6H_4$; $R_1 = H, R_2 = Ph$;

3: $R_1 = R_2 = H$;

4: $R_1 = R_2 = Me$; $R_1 = R_2 = Et$; $R_1 = R_2 = Ph$;

5, 6: $R_1 = H, R_2 = Me$; $R_1 = H, R_2 = 4-EtOC_6H_4$; $R_1 = H, R_2 = Ph$.

i: NH_2CONH_2 , диметилацетамид (ДМА), 160-165 °C;

ii: ДМА, 160-165 °C

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения Российской академии наук (проекты 15-21-3-5, 15-21-3-6, 15-21-3-7).

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-(ПОЛИФТОРАЛКИЛ)ПРОПАН-1,2,3-ТРИОН-2-ОКСИМОВ

**В. И. Филякова^a, Н. С. Болгачева^a, П. А. Слепухин^a, М. Г. Первова^a,
А. Б. Шереметев^b, В. Н. Чарушин^a**

^aИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, д. 22/20, Екатеринбург, 620990, Россия

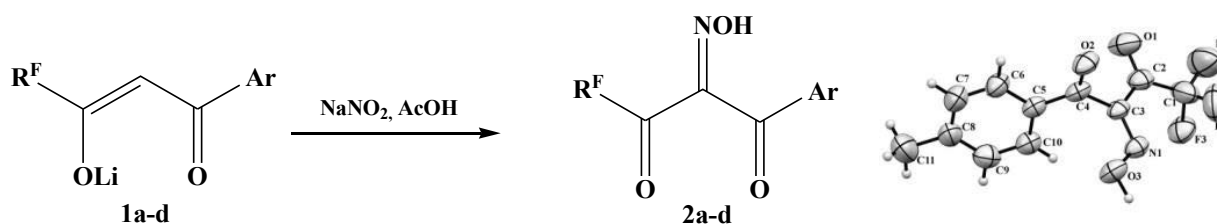
E-mail: vif@ios.uran.ru

^bИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991, Россия

E-mail: sab@ioc.ac.ru

Оксимы фторированных поликетонов являются ценными реагентами для органического синтеза. Однако известны лишь единичные примеры таких соединений из-за отсутствия общих методов их получения. В частности, отсутствуют надежные методы синтеза 2-гидроксимино-4-(полифторалкил)-пропан-1,3-дионов^{1,2}.

Мы разработали простой и эффективный метод синтеза 1,2,3-пропантрион-2-оксимов **2a-d** из соответствующих 4-(полифторалкил)-1,3-дикетонатов лития **1a-d**. Нитрозирование последних нитритом натрия в уксусной кислоте обеспечивает выход оксимов **2** в 65-92%. Показано, что могут быть использованы технические (неочищенные) дикетонаты **1** без потери качества целевых продуктов. Соединения **2a-d** охарактеризованы данными ИК-, ЯМР ¹H и ¹⁹F спектроскопии, ГХ-МС и элементным анализом.



$\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3$ (**a**), C_4F_9 (**b**), $\text{H}(\text{CF}_2)_4$ (**c**), C_6F_{13} (**d**)
 $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (**a**), Ph (**b-d**)

Структуры оксимов **2a** (см. рисунок) и **2b** определены методом РСА. Основные особенности структур **2a,b**: некомпланарность функциональных групп и наличие меж-, а не внутримолекулярной водородной связи между бензоильным и оксимным фрагментами. Следует отметить, что бензоильная группа развёрнута под значительным углом относительно плоскости 1,2-кетоксимного фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума УрО РАН, проект № 13-3-033, и программы 211 Правительства Российской Федерации, Соглашение № 02.A03.21.0006.

¹ Saloutin V. I. et al. *J. Fluor. Chem.*, 1997, **84**, 107-111.

² Исакова В.Г. и др. *Успехи химии*, 2010, **79**, №10, 929.

P-03

1,2-ЭПОКСИПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАН В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

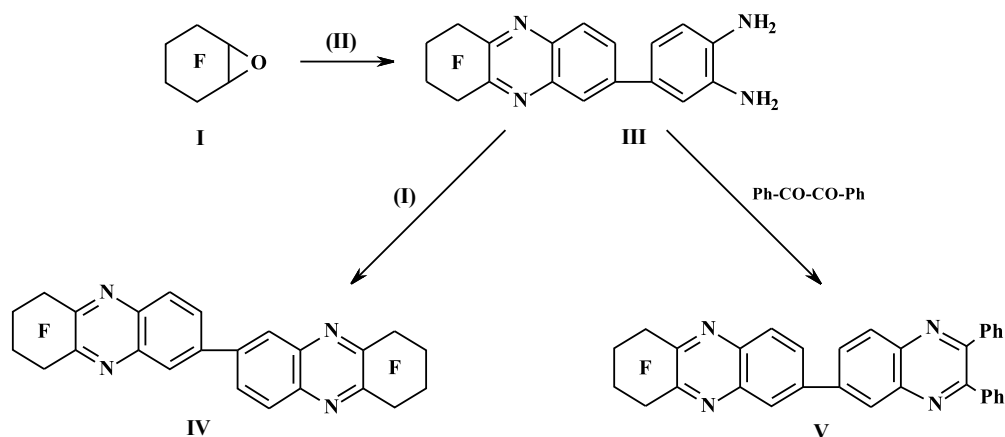
Т. И. Филякова, В. И. Филякова, А. Я. Запевалов, Г. А. Ким,
П. А. Слепухин, В. И. Салоутин

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

1,2-Эпоксиперфторциклогексан (I) - препаративно доступный синтон¹, перспективный для синтеза фторсодержащих гетероциклов².

В настоящей работе показано, что оксиран I реагирует с эквимольным количеством 3,3'-диаминобензидина (II), образуя новый фторсодержащий диаминоарен: 4-(6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-6,7,8,9-тетрагидрофеназин-2-ил)бензол-1,2-диамин (III).

На основе диаминоарена III возможно формирование серии сопряженных гетероциклических систем, обладающих потенциальными биологически активными и люминесцентными свойствами. Так, взаимодействием III с эквимольными количествами оксирана I или бензила получены полициклические соединения IV и V.



Состав и строение соединений III-V подтверждены методами ИК-, ¹H, ¹⁹F, ¹³C ЯМР спектроскопии и данными элементного анализа. Кристаллические структуры соединений III, IV определены методом РСА. Для растворов соединений IV и V в CH₂Cl₂ получены спектры поглощения, возбуждения на максимуме испускания и спектры испускания на всех максимумах возбуждения. Соединение IV: λ_{погл.} 277,5 и 353,0 нм, λ_{возб.} 250 и 347 нм, λ_{исп.} 408 нм. Соединение V: λ_{погл.} 272,5 и 380,0 нм, λ_{возб.} 260, 284 и 380 нм, λ_{исп.} 491 нм. Квантовые выходы (получены относительно 0,1 М раствора хинина бисульфата в H₂SO₄)³: 1,6% (IV) и 38% (V).

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проекты 15-21-3-5, 15-21-3-6).

¹ Филякова Т.И. и др. А.с. СССР № 666176. Б.И., 1979, № 21.

² Филякова Т.И. и др. ЖОрХ, 2014, 50 (6), 870-873.

³ Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972.

СИНТЕЗ И ТУБЕРКУЛОСТАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 2-ЦИКЛОАЛКИЛИМИНО- 1,3-БЕНЗОТИАЗИН-4-ОНОВ

Э. В. Носова^a, А. Д. Потеева^a, Г. Н. Липунова^b, В. Н. Чарушин^{a,b}

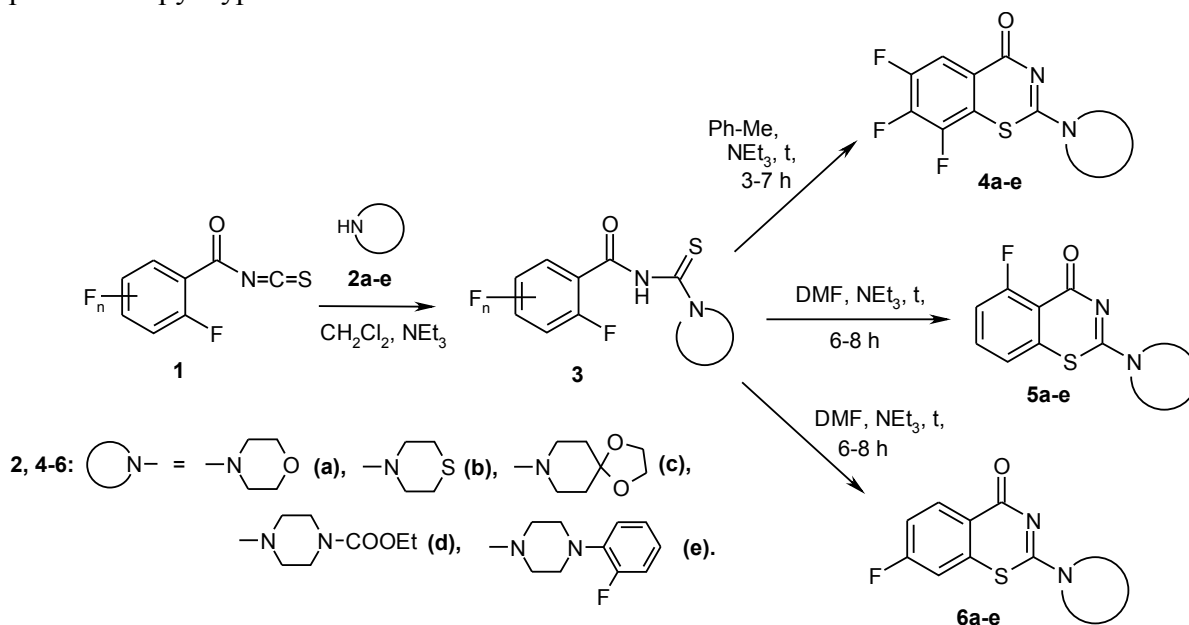
^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

^bИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620219, Россия

E-mail: emily74@rambler.ru

6-Трифторметил-8-нитро-1,3-бензотиазин-4-он, содержащий в положении 2 остаток 1,4-диокса-8-азаспиро[4.5]дец-8-ила (VTZ038), был недавно признан перспективным противотуберкулезным агентом, ингибитором декапренилфосфорил-бета-D-рибозы-2'-эпимеразы – фермента, отвечающего за построение арабинана клеточной стенки микобактерий¹. Высокой противотуберкулезной активностью обладают также 2-(4-карбонилпиперазино)-6-трифторметил-8-нитро-1,3-бензотиазин-4-оны².

Синтез 2-циклоалкилимино-1,3-бензотиазин-4-онов **4-6** с различной степенью фторирования бензольного кольца был осуществлен внутримолекулярной циклизацией фторсодержащих N-(циклоалкилимин-1-карботиоил)бензамидов **3**, полученных взаимодействием ди- и тетрафторбензоилизотиоцианатов **1** с циклоалкилиминами **2**. Строение бензотиазинов **4-6** подтверждено данными ¹H-, ¹⁹F ЯМР-, масс-спектров и рентгеноструктурного анализа.



Проанализирована взаимосвязь строения соединений **4-6** и активности в отношении *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-13-00077) и Госзадания Минобрнауки РФ (проект № 2458).

¹Villemagne B. et al. *Eur. J. Med. Chem.*, 2012, **51**, 1-16.

²Zuo W.Q. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2015, **25**, 137-1376.

P-05

C(21)-ФТОРИРОВАННЫЕ ТЕВИНОЛЫ И ОРВИНОЛЫ

И. В. Сандуленко, С. К. Моисеев, В. Н. Калинин

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

Органические соединения, содержащие фтор, занимают значительное место среди применяемых в современной медицине лекарственных средств¹. Замещение атомов водорода на фтор в структуре физиологически активного соединения изменяет его свойства за счет повышения липофильности и влияния на метаболизм².

Тевинолы **1a** и орвинолы **1b**, часто называемые также *соединениями Бентли*, относятся к основным типам лигандов опиоидных рецепторов³. Многие из них применяются в медицине и ветеринарии в качестве анальгетиков и антагонистов опиатов. Фторсодержащие производные соединений **1** потенциально могут являться лигандами опиоидных рецепторов и представляют интерес для изучения связи структура–активность в ряду тевинолов/орвинолов.

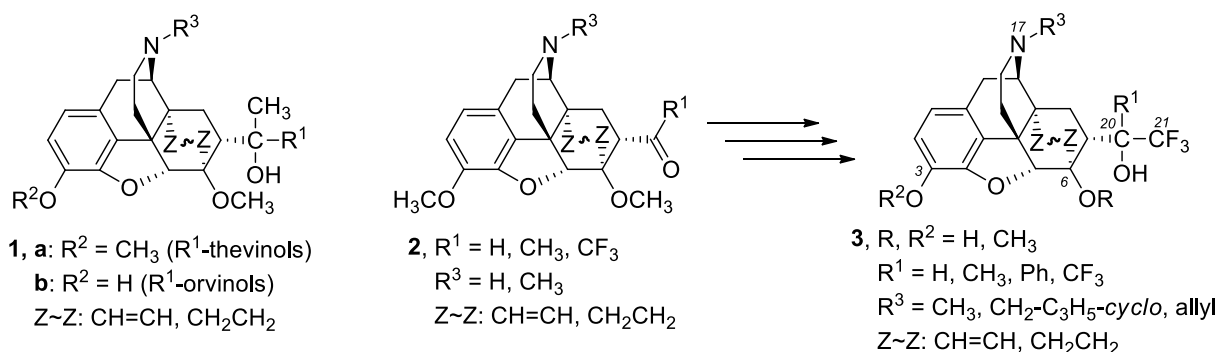


Рис. 1. Соединения Бентли (**1a,b**) и способ получения их C(21)-фторированных производных

Нами разработан общий метод получения C(21)-фторированных соединений **3**, структурно родственных спиртам **1**, либо из C(20)-карбонильных производных **2** (R¹ = H, CH₃) путем введения трифторметильной группы с помощью реагента Рупперта–Пракаша с последующей модификацией заместителей при N(17) и/или O-деметилирования CH₃O-групп в положениях C(3) и C(6), либо исходя из фторированного кетона **2** (R³ = CH₃, R¹ = CF₃). Его реакции с металлоорганическими реагентами напрямую ведут к получению спиртов **3** (R³ = CH₃) с возможностью последующего изменения заместителя при N(17) и O-деметилирования.

Ряд C(21)-фторированных соединений **3** действительно проявляют свойства опиоидных лигандов.

¹Purser S. et al. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 320 – 330.

²Stabel A. et al. Langmuir 1995, 11, 1427 – 1430.

³Husbands S. M. In: Research and Development of Opioid-Related Ligands. Washington, DC: American Chemical Society, pp. 127-144 (ACS Symposium Series; 1131).

P-07

REACTIONS OF PERFLUOROALKYL IODIDES WITH α, ω -DIAMINOALKANES IN THE PRESENCE OR ABSENCE OF ELEMENTARY SULFUR

K. Hegedüs^a, M. Berta^a, A. Dancsó^b J. Rábai^a

^aDepartment of Organic Chemistry, Eötvös Loránd University,
Pázmány Péter sétány 1-A, Budapest, H-1117, Hungary

^bEGIS Pharmaceuticals Plc., Keresztúri út 30-38, Budapest, H-1106, Hungary
E-mail: hkristofvagvok@gmail.com

Perfluoroalkyl halides could be converted into the corresponding 1*H*-perfluoroalkanes easily by several methods. The most widely used method is the base-catalyzed reduction of the iodides¹ or the reduction with elemental zinc in methanol².

We found that perfluoroalkyl-iodides ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$, $n = 3, 5, 7, 9$) react with α, ω -diaminoalkanes ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, $n = 2, 3, 4$) at room temperature in the absence of any catalyst to afford the corresponding 1*H*-perfluoroalkanes in good yields. This reaction proceeds under mild conditions with a 100 % conversion of perfluoroalkyl-iodides. The 1*H*-perfluoroalkane type products were easily isolated in a 70 - 80% yield using co-distillation with pyridine which gives a two-liquid phase system in the receiver, the lower one is the fluorosulfur product (Fig. 1.).

However, a different reaction pathway was observed if a solution of elemental sulfur in ethylene diamine (or its homologue) was prepared first and then mixed with perfluoroalkyl iodides. Here, instead of formation of appropriate 1*H*-perfluoroalkanes the complete degradation of the $\sim\text{CF}_2\text{I}$ termini occurred yielding perfluoroalkylated amidine type heterocycles (Fig. 1.).

This multistep reaction involves the initial formation of *N*-(amino-alkyl)-perfluoroalkane-thioamides, some of them could be isolated and well characterized, which at somewhat increased temperature and longer reaction time are losing hydrogen-sulfide and forming the appropriate heterocycles. Under optimized reaction conditions some thioamides were obtained in 97 % isolated yield, while the corresponding nitrogen heterocycles in good to excellent yields using different α, ω -diaminoalkanes and perfluoroalkyl-iodides with elementary sulfur (Fig. 1.).

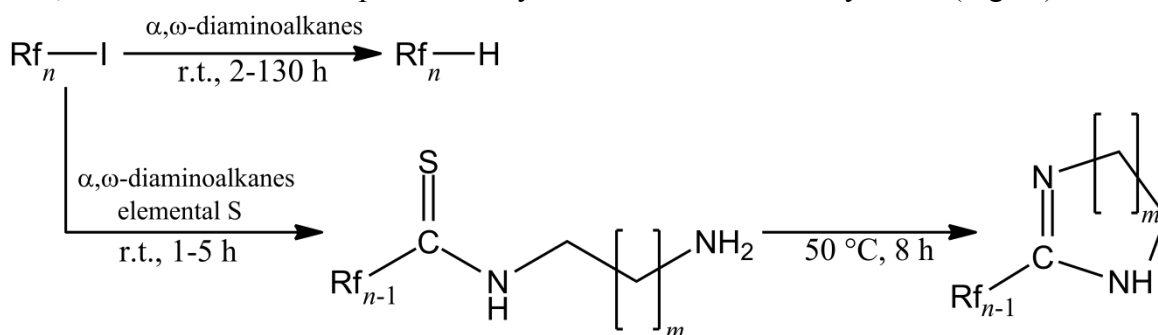


Fig. 1. Novel and Effective Functionalizations of Commercially Available Perfluoroalkyl Iodides.

The research was supported financially by NKFIH (OTKA NN 117633).

¹J.L. Howell et al. *J. Fluor. Chem.* 1995, **72**, 61-68.

²T. Hudlicky et al. *J. Fluor. Chem.* 1992, **59**, 9-14.

IMPROVED SYNTHESSES OF FLUOROUS AZIDES AND AMINES

M. Berta^a, A. Dancsó^b, J. Rábai^a

^aDepartment of Organic Chemistry, Eötvös Loránd University,
Pázmány Péter sétány 1-A, Budapest, H-1117, Hungary

^bEGIS Pharmaceuticals Plc., Keresztúri út 30-38, Budapest, H-1106, Hungary
E-mail: berta_mate@hotmail.com

The introduction of R_{fn}-groups (R_{fn} = C_nF_{2n+1}) into organic molecules is a simple way to prepare fluorophilic compounds. Fluorous azides and amines are important building blocks for the synthesis of fluororous molecules¹. Their synthesis usually involves several steps starting from perfluoroalkyl alcohols, halides or sulfonates. The fluororous phase affinity of these compounds mostly controlled by the length of the fluororous chain (*n* in R_{fn}); however the reactivity of these molecules depends on the number of methylene spacers between the highly electron withdrawing perfluoroalkyl substituent and the functional group.

The synthesis of fluororous azides [R_{fn}(CH₂)_mN₃, (*n* = 4, 6, 8, 10; *m* = 1 - 4)] was accomplished in good yield from the appropriate perfluoroalkyl-alkyl halide or sulfonate (Fig. 1). It is worthy to note that these azides were isolated by steam distillation on multigram scale (0.5 – 100 g). No explosion or thermal decomposition was observed during their isolation and purification by distillation at 16 mm Hg.

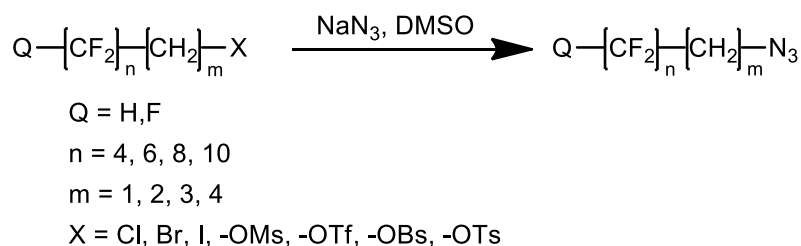


Fig. 1. Synthesis of fluororous azides

Hydrogenation and deuteration of the azides provided the appropriate fluororous amines (R-NH₂, R-ND₂) in quantitative yield (Fig. 2.). These reactions were optimized in a flow reactor system (H-Cube by ThalesNano). We attempted to find the optimal conditions (99+% conversion by highest flowrate) by varying the catalyst (Pd/C, Pd(OH)₂, Pt/C, Rh/C, Ru/C, Ti, Raney-Ni), and the reaction conditions (pressure, temperature, flowrate and concentration of the reactant).

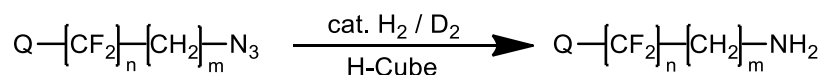


Fig. 2. Reduction of fluororous azides

The research was supported financially by NKFIH (OTKA NN 117633).

¹ I.T. Horváth (Eds.), Handbook of Fluorous Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

P-09

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-, АЛЛИЛ- И ГАЛОГЕНБЕНЗОЛОВ

Е. В. Губанов^{ab}, В. Э. Бойко^{ab}, С. М. Игумнов^{ab}

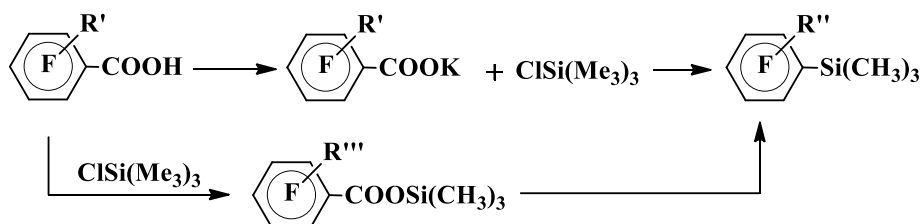
^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 28, Москва, В-334, 119991, Россия

^bЗАО НПО "ПуМ Инвест", ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия
E-mail: boykii@mail.ru

Полифторсодержащие ароматические производные карбоновых кислот находят широкое применение в органическом синтезе в качестве исходных соединений для введения полифторированных ароматических фрагментов в различные молекулы.

Соединения, содержащие пентафторфенильный фрагмент, применяются в фармацевтике, агрохимии, медицинской химии, в электронотранспортных устройствах, светоиспускающих диодах, полиграфии, жидкокристаллических дисплеях, фторных двухфазных лигандах а также при создании различных функциональных материалов.

Был разработан способ получения полифторарилсиланов путем декарбоксилирования соответствующих кислот.



при $R' = \text{H}$; $R'' = \text{H}$; $R''' = \text{H}$

при $R' = \text{COOH}$; $R'' = \text{Si(CH}_3\text{)}_3$; $R''' = \text{COOSi(CH}_3\text{)}_3$

Разработан способ получения различных полифторарилгалогенидов.

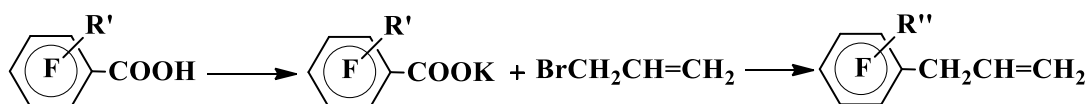


Hal = Cl, Br, I

R = Cl, CCl₃, Br, I, BrCCl₂CCl₂, C₂Cl₅

при $R' = \text{H}$; $R'' = \text{H}$ при $R' = \text{COOH}$; $R'' = \text{Cl, Br, I}$

Данный подход был также применен для получения аллилбензолов.



при $R' = \text{H}$; $R'' = \text{H}$

при $R' = \text{COOH}$; $R'' = \text{CH}_2\text{CH=CH}_2$

СИНТЕЗ 2-(ПОЛИФТОРАРЕНСУЛЬФОНИЛ)ЭТАНОЛОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНОВ

Р. А. Бредихин^a, П. А. Иванкина^{a,b}, А. М. Максимов^a, В. Е. Платонов^a

^aНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирск, 630090, Россия

^bНовосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Целевые 2-(полифтораренсульфонил)этанолаы являются предшественниками для получения (этиленсульфонил)полифтораренов – мономеров и строительных блоков, однако, сведения о об их свойствах весьма ограничены. По этим причинам нами был осуществлен их синтез на основе базовых полифторароматических соединений. Один из подходов заключался в действии на перфторарены **1a,b** гидросульфида калия с образованием перфторарентиолов **2a,b**. Тиолы затем алкилировали 2-хлорэтанолаом, а полученные сульфиды **3a,b** окисляли с высоким выходом в сульфоны **4a,b** действием избытка пероксида водорода в уксусной кислоте.

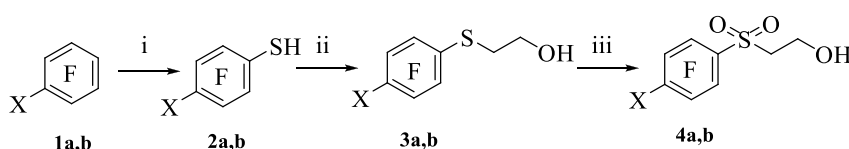


Схема 1. i. KSH, HOCH₂CH₂OH – DMF, 40°C; ii. ClCH₂CH₂OH, K₂CO₃, DMF, 20-25°C;
iii. H₂O₂ (30%), HOAc, 20-25°C;

Другой способ получения 2-(полифторарилсульфанил)этанолаов был основан на реакции перфтораренов **1a,b** с 2-меркаптоэтанолаом, однако данный процесс в некоторых случаях осложнялся вхождением двух или трёх сульфанилэтанольных групп с образованием соединений **5** или **7**. Пероксид водорода также оказался эффективен для окисления сульфидов **5** и **7** в сульфоны **6** и **8**.

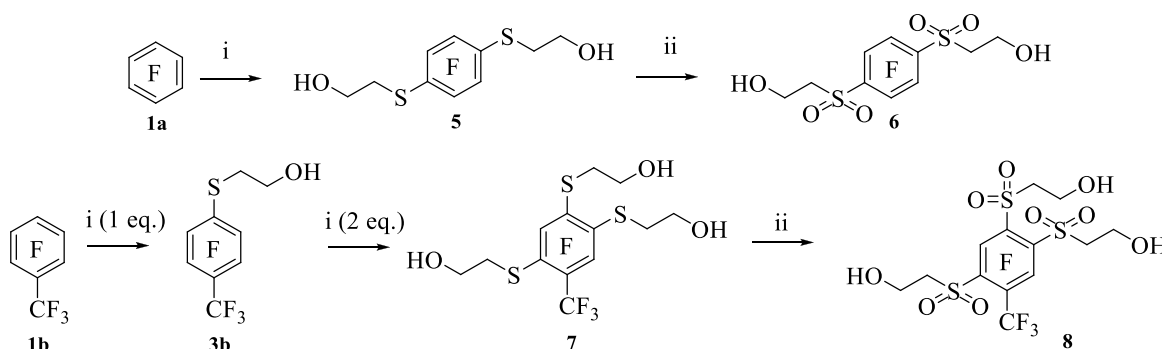


Схема 2. i. HSCH₂CH₂OH, K₂CO₃, ДМФА, 20-25°C, ii. H₂O₂ (30%), HOAc, 20-25°C

В докладе приведены примеры поведения других перфтораренов в подобных превращениях и рассмотрены вопросы ориентации нуклеофильного ароматического замещения фтора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08869a).

P-11

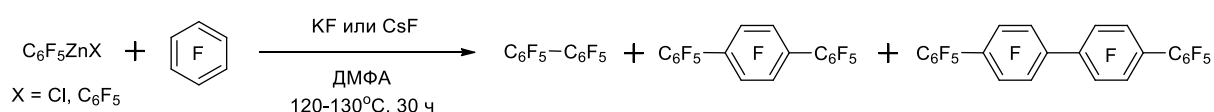
ВЛИЯНИЕ ФТОРИДОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ НА НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАРИЛЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С ПОЛИФТОРАРЕНАМИ

А. С. Виноградов, В. Е. Платонов

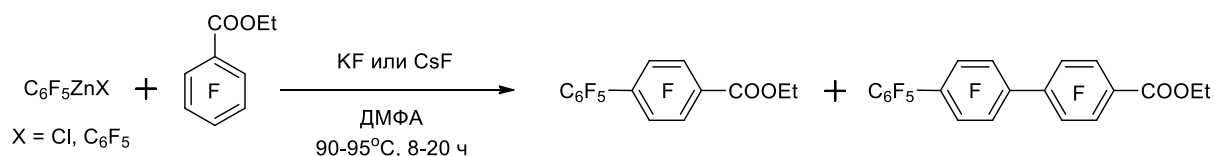
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Реакции полифторарилцинкорганических соединений с перфтораренами приводят к получению полифтордиариллов с выходами 20-79%¹. Низкие выходы полифтордиариллов в ряде реакций могут быть результатом низкой нуклеофильности полифторарилцинкорганических соединений. В этой связи с целью увеличения нуклеофильности полифторарилцинкорганических соединений в реакциях с перфтораренами нами начато использование фторидов калия и цезия.

При нагревании C_6F_5ZnX ($X = Cl, C_6F_5$) с гексафторбензолом при 120-130°C в течение 30 ч реакция практически не протекает. Отмечено образование ~ 1% декафтордифенила. Показано, что добавление KF или CsF к смеси реагентов и проведение реакций в этих условиях приводит к получению декафтордифенила, перфтор-*n*-терфенила, перфтор-*n,n'*-кватерфенила.



Подобные результаты получены в реакциях C_6F_5ZnX ($X = Cl, C_6F_5$) с этилпентафторбензоатом. В отсутствие KF или CsF реакция практически не протекает, тогда как в присутствии KF или CsF образуются полифторированные производные дифенила и *n*-терфенила, содержащие этилкарбоксилатную группу.



В работе найдено также влияние KF и CsF на другие реакции полифторарилцинкорганических соединений с полифтораренами. Рассматривается возможная схема влияния этих солей на усиление нуклеофильности полифторарилцинкорганических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08869а).

¹ Виноградов А.С. и др. *ЖОрХ*. 2015, **51**(10), 1419-1425.

СИНТЕЗ ЙОДПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРИЛЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И I₂

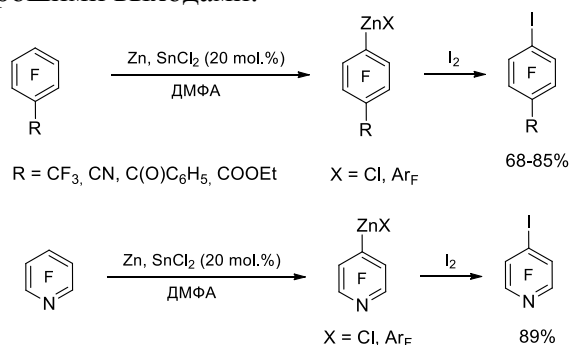
А. С. Виноградов, В. Е. Платонов

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

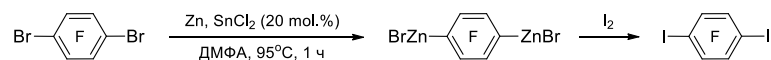
Йодполифторарены представляют интерес для получения жидких кристаллов¹ и в качестве реагентов для реакций кросс-сочетания с использованием палладиевых катализаторов (например, реакции Соногаширы, Хийямы, Стилла).

Нами для синтеза йодполифтораренов были использованы полифторарилцинкорганические соединения. Ранее полифторарилцинкорганические соединения были получены из перфтораренов и цинка в ДМФА в присутствии каталитических количеств SnCl₂².

Показано, что полифторарилцинкорганические соединения с йодом образуют йодполифторарены с хорошими выходами.



Взаимодействие 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрафторбензола с цинком в ДМФА в присутствии каталитических количеств SnCl₂ приводит к образованию *n*-тетрафторфенилендицинкбромида. Обработка раствора данного цинкорганического реагента йодом даёт 3,6-дийод-1,2,4,5-тетрафторбензол.



Перфтордиарилы были впервые использованы для получения из них цинкорганических соединений. Взаимодействием последних с йодом были синтезированы йодпроизводные полифтордиариллов.

Этим путём были также получены другие йодполифторарены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08869а).

¹ Bruce D.W. *et al. Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 9511–9524.

² Виноградов А.С. и др. *ЖОрХ.* 2008, **44**(1), 101–107.

P-13

НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТАНА С ПЕРФТОРПРОПИЛЕНОМ

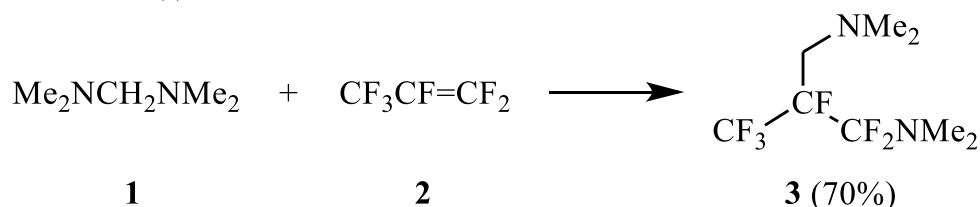
А. В. Синько^{ab}, А. А. Тютюнов^{ab}, С. М. Игумнов^{ab}

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

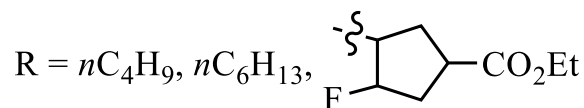
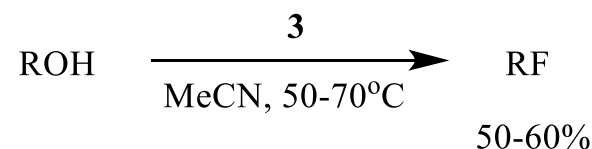
^bНаучно-производственное объединение "Пил-Инвест",
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия

E-mail: sinkoav@gmail.com

Известно, что взаимодействие бис(диметиламино)метана (**1**) с различными электрофильными реагентами, такими как кислоты, хлорангидриды и т.д., приводит к образованию солей иминия, которые широко используются в реакциях электрофильного замещения в качестве синтетического эквивалента формильного катиона^{1,2}. Нами найдено, что в реакции с высокоэлектрофильным перфторпропиленом (**2**) бис(диметиламино)метан выступает в роли нуклеофила, образуя аддукт **3** с препаративным выходом:



Аддукт **3** имеет высокую термическую стабильность, проявляет аналогичную реактивам Яровенко и Ишикавы реакционную способность и может использоваться в качестве фторирующего агента по отношению к O-нуклеофилам:



¹H. Bohme et al., *Chem.Ber.*, **1958**, 91, 340-345.

²H. Bohme et al., *Chem.Ber.*, **1970**, 103, 104-111.

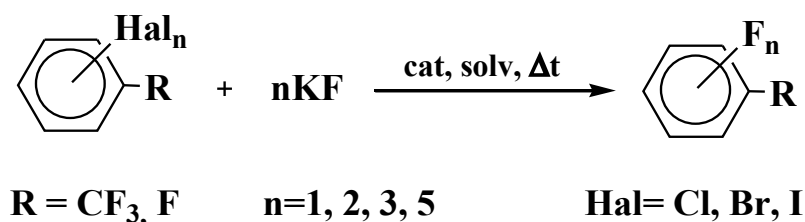
ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ГАЛОГЕНА НА ФТОР В СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ

А. Е. Смолев^b, В. Э. Бойко^{ab}, С. М. Игумнов^{ab}

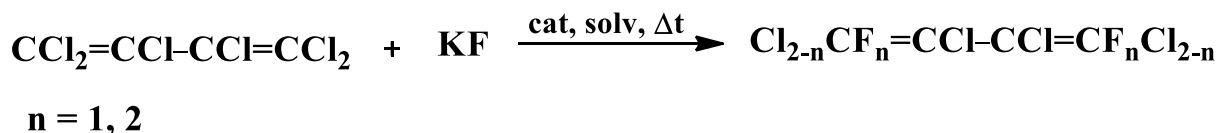
^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия

^b Научно-производственное объединение "ТулИнвест", ул. Вавилова, д. 28,
Москва, 119991, Россия
E-mail: boykii@mail.ru

Разработан способ получения фторсодержащих соединений ароматического ряда из галогензамещенных бензолов в присутствии фтористого калия при катализе тетраалкилгуанидиний фторидом в полярных апротонных растворителях.



Данный подход к синтезу фторированных ароматических соединений был применен также для ненасыщенных соединений алифатического ряда.



P-15

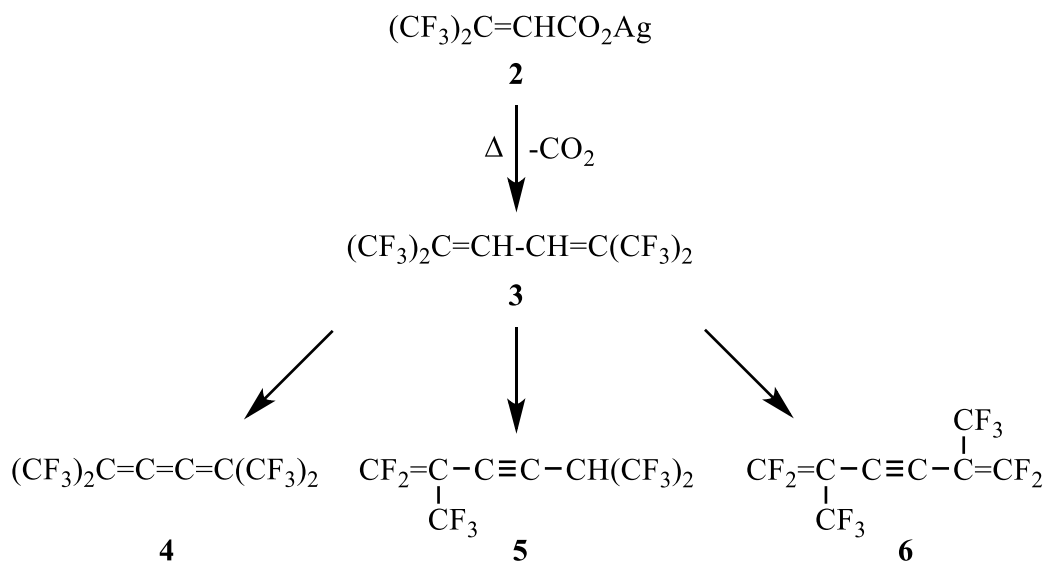
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 2-ГИДРОПЕРФТОР-3- МЕТИЛБУТЕНОАТА СЕРЕБРА

М. Г. Медведев^а, В. Ф. Черстков^а, Н. Д. Каграманов^а,
А. А. Тютюнов^а, С. Р. Стерлин^а

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

Ранее показано, что при термическом разложении серебряных солей α,β -ненасыщенных кислот общей формулы $R_FCF=CFCO_2Ag$ ($R_F = i-C_3F_7$; $t-C_4F_9$) (1) образуются соответствующие перфтор- α -диены с выходами 80-85%¹.

В настоящей работе установлено, что, в отличие от карбоксилатов 1, термолиз 2-гидроперфтор-3-метилбутеноата серебра (2) приводит к образованию сложной смеси соединений, в которой, помимо ожидаемого 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,5-бис(трифторметил)-2,4-гексадиена (3)^{2,3}, присутствуют продукты дальнейших превращений 3 – тетракис(трифторметил)бутатриен (4)^{4,5}, 1-перфторпропен-2-ил-2-гексафторизопропилацетилен (5) и 1,2-бис(перфторпропен-2-ил)ацетилен (6).



Обсуждается механизм реакции.

¹ Cherstkov V.F. et al. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1989**, 38, 1219.

² Haas A. et al. *Liebigs Ann. Chem.*, **1995**, 2027.

³ Forshow T.P. et al. *J. Chem. Soc.*, **1971**, 2404.

⁴ Mokren P.A. et al. *Synthesis*, **1994**, 969.

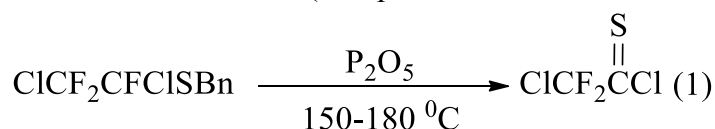
⁵ Warrenner R.N. et al. *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2639.

СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ СО СПИРОФРАГМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИФТОР-2-ХЛОРТИОАЦИЛХЛОРИДА

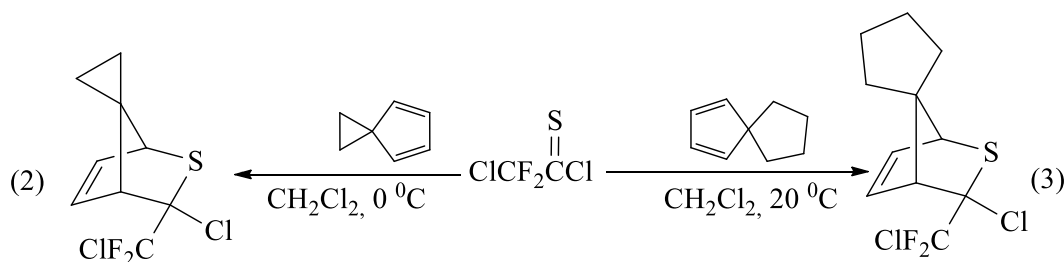
Е. А. Соловьев, А. А. Цветков, А. В. Дьячков, А. Ю. Матюхин

*Военная академия радиационной, химической и биологической защиты
им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко,
ул. Горького, д. 16, Кострома, 156015, Россия
E-mail: yezik84@mail.ru*

Ранее было описано получение соответствующих тиоацилфторидов из бензил-1,1,2,2-тетрафторэтилсульфида и 2-бром-1,1,2,2-тетрафторбензилсульфида при кислотном расщеплении фосфорным ангидридом. Аналогично из бензил-2-хлор-1,1,2-трифторэтилсульфида нами был получен 2,2-дифтор-2-хлортиоацилхлорид (1) с выходом 90%. Реакция осуществляется при нагревании смеси реагентов при 150-180°C. Образующиеся при этой температуре пары продукта конденсируются в обычном водяном холодильнике, собираются в охлаждаемый льдом приемник и могут быть использованы в дальнейшем без дополнительной очистки (содержание основного вещества - не менее 95%).



Полученный продукт использовали для изучения реакций [4+2]-циклоприсоединения со спироциклическими диенами: спиро[2.4]гептадиеном-4,6 и спиро[4.4]нонадиеном-1,3. Обе реакции протекают стереоспецифично с образованием эндо-изомеров соответствующих 3-(дифторхлорметил)-3-хлор-2-тиаспиро(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-7,1'-циклоалканов) (2, 3) с выходом продуктов около 90%. Стереоспецифичность реакций обусловлена исключительно пространственными факторами, а именно: экранирующим влиянием циклопропильного и циклопентильного фрагментов, затрудняющим экзо-ориентацию объемной CF₂Cl-группы в большей степени, чем в реакции этого же тиоацилхлорида с циклопентадиеном. Обращает на себя внимание значительное различие в реакционной способности двух спироциклических диенов. Так, циклоприсоединение спиро[2.4]гептадиена-4,6 осуществляется полностью при 0°C, в то время как реакция со спиро[4.4]нонадиеном-1,3 идет только при температуре 20°C.



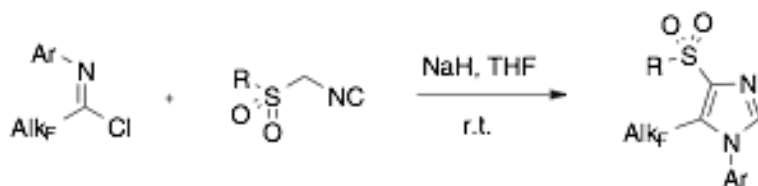
P-17

СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛОВ

С. В. Наумов, Е. В. Сухоносова, Г. И. Остапенко, А. С. Бунев

Тольяттинский государственный университет,
ул. Белорусская, д. 14, Тольятти, 445020, Россия
E-mail: a.s.bunev@gmail.com

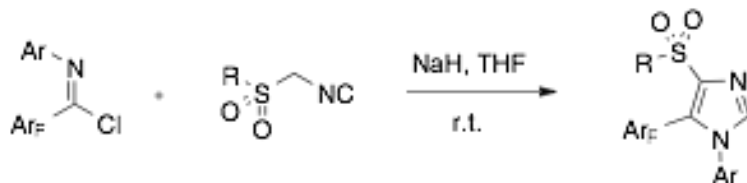
Предложен простой синтетический протокол получения низкомолекулярных 1,4,5-тризамещенных имидазолов, содержащих в своем составе фторарильные и фторалкильные группы.



Alk_F = CF₃, CF₃CF₂CF₂

Ar = 2-MePh, 3-MePh, 4-MePh, 2,4-MePh, 4-MeOPh, 4-FPh, 4-ClPh, 4-BrPh, 2-ClPh, 4-NO₂Ph, 4-CF₃Ph

R = Me, CF₃, 4-MePh, 4-CF₃Ph



Ar_F = 2-FPh, 3-FPh, 4-FPh, 2-Cl-4,5-FPh, 4-Cl-2,5-FPh

Ar = 2-MePh, 3-MePh, 4-MePh, 2,4-MePh, 4-MeOPh, 4-FPh, 4-ClPh, 4-BrPh, 2-ClPh, 4-NO₂Ph, 4-CF₃Ph

R = Me, CF₃, 4-MePh, 4-CF₃Ph

Полученные соединения представляют интерес как новые представители замещенных имидазолов, на базе которых возможен поиск физиологически активных веществ.

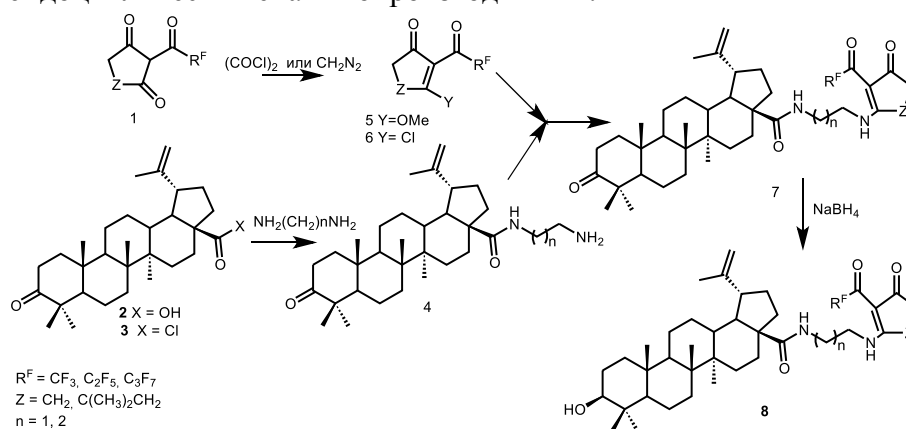
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00349/16) и частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (з/з № 426).

СИНТЕЗ ГИБРИДОВ ЛУПАНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ С 2-ПЕРФТОРАЦИЛЦИКЛОАЛКАН-1,3-ДИОНАМИ С ПОЛИМЕТИЛЕНДИАМИННЫМ ЛИНКЕРОМ

Т. С. Хлебникова, Ю. А. Пивень, В. Г. Исакова, Ф. А. Лахвич

*Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
ул. Акад. Купревича, д. 5/2, Минск, 220100, Республика Беларусь
E-mail: khlebnicova@iboch.bas-net.by*

Гибридизация биоактивного природного и неприродных соединений представляет один из наиболее многообещающих подходов для дизайна новых биологически активных структур, поскольку биологическая активность ряда новых гибридов (называемых также конъюгатами) часто превышает активность и селективность действия исходных веществ¹. В последние годы значительно возрос интерес к природным тритерпеноидам лупановой группы и их производным из-за высокой цитотоксичности бетулиновой кислоты по отношению к ряду линий опухолевых клеток. Для введения фармакофорных фрагментов 2-перфторацилциклоалкан-1,3-дионов **1**^{2,3} в структуру гибридов тритерпеноидов ряда лупана нами разработан подход с использованием полиметиленаминаминого линкера. Подход основан на способности енольных производных 2-перфторацилциклоалкан-1,3-дионов реагировать с N-нуклеофилами по механизму винилового замещения с образованием эндоциклических енаминопроизводных^{3,4}.



Путем обработки бетулоновой кислоты **2** избытком $(\text{COCl})_2$ синтезирован хлорангидрид **3**, который вводили в реакцию с полиметиленаминами в присутствии Et_3N в хлороформе, получая моноамиды **4**. Взаимодействие 3-метокси-2-перфторацил-2-циклогексен-1-онов **5**⁵ с эквимолярным количеством амида **4**, а 2-перфторацил-3-хлор-2-циклопентен-1-онов **6**³ с двойным избытком амида **4** в хлороформе приводило к гибридам бетулоновой кислоты **7**. Гибриды бетулиновой кислоты **8** получали восстановлением соединений **7** под действием NaBH_4 в изопропанол.

Работа проводилась в рамках совместных исследований НАН Беларуси и СО РАН (грант X15CO-001).

¹ Tsogoeva S.B. *Mini-Rev. Med. Chem.* 2010, **10** (9), 773-793.

² Khlebnicova T.S. *et al. J. Fluorine Chem.* 2006, **127** (12), 1564-1569.

³ Хлебникова Т.С. *и др. ЖОрХ.* 2012, **48** (10), 1283-1288.

⁴ Хлебникова Т.С. *и др. ЖОрХ.* 2009, **45** (7), 1007-1015.

⁵ Хлебникова Т.С. *и др. ЖОрХ.* 2009, **45** (4), 534-537.

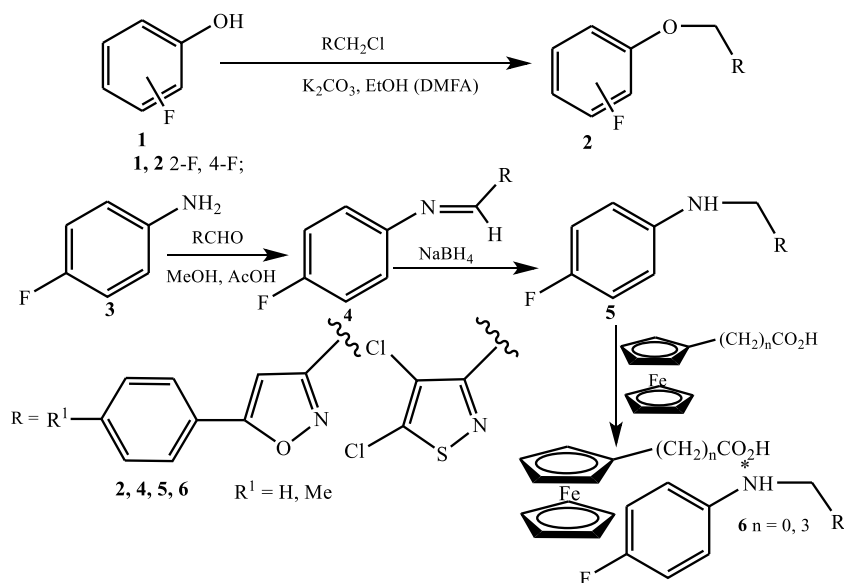
P-19

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2-АЗОЛОВ

**Е. А. Семенова^а, Е. А. Дикусар^а, С. К. Петкевич^а, А. В. Клецков^а,
Н. А. Жуковская^а, Т. Д. Зверева^а, В. И. Поткин^а, Г. Г. Левковская^б,
И. Б. Розенцвейг^б, А. Я. Никитин^с**

^аИнститут физико-органической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, д.13, Минск, 220072, Беларусь, ^бИркутский институт химии им. А.Е.Фаворского
СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия,
^сИркутский научно-исследовательский противочумный институт Роспотребнадзора,
ул. Трилиссера, д.78, Иркутск, 664047, Россия
E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Доля фторсодержащих пестицидов в общем объеме химических средств защиты растений постоянно растет, что связано с высокой эффективностью их действия. Введение фторсодержащих заместителей в состав заведомо фармакофорных гетероциклических соединений обычно приводит к усилению их биологической активности. В этой связи представляет интерес синтез фторзамещенных производных 1,2-азолов ряда изотиазола и изоксазола **2**, **4**, **5**, поскольку эти соединения 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 к ним насекомых-вредителей.



Ранее мы установили, что анид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и ее 4-фторфенилфениловый эфир при добавке 3-10% в несколько раз увеличивают действие пиретроидного инсектицида *циперметрина* в отношении личинок и имаго колорадского жука и блох. Новые фторсодержащие производные **2**, **4**, **5** перспективны для их исследования в смесях с инсектицидами пиретроидного и неоникотиноидного рядов в отношении насекомых-вредителей и переносчиков возбудителей особо опасных инфекций. Фторсодержащие амины **5** способны также образовывать соли с ферроценкарбоновыми кислотами **6**, биологическая активность которых еще выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № X15CO-006) и СО РАН (грант СО РАН № 4).

P-21

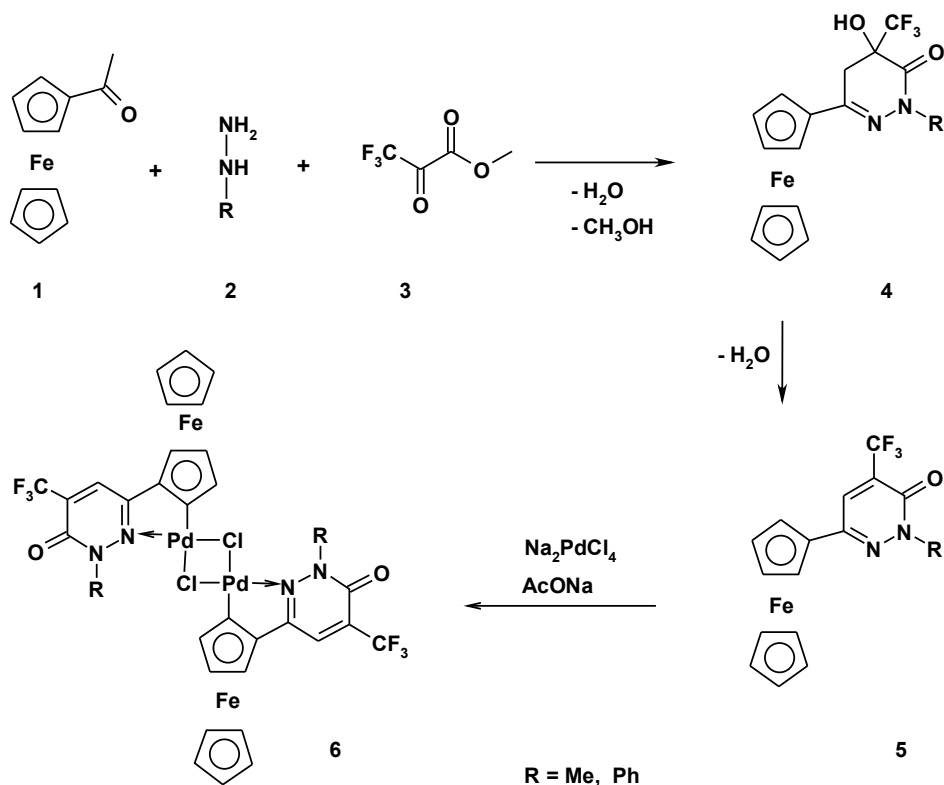
6-ФЕРРОЦЕНИЛ-4-ТРИФТОРМЕТИЛ-2*H*-ПИРИДАЗИН-3-ОНЫ — НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАНИЯ

В. И. Дяченко, А. С. Перегудов, С. М. Игумнов, В. И. Соколов

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

Циклопалладиевые производные ферроцена хорошо зарекомендовали себя как эффективные катализаторы во многих реакциях органической химии (реакции Хека, Сузуки и др.). В этой связи поиск методов синтеза новых лигандов для циклопалладирования крайне важен. Для решения поставленной задачи мы прибегли к обнаруженной недавно нами трехкомпонентной реакции, в результате которой образуются 6-замещенные 4-трифторметил-2-фенил-2*H*-пиридазин-3-оны¹, перенеся ее на металлоценовые соединения.

Действительно, кипячение ацетилферроцена, монозамещенного гидразина и метилтрифторпирувата в толуоле в присутствии $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ приводит к образованию



с высоким выходом 2-замещенных 6-ферроценил-4-гидрокси-4-трифторметил-4,5-дигидро-2*H*-пиридазин-3-онов **4**, которые затем количественно дегидратируются в целевые лиганды **5**. Для получения эффективных катализаторов **6** изучаются аспекты циклопалладирования 6-ферроценил-4-трифторметил-2*H*-пиридазин-3-онов **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00467).

ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е. Ю. Осипова^а, Е. Ф. Кудряшова^а, А. Н. Родионов^а, А. А. Сименел^{а,б}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, 119991, Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский пр-т, д. 2, Москва, 119049, Россия

E-mail: jdyotvet@yandex.ru

Фтор приобрёл существенную значимость в индустрии лекарственных препаратов. Трифторметильная группа – одна из самых популярных фторсодержащих фармакофорных групп^{1,2,3}. Три атома фтора влияют на соседние группы в молекуле, повышая, например, кислотность соседних её центров. Являясь наиболее липофильной среди всех известных групп, она обеспечивает транспорт молекулы к активному целевому участку в организме. Также известно, что электроно-акцепторные заместители повышают метаболизм потенциальных лекарственных препаратов⁴.

Ферроценмодификация гетероциклов позволяет получать соединения, обладающие разнообразной биологической активностью^{5,6}. Наличие трифторметильной группы в бензимидазоле позволяет легко его алкилировать гидроксиалкилферроценами в двухфазной водно-органической системе при катализе 48% борфтористоводородной кислотой (схема 1).

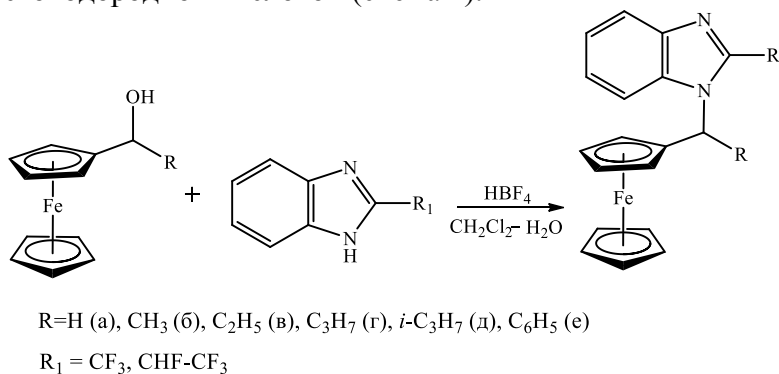


Схема 1

Строение продуктов ферроценилалкилирования подтверждено методами масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии, данными элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60163 мол_а_дк).

¹ Mueller K. *et al. Science (Washington, DC, U.S.)*, 2007, **317**, 1881–1886.

² Purser S. *et al. Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 320–330.

³ Hagmann W.K. *et al. J. Med. Chem.*, 2008, **51**, 4359–4369.

⁴ Zhu W. *et al. J. Fluor. Chem.*, 2014, **167**, 37–54.

⁵ Снегур Л.В. и др. *Изв Акад. Наук. Сер. хим.*, 2014, **63** (1), 26-36.

⁶ Снегур Л.В. и др. *Изв Акад. Наук. Сер. хим.*, 2010, **59** (12), 2113-2124.

P-23

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ И ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ВЯЗКОСТИ

С. А. Лермонтова^a, И. С. Григорьев^b, И. В. Балалаева^a, Л. Г. Клапшина^b

^a Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, д. 23, Нижний Новгород, 603950, Россия

^b Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тropicина, д. 49, Нижний Новгород, 603950, Россия

E-mail: lermontovasa@rambler.ru

Получены новые флуоресцентные порфиразиновые макроциклы **I** и **II** (Рис.1) с уникальными фотофизическими свойствами, позволяющими в перспективе реализовать новый подход к фотодинамической терапии онкологических заболеваний (ФДТ), когда возможно сочетание сенсбилизации этим красителем фотодинамического воздействия на опухоль с мониторингом ФДТ в режиме реального времени по скорости возрастания внутриклеточной вязкости в процессе гибели раковых клеток¹. Проведенные нами исследования показали аномально сильную зависимость флуоресцентных параметров **I** (квантового выхода и времени жизни флуоресценции) от вязкости окружающей среды. Поскольку такая зависимость может быть описана простыми математическими уравнениями², мониторинг внутриклеточной вязкости может быть осуществлен измерением флуоресцентных параметров флуоресценции порфиразина в клетке в любой момент времени.

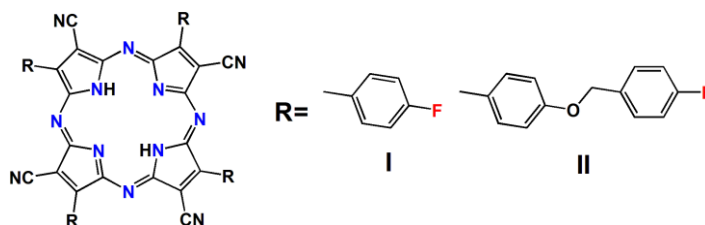


Рис. 1. **I** - Тетра(4-фторфенил)тетрацианопорфиразин;
II - тетра(4-фторбензилоксифенил)тетрацианопорфиразин

Следует отметить, что недостатком красителя **I** является низкий квантовый выход красной флуоресценции в низковязкой среде, что понижает эффективность ФДТ. В настоящей работе осуществлена модификация структуры порфиразинового красителя за счет варьирования арильных заместителей в периферийном обрамлении макроцикла (порфиразин **II**). Введение *para*-фтор бензилокси заместителей в бензольные кольца, обрамляющие макроцикл, привело к многократному возрастанию квантового выхода флуоресценции, а также уменьшению (приблизительно на порядок) минимальной концентрации красителя вызывающего гибель раковых клеток под действием облучения. При этом по вязкостной чувствительности параметров флуоресценции порфиразин **II** не уступает порфиразину **I**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-02-05468-а и 16-34-60117 мол_а_дк).

¹M. A. Izquierdo, A. Vysniauskas, S. A. Lermontova, I. S. Grigoryev, N. Y. Shilyagina, I. V. Balalaeva, L. G. Klapshina and M. K. Kuimova, *J. Mater. Chem. B.*, **2015**, 3, 1089-1096.

²T. Forster and G. Hoffmann, *Z. Phys.Chem.- Frankfurt*, **1971**, 75, 63;
I. I. Ivanov *et al. J. Chem. Thermodyn.*, **2004**, 36(1), 199-202.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА МЕЧЕННЫХ ФТОРОМ-18 ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТИАЗОЛА, РАДИОТРЕЙСЕРОВ ДЛЯ ПЭТ- ДИАГНОСТИКИ РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

**Д. Д. Ваулина^а, О. С. Федорова^а, В. В. Орловская^а, Ч. Л. Чен^б, Дж. И. Ли^б, Ф. С. Менг^б,
Р. Ш. Лиу^б, Х. Е. Вонг^б, Р. Н. Красикова^а**

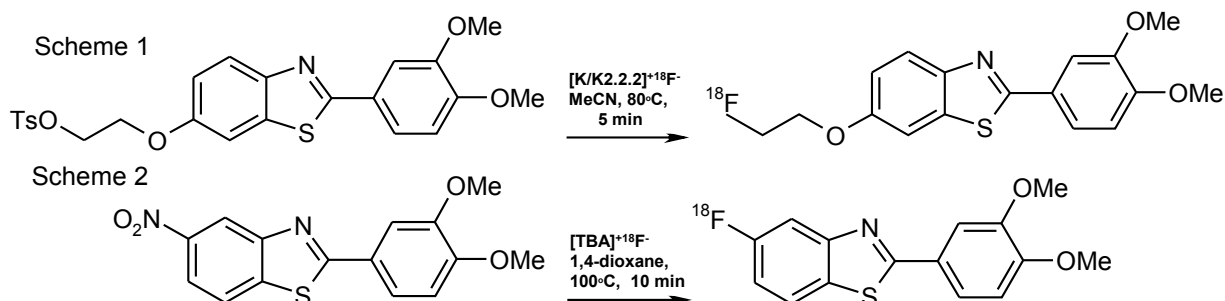
^аИнститут мозга человека им. Н.П. Бехтеревой РАН, 197376, Санкт-Петербург, Россия

^бDepartment of Biomedical Imaging and Radiological Sciences,

National Yang-Ming University Taipei, Taiwan

E-mail: vaulina@ihb.spb.ru

Разработка новых радиотрейсеров для позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) играет важную роль в развитии и применении метода в доклинических и клинических исследованиях. Соединения класса замещенных бензотиазолов являются эффективными ингибиторами арилгидрокарбоновых рецепторов, экспрессируемых опухолью молочной железы, из которых 2-(3,4-диметоксифенил)-5-фторбензотиазол (PMX 610) обладает высокой антипролиферативной активностью (GI50 < 0.1 нМ). В недавней работе нами впервые предложено использовать меченный фтором-18 (T_{1/2} 110 мин) фторэтилированный аналог PMX 610, 2-(3,4-диметоксифенил)-6-(2-[¹⁸F]фторэтокси)бензотиазол ([¹⁸F]FEDMBT)¹. Представляет интерес и получение «полного аналога», 2-(3,4-диметоксифенил)-5-([¹⁸F]фтор)бензотиазола ([¹⁸F]FDMBT), сложность синтеза которого связана с введением фтора-18 в неактивированное положение бензольного кольца. Для доклинических исследований новых радиотрейсеров необходим эффективный метод синтеза, удобный для автоматизации, предложенный в данной работе.



Синтез [¹⁸F]FEDMBT и [¹⁸F]FDMBT проводили путем нуклеофильного замещения уходящей группы в молекуле синтезированных предшественников [¹⁸F]фторидом в присутствии криптофикса 2.2.2 и соли тетрабутиламмония соответственно (см. схемы). Для очистки [¹⁸F]FEDMBT был разработан оригинальный метод твердофазной экстракции (ТФЭ) на одноразовых картриджах tC18 Plus (Waters). Радиотреисер был получен с радиохимическим выходом 60% (с поправкой на радиоактивный распад), радиохимической чистотой > 99% при времени синтеза 40 мин с использованием автоматизированного модуля TracerLab FX N Pro (GE HealthCare, USA). Выход радиофторирования в случае [¹⁸F]FDMBT достигал 30%, проводится работа по созданию метода очистки. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-54-52026/16.

¹Chen C.L. et al., *EJNMMI*, 2015, **42**, Suppl.1, S481.

P-25

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СЕВОФЛУРАНА

А. А. Дерябин, И. К. Бильдинов, П. В. Подсевалов

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

1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-фторметоксипропан (севофлуран, CAS 28523-86-6 RN) является эффективным и безопасным ингаляционным анестезирующим средством, благодаря его быстрому действию и выведению из организма он нашел широкое применение в медицинской практике.

В России не существует собственного производства 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фторметоксипропана, несмотря на существующие отечественные разработки способов его синтеза^{1,2}. Обладая значительным опытом получения фторсодержащих соединений галоидным обменом и производства особо чистых химических продуктов, наша компания применила его к синтезу 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фторметоксипропана. В результате был разработан и запатентован новый метод получения 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фторметоксипропана реакцией 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-хлорметоксипропана с безводным фторидом калия в присутствии фосфониевых или гуанидиниевых солей³. Получающийся продукт отгоняется из реакционной зоны по мере образования, синтез проходит в среде инертного разбавителя, не участвующего в реакции, но облегчающего массообмен и отгонку продукта в ходе процесса.

Описанный метод позволяет синтезировать продукт с выходом до 85% и чистотой до 98%. Изучены закономерности галоидного обмена и факторы, влияющие на выход и чистоту севофлурана-сырца. Проведена полная расшифровка примесей, содержащихся в 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фторметоксипропане, отработаны эффективные способы их удаления, позволяющие производить препарат чистотой 99,999+%. ЗАО «МЕДИСОРБ» провело доклинические исследования образцов полученного продукта и проводит в настоящий момент его клинические испытания. В результате выполненных НИОКР подготовлены исходные данные и осуществляется проектирование производства 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фторметоксипропана мощностью до 20 т/год на базе цеха галоидного обмена ООО «Пермская химическая компания».

¹ Игумнов С. М. и др. Патент РФ № 2368597.

² Бодягин М. Б. Заявка РФ на изобретение № 2005107467.

³ Дерябин А. А. и др. Патент РФ № 2479566.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИФТОРХЛОРБЕНЗОЛОВ

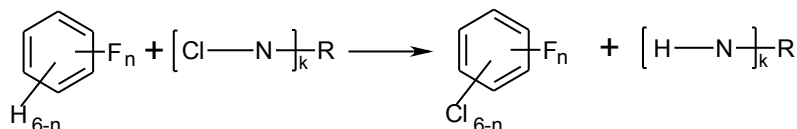
А. А. Дерябин, И. К. Бильдинов, П. В. Подсевалов, К. Н. Чугунов

ООО «Пермская химическая компания», ул. Воронежская, д. 56, 614034, Пермь, Россия

E-mail: A.Deryabin@permchemical.com

Гексафторбензол и его производные, такие как пентафторфенол, пентафторанилин и т.п., являются широко востребованными химическими продуктами, находящими применение в микроэлектронике, атомной промышленности, синтезе лекарственных препаратов и средств защиты растений, а также научных исследованиях. До настоящего времени в промышленном масштабе исходным сырьем для получения гексафторбензола являлся гексахлорбензол. Однако, согласно Стокгольмской конвенции по СОЗ, его производство запрещено. В связи с этим актуальными становятся методы получения пергалогенированных бензолов, содержащих в молекуле не менее одного атома фтора, общей формулы $C_6F_nCl_{6-n}$, где $n=1-5$. Эти соединения являются естественными предшественниками гексафторбензола и не входят в число запрещенных химикатов.

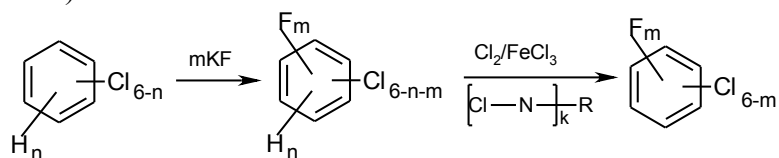
Нашей компанией были разработан и запатентован способ получения этих соединений¹. Он заключается в том, что в качестве исходных субстратов могут выступать фторированные бензолы, хлорированием которых N-хлорамидами в среде сильных кислот получают необходимые пергалогенированные бензолы:



где $n = 2-4$, $k = 1-3$,

$[\text{Cl}-\text{N}]_k\text{-R}$ – трихлоризоциануровая кислота, гексахлормеламин, N-хлорсулцинимид, N,N-дихлормочевина, 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоин.

Возможен и другой путь, при котором более дешевые хлорированные бензолы частично фтордехлорируют безводным фторидом калия в присутствии межфазного катализатора, а затем хлорируют N-хлорамидами в среде сильных кислот (при введении более трех атомов хлора проводится предварительное хлорирование газообразным хлором в присутствии железа):



где $n = 2-3$, $m = 2-3$, $k = 1-3$,

$[\text{Cl}-\text{N}]_k\text{-R}$ – трихлоризоциануровая кислота, гексахлормеламин, N-хлорсулцинимид, N,N-дихлормочевина, 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоин.

¹ Дерябин А. А. и др. Патент РФ №2577863.

P-27

СТРУКТУРНО НЕЖЕСТКИЕ МЕТИЛЕНПРОИЗВОДНЫЕ ТРИФТОРМЕТИЛФУЛЛЕРЕНА $C_5-C_{70}(CF_3)_8$

О. О. Семивражская, Н. М. Белов, А. А. Горюнков

*Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия
E-mail: semivrazhskaya@gmail.com*

Задачи совершенствования электронных устройств на органической основе порождают необходимость получения новых материалов с заданными физико-химическими характеристиками. Для этой цели перспективными объектами являются сложные производных фуллеренов, модификация которых одновалентными или мостиковыми аддендами позволяет оптимизировать электронное строение и достичь улучшенных морфологических характеристик в объемном гетеропереходе при сохранении высокой подвижности носителей заряда. Варьируя расположение аддендов и формируя на фуллереновом каркасе полисопряженные системы различной степени связанности, становится возможным управлять локализацией и энергией граничных молекулярных орбиталей. Интересную возможность такой настройки открывают дифторметиленфуллерены, что связано с их необычным молекулярным и электронным строением: присоединение CF_2 группы по двойной связи приводит к её диссоциации и вместо циклопропанового фрагмента образуется аннуленовый. Впервые это было продемонстрировано на примере $C_{60}(CF_2)$ в 2007 году¹. Позже, в 2013 году, на примере одного из двух изомеров $C_{70}(CF_2)$ было экспериментально зафиксировано контролируемое зарядовым состоянием молекулы обратимое превращение циклопропановой конфигурации в аннуленовую².

В настоящей работе впервые были синтезированы метиленпроизводные трифторметилфуллерена $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ в реакциях циклоприсоединения карбена $:CF_2$ и диазометана. Показано, что достигнутая высокая региоселективность присоединения по околоэкваториальной [5,6]-связи обусловлена её активацией терминальными группами CF_3 в $C_5-C_{70}(CF_3)_8$. Строение впервые полученных соединений $C_5-C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$, где $X = F$ и H , было установлено с помощью методов спектроскопии ЯМР и РСА, данные которых показывают, что в случае $C_5-C_{70}(CF_3)_8[CF_2]$ образуется [5,6]-открытый аддукт ($r_{C-C} = 2.09 \text{ \AA}$), а соединение $C_5-C_{70}(CF_3)_8[CH_2]$ является [5,6]-закрытым аддуктом ($r_{C-C} = 1.69 \text{ \AA}$) (рис. 1). Обнаруженные особенности в молекулярном и электронном строении интерпретированы с использованием данных квантово-химических расчетов.

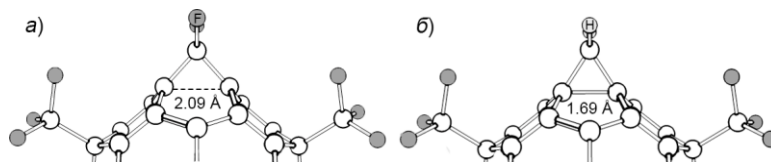


Рис. 1. Аннуленовая (а) и циклопропановая (б) конфигурации мостиковых фрагментов в $C_5-C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$, где $X = F$ и H соответственно

¹Pimeniva A.S. et al *Chem. Commun.* 2007, 4, 374-376.

²Samoylova N.A. et al *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 17969-17979.

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ВЫСШИХ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₇₀

М. П. Косая, А. В. Рыбальченко, Н. Б. Тамм

*Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова,
Ленинские горы д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия
E-mail: maria.cosaya@yandex.ru*

Благодаря композиционному и изомерному разнообразию, трифторметилфуллерены являются интересными объектами для исследования молекулярного и электронного строения. К настоящему времени уже изучены электрохимические свойства низших трифторметилфуллеренов C₇₀(CF₃)_n, n = 2–12, поскольку они достаточно легко могут быть выделены в индивидуальном виде¹. В настоящей работе изучено электрохимическое поведение ряда индивидуальных изомеров высших трифторметилфуллеренов C₇₀(CF₃)_n, n = 12–20.

Смесь высших трифторметилфуллеренов C₇₀(CF₃)_n, n = 12–20, была синтезирована по стандартной методике². В отличие от предыдущих работ^{3,4}, для выделения методом ВЭЖХ индивидуальных производных была предложена новая стратегия, включающая использование нескольких ВЭЖХ-колонок с различным составом неподвижной фазы. В результате удалось выделить в достаточных количествах индивидуальные изомеры C₇₀(CF₃)₁₂, C₇₀(CF₃)₁₄, C₇₀(CF₃)₁₆ (4 изомера), C₇₀(CF₃)₁₈ (5 изомеров) и C₇₀(CF₃)₂₀ (2 изомера). Строение трех новых соединений: двух изомеров C₇₀(CF₃)₁₈ и одного изомера C₇₀(CF₃)₁₆ – было установлено методом рентгеноструктурного анализа впервые. Кроме того, молекулярное строение ранее охарактеризованных изомеров: C₇₀(CF₃)₂₀³, двух изомеров C₇₀(CF₃)₁₈^{3,4}, C₇₀(CF₃)₁₂², C₇₀(CF₃)₁₄⁵, было подтверждено также методом РСА.

Особенности электрохимического поведения полученных соединений были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Установлено, что в большинстве случаев восстановление высших трифторметилфуллеренов протекает как электрохимически обратимый одноэлектронный процесс. Как и для низших трифторметилфуллеренов¹, первый потенциал восстановления, а следовательно, и сродство к электрону определяются в большей степени мотивом расположения групп CF₃, чем их количеством. На основании полученных электрохимических данных и данных электронной спектроскопии поглощения определены значения энергий граничных молекулярных орбиталей исследуемых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-07665).

¹ Popov A.A. et al. *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 107–121.

² Ignat'eva D.V. *Chem. Commun.* 2006, 1778–1780.

³ Ignat'eva D.V. *New J. Chem.* 2013, **37**, 299–302.

⁴ Ignat'eva D.V. *Chem. Commun.* 2006, 2463–2465.

⁵ Goryunkov A.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 2508–2512.

P-29

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКАЛОИДОВ ХЛОПЧАТНИКА С ВЫСОКОЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АЛКЕНАМИ

Д. В. Гусев^a, А. А. Кадыров^b, А. Л. Сиган^a, М. А. Барышникова^b,
Н. Г. Якунина^b, Н. Д. Чкаников^a

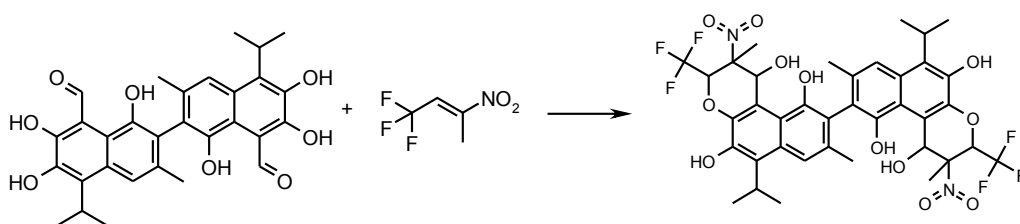
^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия

^bНаучно-исследовательский институт экспериментальной диагностики и терапии опухолей
Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина РАН,
Каширское шоссе, д. 23, Москва, 115478, Россия
E-mail: dgusev@ineos.ac.ru ; ma_ba@mail.ru

Одним из направлений современной органической химии является модификация природных соединений в целях придания им полезных свойств, используемых при создании фармацевтических и агрохимических препаратов.

Известно, что преобразование базовых природных структур введением полифторалкильных групп, например CF₃-группы в составе билдинг-блока, может привести к существенным изменениям в их свойствах. В качестве объекта исследований в нашей работе выбран алкалоид хлопчатника госсипол и его оптические изомеры, широко используемые в медицине для лечения ряда заболеваний вирусной природы.

Ранее при изучении подходов к синтезу трифторметилсодержащих производных салициловых альдегидов по реакции с 3,3,3-трифтор-1-нитропропеном были получены фторсодержащие нитрохромены¹. Использование этого подхода к (±)-госсиполу привело к соединению, содержащему в своей структуре фрагмент нитрохромена². В свою очередь, в результате реакции (±)-госсипола с 4,4,4-трифтор-2-нитробутеном-2 в присутствии основания Хюнига [(i-Pr)₂NEt] получен соответствующий гидрокситрифторметилнитрохроман:



Проведение модельных реакций в аналогичных условиях с участием широкого ряда салициловых альдегидов позволило существенно оптимизировать условия и упростить выделение конечных полифторированных синтонов с хорошими выходами.

Изучение цитотоксической активности синтезированных соединений на базе Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина РАН показало их высокую активность в биологических тестах и выраженную цитотоксичность в диапазоне концентраций, принятых для современных противоопухолевых лекарственных средств.

Полученные продукты охарактеризованы методами ¹H, ¹⁹F, ¹³C ЯМР- и масс-спектрометрии.

¹Korotaev V.Yu. *et al. Heteroatom Chemistry*, 2005, **16**, 492 – 496.

²Гусев Д.В., Кадыров А.А., Чкаников Н.Д. *et al. Евразийский патент* № 015364 (2011).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ 2-(2-ПИРИДИЛ)-4-ГИДРОКСИ-6-ТРИФТОРМЕТИЛНДОЛА

**Д. Р. Александян^а, М. Д. Дутов^б, С. В. Попков^с, С. А. Шевелёв^б,
В. Н. Кошелев^а, Г. Б. Шальнов^с**

^аРоссийский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Ленинский проспект, д. 65, 119991, Москва, Россия

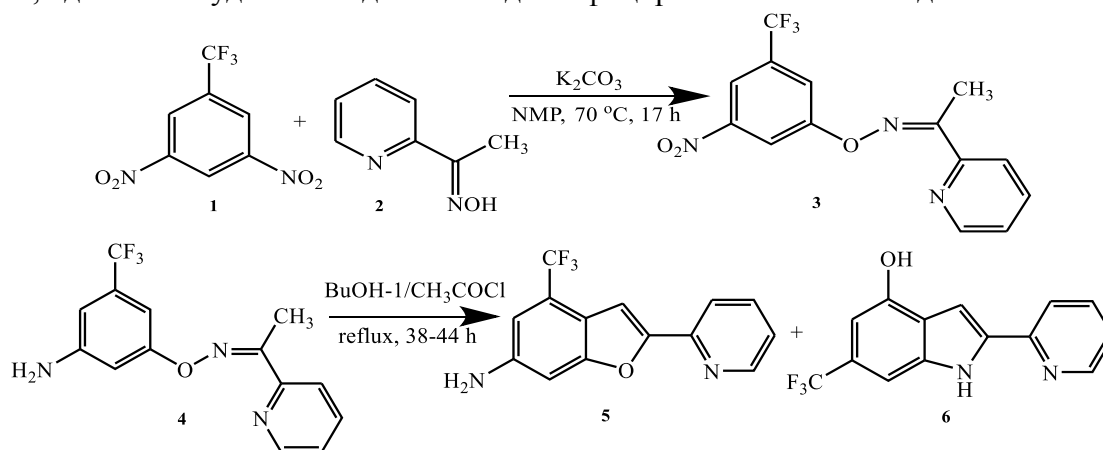
^бИнститут органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский проспект, д. 47, 119991, Москва, Россия

^сРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, д. 9, Москва, 125047, Россия

E-mail: david_alex92@mail.ru

Интерес к химии индолов обуславливается тем фактом, что эти конденсированные гетероциклические соединения составляют большое семейство веществ, обладающих разнообразной физиологической активностью.

Ранее нами был разработан метод получения соединений индольного ряда, содержащих гидроксигруппу, с различными арильными заместителями во втором положении на основе 1,3,5-тринитробензола и исследована их фунгицидная активность по отношению к фитопатогенным грибам и к грибам, условно патогенным человеку. Оказалось, что эти соединения обладают фунгицидной активностью, во многих случаях превышающей эталонный триадимефон. Повышение растворимости лекарственных средств часто улучшает их перспективы. Поэтому мы синтезировали гидроксииндол **6**, обладающий заведомо большей растворимостью, чем исследованные ранее аналоги на основе 1,3,5-тринитробензола. Синтез сопровождается побочными процессами на каждой стадии, однако нам удалось выделить и идентифицировать искомый индол **6**.



Его испытания на фунгицидную активность *in vitro* по общеизвестной методике по отношению к фитопатогенным грибам различных таксономических классов: *Sclerotinia sclerotiorum* (S.s.), *Fusarium oxysporum* (F.o.), *Fusarium moniliforme* (F.m.), *Bipolaris sorokiniana* (B.s.), *Rhizoctoniasolani* (R.s.) – показали, что он не уступает соответствующему нитропроизводному и в некоторых случаях превосходит эталонный триадимефон.

P-31

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ МЕДИ (I) В РАДИКАЛЬНОМ ПРИСОЕДИНЕНИИ ГАЛОТАНА К ОЛЕФИНАМ: ДОСТУПНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПУТЬ К ТРИФТОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫМ ЦИКЛОПРОПАНАМ

А. Р. Микаелян^a, А. Х. Назаретян^a, Н. Л. Асатрян^a,
А. М. Григорян^b

^aФакультет химических технологий и экологической инженерии,
Национальный политехнический университет Армении,
ул. Терьяна, д. 105, Ереван, 0009, Армения

^bКафедра медицинской химии, Ереванский государственный медицинский университет
им. Мхитара Гераци, ул. Корюна, д. 2, Ереван, 0025, Армения
E-mail: aramrm@seua.am

Циклопропан в качестве основного структурного элемента был обнаружен в самых разнообразных природных соединениях и в ряде физиологически активных веществ. Многие производные этого класса напряженных циклоалканов были созданы в целях изучения реакционной способности, а также механизмов воздействия ферментов и процессов ингибирования¹. Ранее нами была предложена двухступенчатый способ для получения широкого спектра производных малых карбоциклов из легкодоступных исходных материалов², в частности катализируемое Cu (I) радикальное присоединение с переносом атома (АТРА) галогенов к ненасыщенным субстратам и последующее восстановительное циклопропанирование образующихся 1,3-дигалогенидов с помощью металлов (Zn/Cu-пара).

Трифторметильная группа приобретает все большее значение для создания новых фторсодержащих лекарств-кандидатов. В этом аспекте разработка легкодоступного метода синтеза трифторметилированных циклопропанов является актуальной задачей³. Нами разработана доступная и высокоэффективная в реакциях АТРА новая каталитическая система: [CuBr /имид природной винной кислоты (восстановитель-вспомогательный хиральный реагент)/ДМСО (лиганд-соразтворитель)].

В этом докладе представлены новые возможности применения этой каталитической системы с использованием галотана для получения фторсодержащих производных циклопропана.

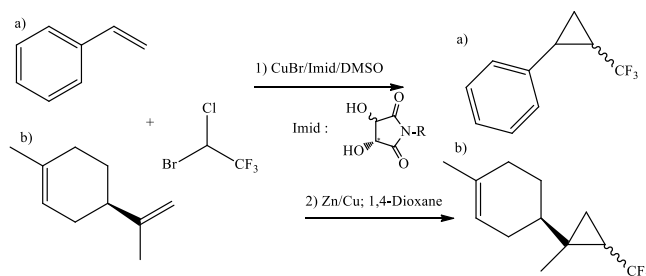


Рис. 1. Использование галотана в синтезе трифторметилированных циклопропанов: 1) АТРА, R = бензил или циклогексил; 2) восстановительное 1,3-циклопропанирование; а) стирол, общий выход 87% (ГЖХ); б) (R)-(+)-лимонен, общий выход 72% (ГЖХ)

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № SCS 15Ap_2e016.

¹ Wessjohann L.A. et al. *Chem. Rev.* 2003, **103**(4), 1625-1647.

² Mikaelyan A.R. *Russ. J. Org. Chem.* 2010, **46**(11), 1662-1666.

³ Risse J. et al. *Org. Lett.* 2012, **14**(12), 3060-3063

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ 1-ТРИФТОРМЕТИЛ-2-БРОМ- И -2,3-ДИБРОМАЛЛИЛОВЫХ СПИРТОВ В CF₃SO₃H

**А. Н. Казакова^a, Р. О. Яковенко^a, В. М. Музалевский^b, В. Г. Ненайденко^b,
А. В. Васильев^{a,c}**

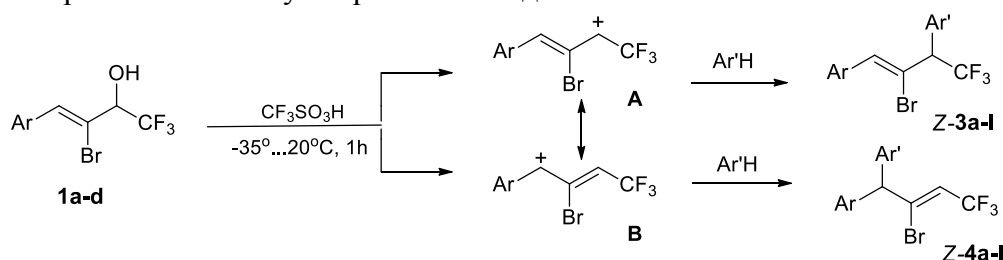
^aИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр., д. 26, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504, Россия

^bХимический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119899, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,
Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, 194021, Россия

E-mail: a-kazakova@inbox.ru

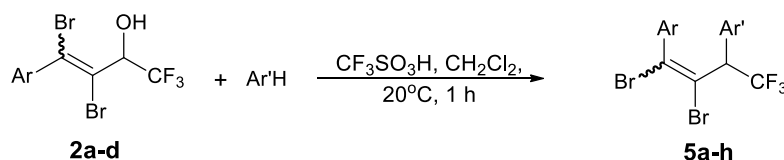
В данной работе изучены реакции моно- и дибромзамещенных CF₃-содержащих аллиловых спиртов **1**, **2** с аренами в суперкислоте Бренстеда CF₃SO₃H. В условиях реакции из монобромпроизводных **1a-d** образуются соответствующие аллильные катионы, распределение положительного заряда в которых можно представить двумя резонансными формами **A** и **B**. Обе структуры **A** и **B** вступают в реакцию с аренами и дают два региоизомера **3a-l** и **4a-l** с суммарными выходами 37-95%.



Ar = C₆H_nR, R = H (**1a**); R = 4-Me (**1b**); R = 4-Cl (**1c**), R = 3-MeO (**1d**).

Ar' = C₆H_nR', R = R' = H (**3a+4a**, 95%, 1:2.7); R = H, R' = 3,4-Me₂ (**3b+4b**, 74%, 1:1.3); R = H, R' = 2,5-Me₂ (**3c+4c**, 37%, 1:2.8); R = H, R' = 2,4,5-Me₃ (**3d+4d**, 73%, 1:1.9); R = H, R' = 4-Me (**3e+4e**, 76%, 1:4); R = H, R' = 3,4-MeO₂ (**3f+4f**, 66%, 1:3); R = 4-Me, R' = H (**3g+4g**, 48%, 1:5); R = 4-Me, R' = 3,4-Me₂ (**3h+4h**, 61%, 1:1.8); R = 4-Cl, R' = H (**3i+4i**, 81%, 1:1.6); R = 4-Cl, R' = 3,4-Me₂ (**3j+4j**, 82%, 1:1.5); R = 3-MeO, R' = H (**3k+4k**, 70%, 1.2:1); R = 3-MeO, R' = 3,4-Me₂ (**3l+4l**, 85%, 2.8:1).

Взаимодействие дибромзамещенных спиртов **2a-d** с аренами в CF₃SO₃H приводит к региоселективному образованию 2,4-диарил-3,4-дибром-1,1,1-трифторбут-3-енов **5a-h** с выходами 54-87%.



Ar = C₆H_nR, R = H (**2a**), R = 4-Me (**2b**), R = 4-Cl (**2c**), R = 4-Br (**2d**).

Ar = C₆H_nR, Ar' = C₆H_nR', R = H, R' = 3,4-Me₂ (**Z-5a**, 84%); R = H, R' = 2,4-Me₂ (**Z-5b**, 84%); R = H, R' = 2,5-Me₂ (**Z-5c**, 77%); R = H, R' = 2,4,5-Me₃ (**Z-5d**, 87%); R = 4-Me, R' = 3,4-Me₂ (**Z-5e**, 54%); R = 4-Cl, R' = H (**Z-, E-5f**, 58%, 1:1.5); R = 4-Cl, R' = 3,4-Me₂ (**Z-5g**, 70%); R = 4-Br, R' = H (**Z-, E-5h**, 72%, 1:1.8); R = 4-Br, R' = 3,4-Me₂ (**Z-5i**, 79%).

E- и *Z*-конфигурация алкенов **3-5** подтверждена с помощью спектроскопии ЯМР (NOESY H-H и H-F) и рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00504).

P-33

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 3-БРОМ- И 3,4-ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫХ 4-АРИЛ-1,1,1-ТРИФТОРБУТ-3-ЕН-2-ОНОВ В СУПЕРКИСЛОТАХ

**Р. О. Яковенко^a, А. Н. Казакова^a, В. М. Музалевский^b, В. А. Ненайденко^b,
А. В. Васильев^a**

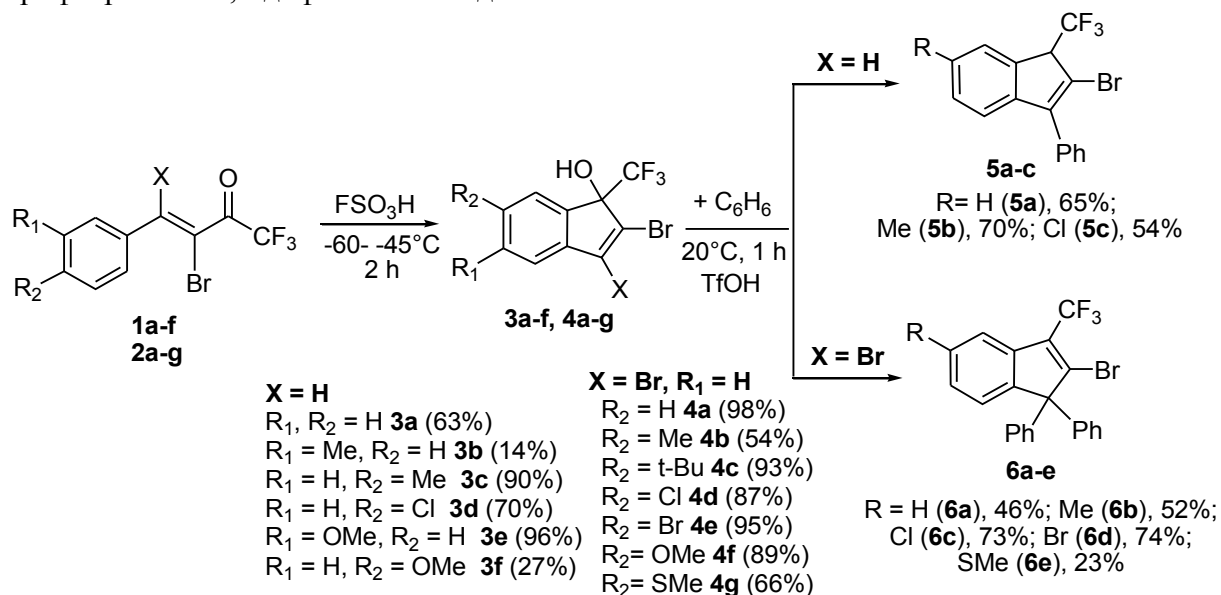
^a Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр., д. 26, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504, Россия

^b Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119899, Россия

E-mail: r.o.yakovenko@spbu.ru

Фторорганические соединения широко используются в химии, физике, биологии, медицине, материаловедении, нанотехнологии, что обусловлено уникальным набором характеристик атома фтора, а именно его сильным электроноакцепторным действием, химической инертностью и липофильностью. Введение группы CF₃ в молекулы органических веществ существенно повышает их метаболическую активность и биодоступность.

В данной работе исследовалось поведение в суперкислотах 3-бром- и 3,4-дибром-4-арил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-онов с различными заместителями в арильном кольце. Было обнаружено, что моно- и дибромзамещенные CF₃-содержащие еноны **1a-f** и **2a-g** при низкой температуре в FSO₃H подвергаются циклизации, давая 2-бром-1-трифторметил-1*H*-инден-1-олы **3a-f** и 2,3-дибром-1-трифторметил-1*H*-инден-1-олы **4a-g**. Бромзамещенные инденолы **3a,c,e** способны реагировать с бензолом в присутствии CF₃SO₃H, образуя 2-бром-1-трифторметил-3-фенил-1*H*-индены **5a-c**. Дибромзамещенные инденолы **4a,b,d,e,g** в таких же условиях вступают в реакцию с двумя молекулами бензола, образуя 2-бром-3-трифторметил-1,1-дифенил-1*H*-индены **6a-e**.



Структура полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F, а также данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00504).

СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ 1,3-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МАННИХА

Н. Н. Гибадуллина^a, Д. Р. Латыпова^{a,b}, Ю. В. Вахитова^c

^aУфимский институт химии РАН, пр-т Октября, д. 71, Уфа, 450054, Россия

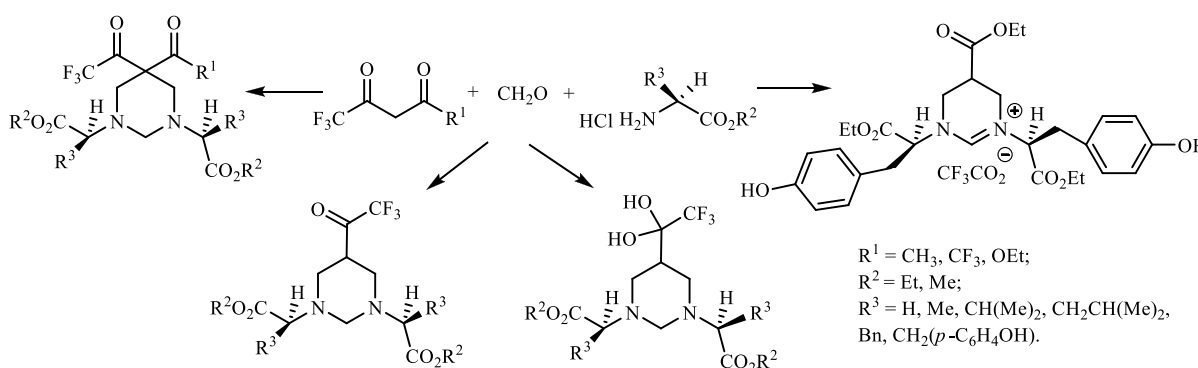
^bУфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса, д. 12, Уфа, 450008, Россия

^cИнститут биохимии и генетики УНЦ РАН, пр-т Октября, д. 71, Уфа, 450054, Россия

E-mail: hetcom@anrb.ru

Производные гексагидропиримидина представляют собой биологически активные соединения, проявляющие широкий спектр фармакологических свойств: цитотоксических, антибактериальных, противовирусных, противосудорожных и антиаритмических. Введение фтора в структуру молекулы часто приводит к увеличению липофильности, метаболической стабильности и значительному повышению биологической активности соединения. Основными методами синтеза фторсодержащих гетероциклических соединений являются прямое введение фторорганических заместителей в гетероцикл и построение цикла с использованием в качестве исходных компонентов фторированных соединений.

В работе представлен одnoreакторный (“one-pot”) метод получения фторсодержащих гексагидропиримидинов, основанный на взаимодействии 1,3-дикарбонильных соединений (этил 4,4,4-трифторацетат, 1,1,1-трифтор-2,4-пентандион, 1,1,1,5,5,5-гексафторацетиллацетон) с формальдегидом и гидрохлоридами эфиров природных *L*-аминокислот по типу реакции Манниха. Проведение реакции в присутствии $\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ацетатном буфере (pH 4) при мольном соотношении СН-кислота : формальдегид : амин : $\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 1 : 15 : 2 : 2$ приводит к новым фторсодержащим 1,3-замещенным гексагидропиримидинам с выходами 30-70%. При использовании гидрохлорида этилового эфира *L*-тирозина наблюдается необычное направление взаимодействия, приводящее к образованию трифторацетатной соли 5-(этоксикарбонил)-1,3-бис[2-этокси-1-(4-гидроксibenзил)-2-оксоэтил]-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния.



Проведен первичный скрининг цитотоксической активности синтезированных 1,3-замещенных гексагидропиримидинов *in vitro* на клеточных линиях HEK293, Hep G2, Jurkat, который показал перспективность дальнейшего изучения данных соединений в качестве противоопухолевых средств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00022).

P-35

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ПОЛИФТОРАЛКОКСИПРОП-1-ЕНОВ С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

С. В. Вершилов^а, Л. М. Попова^б, И. Ю. Бутко^б

^аФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. акад. С. В. Лебедева», ул. Гапсальская д. 1, Санкт-Петербург, 198035, Россия

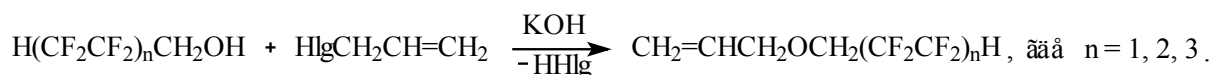
^бВысшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского технологического
университета промышленных технологий и дизайна,
ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, 198095, Россия

E-mail: lorapopova@mail.ru

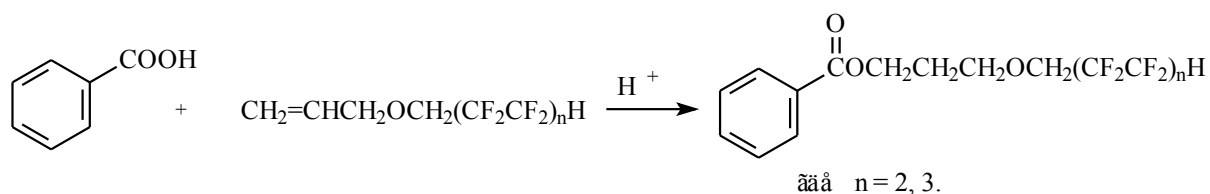
Синтез новых полифторсодержащих соединений открывает перспективы для создания на их основе уникальных материалов. Специфические характеристики фторорганических соединений позволяют использовать их в широком ряде областей, таких как атомная, химическая, оборонная, авиакосмическая, легкая промышленность, электроника, электротехника, энергетика, медицина.

Настоящая работа посвящена изучению основных закономерностей взаимодействия бензойной кислоты (БК) с аллиловыми эфирами спиртов-теломеров (n=1, 2, 3) в условиях кислотного катализа.

Аллиловые эфиры получали взаимодействием полифторалкиловых спиртов (спиртов-теломеров с n = 1, 2, 3) с аллилгалогенидами (Hlg = Br и Cl) в присутствии водной щелочи. Были синтезированы 3-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)проп-1-ен, 3-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)проп-1-ен и 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгексокси)проп-1-ен.



Изучено взаимодействие БК с синтезированными аллиловыми эфирами спиртов-теломеров при эквимольном соотношении реагентов и нагревании (от 100 до 160°C) без растворителя в присутствии каталитических количеств конц. H₂SO₄ в течение 3 и 10 ч.



Реакцией алкилирования бензойной кислоты (полифторалкокси)аллиловыми эфирами получены соответствующие (полифторалкокси)пропилбензоаты. В случае использования в качестве алкилирующего агента 3-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)проп-1-ена (т. кип. 110-112°C) в условиях проведения реакции образования продукта не наблюдалось.

Состав и структура синтезированных соединений подтверждены данными УФ-, ИК-, ¹H и ¹⁹F ЯМР-спектроскопии.

ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ ОКТАФТОРИНДАН-5-ТИОЛОВ С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

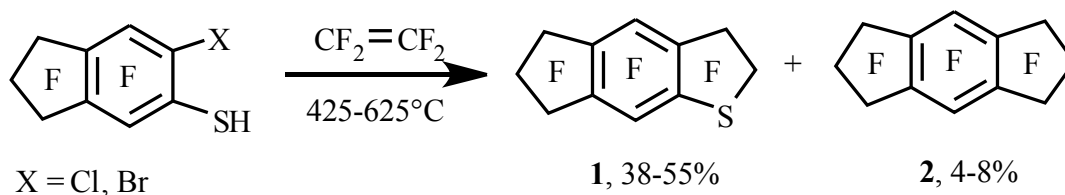
П. В. Никульшин, А. М. Максимов, В. Е. Платонов, Ю. В. Гатилов

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

Полифторарены, содержащие бензотиофеновый остов, являются малоисследованными соединениями. Описаны синтез и некоторые реакции полифтордигидробензо[*b*]тиофенов¹. На основании литературных данных можно было ожидать образования соединения, содержащего полифторбензотиофеновый остов, при термическом взаимодействии 6-замещенных октафториндан-5-тиолов с тетрафторэтиленом (ТФЭ).

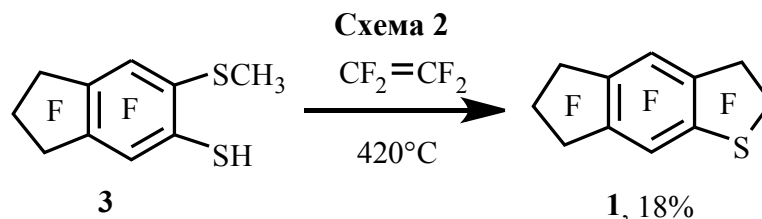
Действительно, мы показали, что при сопирилизе 6-бром- и 6-хлороктафториндан-5-тиолов с ТФЭ при 425-625°C в проточной системе в качестве основного продукта реакции получается додекафтор-2Н,3Н,5Н,6Н,7Н-индено[5,6-*b*]тиофен (**1**), наряду с тетрадекафтор-1,2,3,5,6,7-гексагидро-*s*-индаценом (**2**) (схема 1). 6-Бромпроизводное в реакции с ТФЭ при 625°C дает соединение **1** и **2** с выходом 55 и 8% соответственно.

Схема 1



Из бис(6-бром-5-перфторинданил)дисульфида при 420°C также образуются соединения **1** (33%) и **2** (3%).

При сопирилизе 6-тиометоксиоктафториндан-5-тиола (**3**) с ТФЭ при 420°C реакционная смесь практически не содержала соединение **2**, что позволило выделить арен **1** в индивидуальном виде и подтвердить его строение данными элементного анализа, величиной молекулярной массы, спектром ЯМР ¹⁹F и рентгеноструктурным анализом (схема 2).



Рассматриваются пути протекания реакций, включающих промежуточное образование радикальных σ-комплексов.

¹Platonov V.E. et al. *J. Fluorine Chem.* 1995, **75**(1), 41-49.

P-37

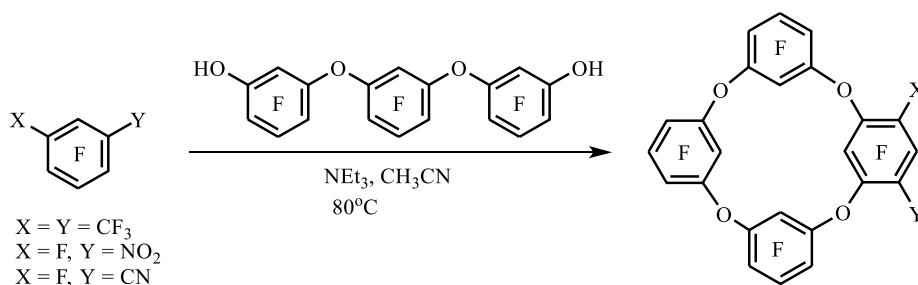
СИНТЕЗ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ОКСАКАЛИКСАРЕНОВ – МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В. Н. Ковтонюк, Ю. В. Гатилев

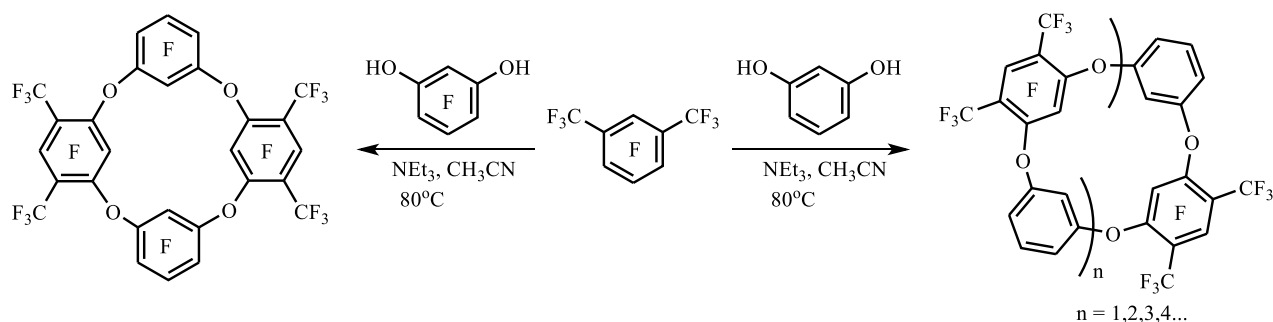
*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр-т Акад. Лаврентьева, д. 9, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: kovtonuk@nioch.nsc.ru*

Оксакаликсарены являются одним из новых классов макроциклических молекул, используемых в супрамолекулярной химии для разработки различных молекулярных рецепторов. Одним из факторов, способствующих образованию специфических комплексов типа «гость – хозяин», является наличие высокоакцепторных ароматических (гетероароматических) циклов. Нами предложено использовать полифторароматические соединения в качестве базовых компонентов для синтеза оксакаликсаренов. Фрагментный «3+1» подход с использованием полифторароматических соединений и бисфенола, содержащего три фрагмента тетрафторрезорцина, дает с хорошим выходом перфторированные тетраоксакаликс[4]арены.

В одностадийном подходе взаимодействие перфтор-*m*-ксилола с тетрафторрезорцином



приводит к образованию с хорошим выходом тетраоксакаликс[4]арена, а с резорцином – циклоолигомерной смеси оксакаликсаренов с различным числом ароматических ядер.



Строение полифторированных оксакаликсаренов установлено на основании спектральных данных, а также данных РСА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-08869, за что авторы выражают глубокую благодарность фонду.

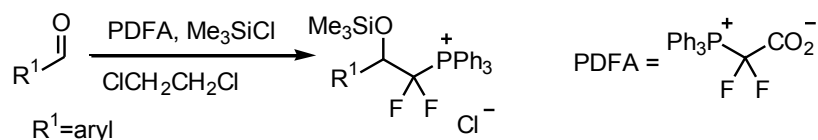
РЕАКЦИИ ДИФТОРФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ СВЕТОМ

Л. И. Панферова^а, А. В. Цымбал^б, В. В. Левин^а, М. И. Стручкова^а, А. Д. Дильман^а

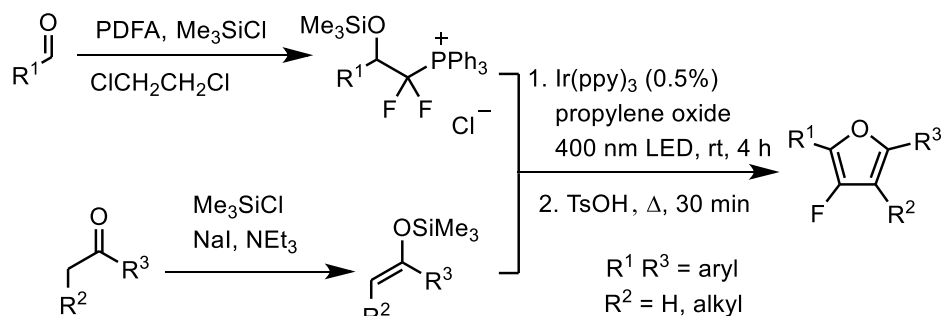
^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, д. 47, Москва, 119991, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия
E-mail: panferova92@inbox.ru

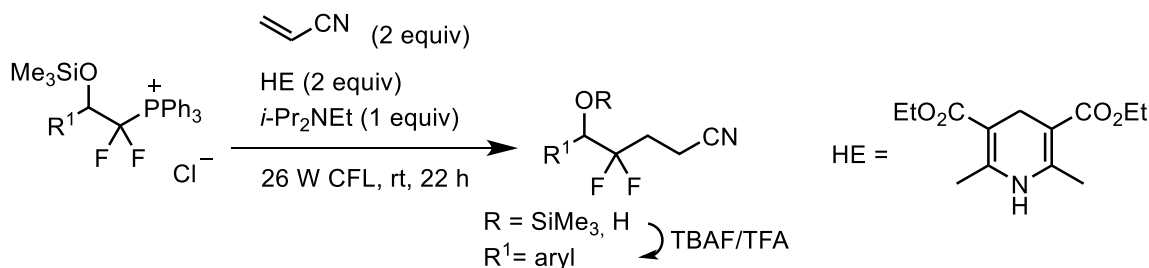
Ранее в нашей лаборатории была показана возможность образования дифторфосфониевых солей из альдегидов и фосфобетаина PDFA¹.



В данной работе мы продемонстрировали взаимодействие образующихся дифторфосфониевых солей с силиленолями с получением фторфуранов в две стадии, которые все проводятся в одной колбе (“one pot”). Последняя стадия осуществлена под действием ультрафиолетового света, в присутствии фотокатализатора.



Также нами было продемонстрировано взаимодействие дифторфосфониевых солей с алкенами с помощью эфира Ганча (HE) и видимого света.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00034).

P-39

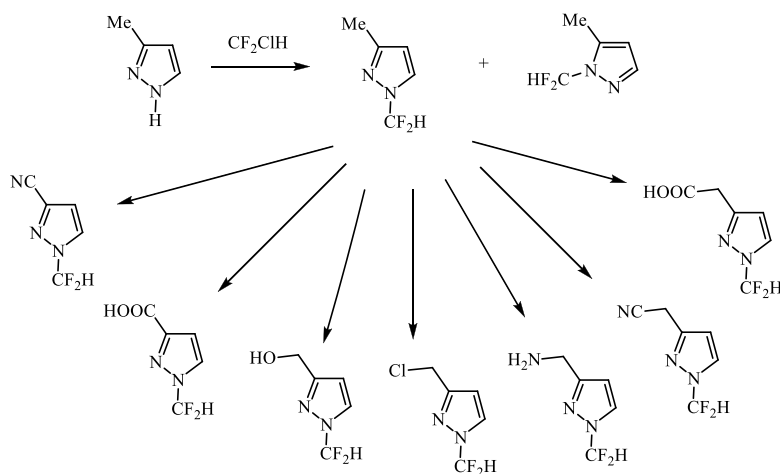
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ *N*-(ДИФТОРМЕТИЛ)ПИРАЗОЛЫ

Т. Я. Дутова, Б. И. Уграк

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, д. 47, Москва, 119991, Россия
E-mail: ugrak@zelinsky.com*

Современная методология конструирования новых биологически активных соединений базируется на использовании низкомолекулярных функционализированных «строительных блоков», являющихся фармакофорами. Введение в такие блоки фторалкильных групп значительно модифицирует их свойства, придавая целевым молекулам новый комплекс свойств.

В продолжение наших исследований фторированных производных пиразола нами разработан простой метод *N*-дифторметилирования 3-метилпиразола и отработана эффективная методика разделения двух изомерных продуктов. Функционализация метильной группы 3- и 5-замещенных индивидуальных пиразолов (на схеме представлены только изомеры по положению 3) позволила получить широкий круг реакционноспособных «строительных блоков», пригодных для целенаправленного синтеза.



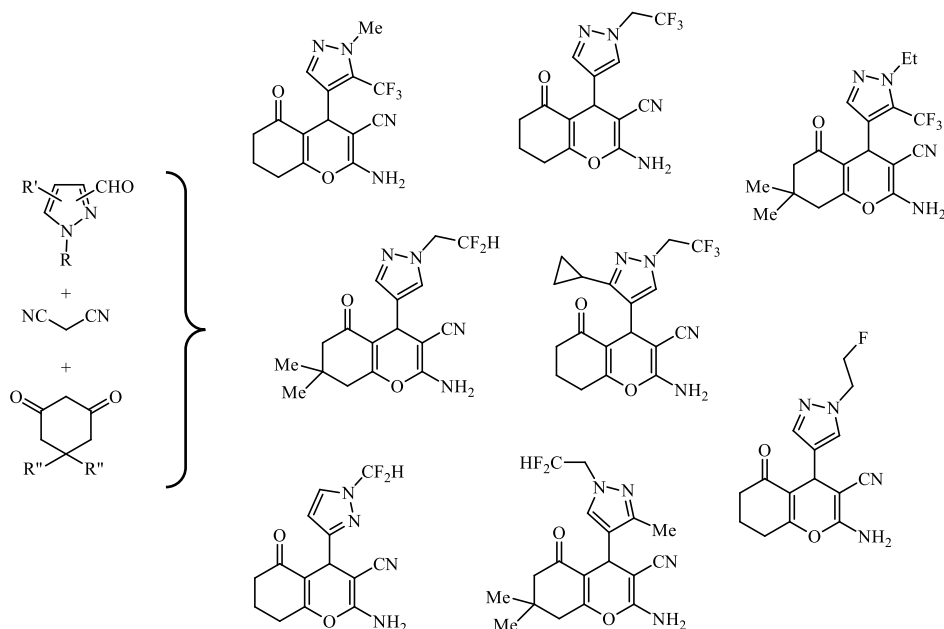
Структура всех синтезированных соединений подтверждена методами мультядерной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии и данными элементного анализа, чистоту соединений контролировали с помощью хроматомасс-спектрометрии.

СИНТЕЗ 5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО-4Н-ХРОМОНОВ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛКАРБАЛЬДЕГИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Т. Я. Дутова, Б. И. Уграк, А. М. Шестопапов

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, д. 47, Москва, 119991, Россия
E-mail: ugrak@zelinsky.com*

Полифункциональные хромоны применяются в качестве биологически активных соединений, а также широко используются в органическом синтезе. Описан ряд эффективных методов конструирования производных хромонов, которые позволяют создавать молекулы с определенным сочетанием заместителей. Один из таких подходов основан на трехкомпонентной конденсации альдегидов с малононитрилом и 1,3-дикарбонильными соединениями. Эффективность этого процесса зависит от правильного подбора условий, которые определяются, в первую очередь, свойствами альдегидной компоненты. Взяв этот метод за основу, мы исследовали возможность использования в этом «one pot»-процессе пиразолилкарбальдегидов, содержащих алкильные заместители с одним, двумя и тремя атомами фтора в различных положениях цикла (некоторые примеры даны на схеме). Найдены условия, позволяющие получать продукты со всеми фторированными заместителями с высокими выходами. Получено более 50 соединений.



Структура всех синтезированных соединений подтверждена методами мультіядерной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии и данными элементного анализа, чистоту соединений контролировали с помощью хроматомасс-спектрометрии.

P-41

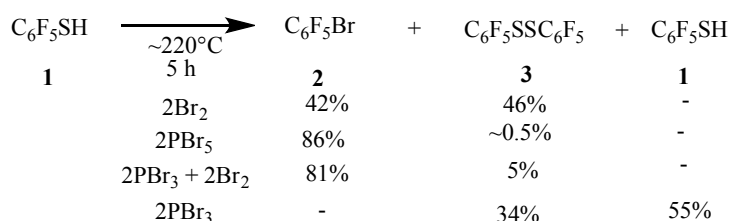
**РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С PBr₅, PBr₃ + Br₂ И Br₂.
 ПОЛУЧЕНИЕ БРОМПОЛИФТОРАРЕНОВ**

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

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

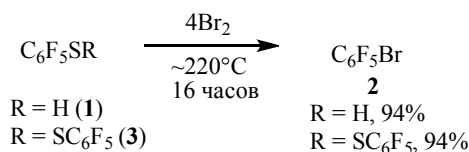
Найдено, что пентафторбензолтиол (**1**) легче превращается в бромпентафторбензол (**2**) в реакции с PBr₅, смесью PBr₃ и Br₂, чем с Br₂ (схема 1).

Схема 1



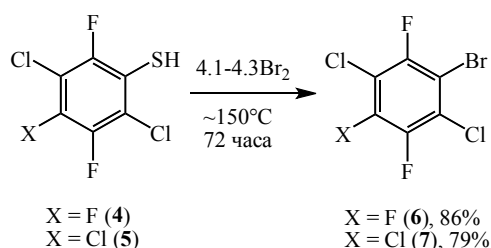
Увеличение количества Br₂ и времени реакции приводит к увеличению выхода соединения **2** (схема 2).

Схема 2



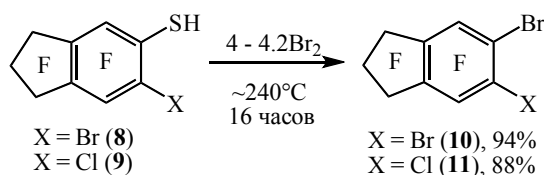
Аналогично из 2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензолтиола (**4**) и 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола (**5**) с Br₂ получены 1-бром-2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензол (**6**) и 1-бром-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол (**7**) (схема 3), при этом образование дибромпроизводных согласно данным спектроскопии ЯМР ¹⁹F, ГХ-МС и ГЖХ наблюдалось в незначительных количествах.

Схема 3



Бромированием 6-бром- и 6-хлороктафториндан-5-тиолов (**8** и **9**) синтезированы 5,6-дибромоктафториндан (**10**) и 5-бромоктафтор-6-хлориндан (**11**) (схема 4).

Схема 4



Обсуждены причины различия PBr₅ и Br₂ в качестве бромирующих агентов и схема процессов бромирования.

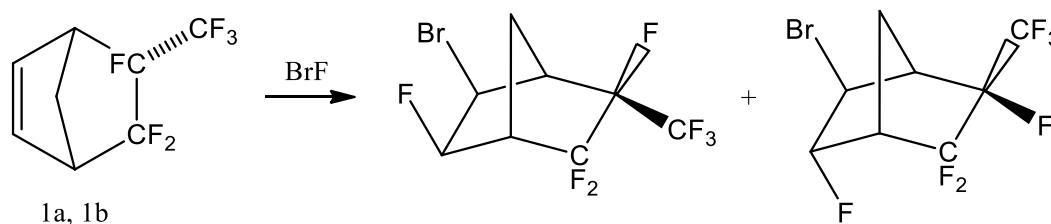
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08869а).

ОСОБЕННОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К СТЕРЕОИЗОМЕРНЫМ 5,5,6-ТРИФТОР-6-ТРИФТОРМЕТИЛ- БИЦИКЛО[3.2.1]ГЕПТ-2-ЕНАМ

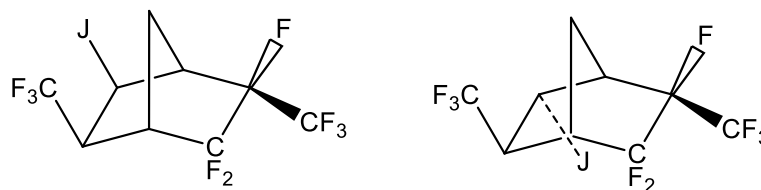
С. С. Хохлов, А. В. Куткин

Государственный научный центр РФ, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Москва, Россия
E-mail: dir@gosniokht.ru

На примере циклоаддуктов гексафторпропилена и циклопентадиена **1a**, **1b** показано, что присоединение тех или иных реagenтов к этим экзо- и эндо- CF₃-содержащим бициклогептенам в зависимости от условий реакции характеризуется различной регио- и стереоспецифичностью. Так, свободнорадикальное присоединение галогенов приводит только к цис-экзо-дигалогенидам (для ClF – региоспецифично). При присоединении в ионных условиях в случае эндо-CF₃-циклоаддукта **1a** реализуется только цис-экзо-присоединение, а в случае экзо-CF₃-циклоаддукта **1b** – только транс-присоединение (для BrF – региоспецифично), например:



Присоединение трифторметилгипофторита (в присутствии HgF₂) стереоспецифично, но не региоспецифично: из каждого бициклогептена **1a** и **1b** образуется по два возможных цис-экзо-CF₃O- и F-содержащих аддукта. Еще менее специфично реализуется присоединение трифторметилйодида (в присутствии перекиси бензоила). По данным хроматомасс-спектрометрии образуется смесь 16 изомерных аддуктов – по 8 из каждого бициклана. Основное содержание смеси составляют продукты экзо-CF₃-присоединения: две трудно разделяемые пары цис/транс-региоизомеров на основе **1a** и два аддукта на основе **1b**, выделенные в индивидуальном состоянии, а именно:



Полученные фторсодержащие бициклогептаны оценены как бактериостатики (*in vitro*) и ратициды (*in vivo*). Установлено, что во всех случаях цис-аддукты активнее транс-аддуктов, а эндо-CF₃-содержащие стереоизомеры активнее экзо-CF₃-содержащих.

P-43

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ С ФТОРИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

С. Г. Семенов, Н. М. Юферова, Е. П. Студенцов, Б. Н. Максимов

*Российский научный центр «Прикладная химия»,
ул. Крыленко, д. 26а, Санкт-Петербург, 193232, Россия
Санкт-Петербургский технологический институт (Технический Университет)
E-mail: Sergey.Semenov.46@mail.ru*

Среди производных компонентов нуклеиновых кислот большой практический интерес представляют фторированные пиримидины и нуклеозиды, наиболее близкие по геометрической структуре к молекулам антиметаболитов.

5-R-замещенные производные урацила (R=CH₃, F, Br), а также 6-азоурацил хорошо растворяются в безводном фтористом водороде, что позволяет проводить фторирование этих соединений как элементарным фтором (концентрация 30-100%) в интервале температур -30...+5⁰С, так и производными фтора (монофторид хлора, фтористый нитрил).

Взаимодействие приводит к присоединению фрагментов реагентов по кратной связи 5,6 молекулы пиримидина с образованием фторзамещенных 5,6-дигидроурацилов с количественным выходом. В случае фторирования 6-азоурацила единственным продуктом реакции является 5-фтор-6-азоурацил.

Выделенные из раствора в безводном фтористом водороде соединения при обработке нуклеофильными реагентами (вода, органические кислоты) образуют новые функциональные 5-фторзамещенные производные урацила, получение которых затруднено другими методами синтеза.

С помощью методов ИК-, УФ-, ¹H и ¹⁹F ЯМР-спектроскопии исследована тонкая структура полученных соединений.

Доступность 5,6-дифтор-5,6-дигидроурацилов открывает новые возможности синтеза различных фторпиримидинов.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ГИДРО-1,1,1,2,4,4,5,7,7,8,8-УНДЕКАФТОР-5-ТРИФТОРМЕТИЛ-8-СУЛЬФОНИЛФТОРИД-3,6-ДИОКСАОКТАНА

**С. Г. Семенов, Е. И. Черкасс, А. Е. Кривошеин,
Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов**

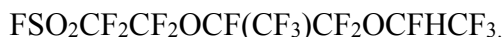
*Российский научный центр «Прикладная химия»,
ул. Крыленко, д. 26а, Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: Sergey.Semenov.46@mail.ru*

Современные технологии развития науки и техники предполагают широкое использование нанотехнологий и наноматериалов. К последним относятся мембранно-каталитические системы на основе перфтормономеров.

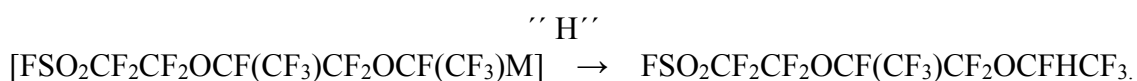
Одним из наиболее известных и используемых перфторсульфономеров является перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторид:



Уже в первых исследованиях по синтезу виниловых эфиров пиролизом соответствующих солей перфторкарбоновых кислот и их производных было показано образование в качестве побочных соединений моногидропродуктов, в обсуждаемом случае 2-гидро-1,1,1,2,4,4,5,7,7,8,8-ундекафтор-5-трифторметил-3,6-диоксаоктан-8-сульфонилфторида:



Данное соединение является результатом реакции промежуточного соединения в пиролизе щелочных солей перфторкарбоновых кислот в присутствии воды либо растворителя, содержащего в молекуле подвижный атом водорода:



Предложен механизм образования и изучены свойства обсуждаемого соединения – трудноотделяемой примеси промышленного мономера.

P-45

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Ю. А. Смирнова, Н. К. Подлесская, Н. Н. Логинова

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

Полимеры и сополимеры винилиденфторида (ВДФ) известны набором ценных технических качеств, которые выделяют их среди других представителей группы фторсодержащих пластиков. По ряду показателей поливинилиденфторид (ПВДФ) убедительно конкурирует даже с политетрафторэтиленом.

Винилиденфторид является весьма привлекательным мономером, активно участвующим в реакциях сополимеризации с другими фторолефинами, что является одним из эффективных способов расширения ассортимента фторполимеров.

Полимеры ВДФ оказались также очень удобной моделью, которая была использована при изучении взаимосвязи «состав – синтез – свойство».

В результате проведения серий экспериментальных исследований были получены данные о влиянии типа концевых групп на термостойкость полимеров ВДФ, их реологические и диэлектрические характеристики, определены оптимальные рецептура и параметры проведения процесса полимеризации, сформированы и реализованы на практике приемы целенаправленного синтеза полимеров ВДФ, пригодных для конкретного назначения.

Разработаны процессы получения большой группы полимеров на основе ВДФ, среди которых:

- модифицированный ПВДФ специальной марки, кристаллическая структура которого способна при определенных условиях формироваться преимущественно в β -форме, что позволило создать пьезоэлементы с улучшенными характеристиками (пьезомодуль до $d_{31}=20 \times 10^{-12}$ Кл/Н);
- сополимеры ВДФ с трифторэтиленом, состав и условия получения которых обеспечивают преимущественное содержание β -формы на стадии синтеза;
- сополимеры ВДФ с тетрафторэтиленом с заданным составом и молекулярно-массовым распределением для экструзионной переработки в тонкостенные изделия – трубки, полые волокна для газоразделительных мембран;
- новые растворимые сополимеры ВДФ с перфтордиоксидами, обладающие селективной газожидкостной проницаемостью.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Н. К. Подлесская, Д. Н. Трофимов, Н. Б. Невинская,
Ю. А. Смирнова, Н. Н. Логинова**

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

Создание новых фторполимерных композиционных материалов (КМ) является в настоящее время одним из основных направлений развития фторсодержащих пластмасс. Хорошо известны всевозможные композиции на базе политетрафторэтилена (ПТФЭ), которые позволили преодолеть его недостатки (хладотекучесть, малую твердость) и повысить износостойкость. Для плавких фторполимеров (ФП), изделия из которых изготавливаются методами переработки из расплава, разработка композиций осложняется особыми требованиями к наполнителям. Необходима высокая термостойкость наполнителей и их совместимость с порошками или гранулами ФП, а также способность к образованию гомогенных расплавов с высокой текучестью, прочностью и стойкостью к термомеханодеструкции. Проведенные разработки позволили получить ряд перспективных КМ.

Одним из интересных ФП для новых КМ является сополимер ТФЭ с этиленом. Он оказался наиболее пригодным для создания КМ с использованием радиационной технологии, благодаря содержанию в макромолекуле водородсодержащих звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, обеспечивающих под действием облучения образование радикальных центров для реализации процесса сшивки. Изучены различные сшивающие агенты, используемые для повышения эффективности процесса сшивки: аллиловые эфиры поликарбонновых кислот, аллилцианураты и т.п. Наиболее эффективным оказался триаллилизоцианурат (ТАИЦ). В результате исследований подобран режим, который позволил практически исключить конкурирующую, нежелательную реакцию образования гомополимера ТАИЦ.

Проблемой, требующей технических решений, является большой вес массы кабельных сетей в объектах авиационной и космической техники. С целью снижения массы изоляционного слоя разработана порообразующая композиция на основе Ф-4МБ с использованием физического метода вспенивания. Изучены условия и определены параметры, обеспечивающие необходимое количество и размер пор, а также равномерное распределение газа в расплаве полимера. С учетом высокой вязкости расплава выбран регулятор процесса порообразования, позволяющий достигнуть оптимального соотношения объемов полимерной и газовой фаз в изоляционном слое.

Проведены исследования по оптимизации рецептур и параметров получения фторполимерных концентратов пигментов, необходимых для окрашивания изоляции проводов, пленочных материалов, покрытий, волокон. Исследованы новые соединения (красители), пригодные для окрашивания ФП с учетом деструктивных процессов с выделением HF, исходных мономеров и продуктов разложения технологических добавок при высоких температурах переработки фторполимеров.

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ И СОТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНОЛЕФИНОВ

А.Н. Фирсов^а, М.А. Курыкин^б, Н.В. Пеганова^а

*Российский научный центр «Прикладная химия»
ул. Воронежская, д. 41, Пермь, 614034, Россия*

*^бИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия
E-mail: chem_se@mail.ru*

Изучены процессы радикальной теломеризации этилгалогенолефинов под действием фтороксифторметана (ФОТФМ) в присутствии растворителей, а также при температурах, когда реагенты находятся в разных агрегатных состояниях в непрерывном и периодическом режимах. Установлены общие для всех описываемых реакций закономерности и существенные отличия, позволяющие создать и усовершенствовать технологии получения ряда фторхлорсодержащих жидкостей и масел, уникальных по теплофизическим и диэлектрическим свойствам, с высокой химической и термостойкостью в широком диапазоне температур.

В отличие от тройных систем «мономер–инициатор–телоген», где каждый реагент выполняет свои определённые функции, в системах «галогенолефин–ФОТФМ», последний служит одновременно и инициатором, и телогеном, что составляет одну из особенностей процесса. Для синтезов с системой гетерогенных реакций сложно установить локализацию и определить медленные скорость определяющие стадии многостадийной полимеризации. Представленные примеры позволяют вести процесс при отрицательных температурах, когда исходный мономер находится в жидком состоянии при давлении ниже атмосферного. Сравнение факторов и продуктов, полученных при таких синтезах, позволяют определить некоторые из этих параметров.

Теломеризация трифторхлорэтилена, тетрафторэтилена, трифторбромэтилена, трифторокситрифторэтилелена и гексафторпропилена и под действием ФОТФМ проводилась в присутствии пергалонидных растворителей, структура полученных теломеров контролировалась на основании данных спектроскопии ЯМР ¹⁹F. При непрерывных режимах полимеризации показана возможность регулирования молекулярной массы образующихся продуктов путём варьирования температуры и соотношения «олефин–ФОТФМ», а также оптимизации динамического режима реакционного аппарата¹. В случае периодического режима (возможного для некоторых из приведенных процессов) степень теломеризации возможно контролировать, изменяя только один параметр – скорость подачи инициатора. Все полученные теломеры не содержат в своём составе С–Н связей и атомов углерода, связанных более чем с одним атомом хлора, а также непредельных С=С связей и, в отличие от аналогичных полимеров, полученных другими способами, имеют линейную структуру. Благодаря этим особенностям получаемые конечные продукты превосходят известные зарубежные и отечественные аналоги по ряду показателей: устойчивы к действию основных и сильных минеральных кислот при комнатной температуре, не реагируют с фтором и трифторидом сурьмы, термостабильны до 250°C.

В Пермском филиале «РНЦ «Прикладная химия» создана установка по получению методом теломеризации в периодическом режиме фторхлоруглеродных масел и смазок² с мощностью до 10 тонн в год, наработанные партии прошли испытания, получены положительные результаты. В дальнейшем технология оптимизирована и разработана технология непрерывной теломеризации.

¹ Авт. свид. СССР №189197, 1982. ² Фторсодержащие соединения. Каталог. Пермский филиал ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» – Отделение НИИТЭХИМ, Черкесск с.3-5

P-49

ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАННЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

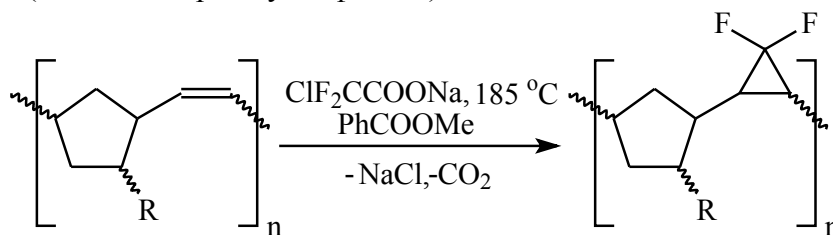
**А. А. Моронцев^{a,b}, В. А. Жигарев^{a,b}, Н. А. Белов^a, Р. Ю. Никифоров^a,
М. П. Филатова^a, М. Л. Грингольц^a, Е. Ш. Финкельштейн^a**

^aИнститут нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН,
Ленинский пр-т, д. 29, Москва, 119991, Россия

^bМосковский технологический университет, институт тонких химических технологий, пр-т
Вернадского, д. 86, Москва, 119454, Россия
E-mail: morontsev@mail.ru

Модификация двойных связей полинорборненов, полученных по схеме полимеризационного метатезиса (МПНБ), открывает возможности повышения их химической стабильности, придания новых практически важных свойств. Вместе с тем в настоящее время достаточно подробно изучено лишь гидрирование МПНБ. Сведения о других методах модификации МПНБ носят отрывочный характер. Известно, что введение в боковую цепь МПНБ объемных SiMe₃-групп или фторированных заместителей существенно сказывается на их газоразделительных и других свойствах¹. В данной работе изучено дифторциклопропанирование (ФЦ) незамещенного полинорборнена (ПНБ) и поли(триметилсилилнорборнена) (ПНБSi) в целях изучения газоразделительных и других свойств модифицированных таким образом полимеров.

Исходные ПНБ и ПНБSi синтезировали путем полимеризации норборнена и 5-триметилсилилнорборнена по схеме метатезиса в присутствии Ru-карбенового комплекса Граббса 1-го поколения. ФЦ полимеров осуществляли под действием дифторкарбена, генерируемого термолизом хлордифторацетата натрия в среде метилбензоата (схема). Снижения доли побочных процессов деструкции и сшивки удалось достичь путем введения в реакционную среду ингибитора окисления - 2,2'-метилден-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола).



где R = H; SiMe₃

Подобраны условия практически исчерпывающего ФЦ ПНБ при сохранении достаточно высокой молекулярной массы полимера, обеспечивающей хорошие пленкообразующие свойства. Отмечено сильное экранирующее влияние объемной триметилсилильной группы на процесс ФЦ. Полученные полимеры охарактеризованы методами ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si ЯМР, ИК-спектроскопии, ГПХ и ДСК. Показано, что модификация МПНБ повышает температуру стеклования и существенно влияет на их газоразделительные свойства. Так, газопроницаемость ПНБ по кислороду возрастает в 2-2,5 раза.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-19-01362).

¹Finkelshtein E, Bermeshev M., Gringolts M., et al, *Russ. Chem. Rev.* 2011, 80, 341.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ФТОР-КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЯХ Пониженной Плотности

В. Н. Горшенев^а, В. В. Колесов^б, Л. Н. Никитин^с

*^аИБХФ РАН, ул. Косыгина, 4, 119334, Москва, Россия, ^бИРЭ РАН, ул. Моховая, 11, 125009, Москва, Россия, ^сИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия
E-mail: gor@sky.chph.ras.ru*

Разработаны составы покрытий, градиентных покрытий на основе фтор-кремнийорганических связующих (лаков ФТ-32Л,42, КО-945) с применением электропроводящих наполнителей. Результаты измерений амплитудно-частотных характеристик поглощения электромагнитных излучений (ЭМИ) покрытий с весовой характеристикой менее 4кг/м² на металлической подложке с наполнителями пониженной плотности в диапазоне длин волн 1- 3,75 см показали значения на уровне -20 Дб. Методами химико-физического модифицирования слоистых соединений графита различных размеров, форм и наполнителей пониженной плотности из оксидов кремния синтезировали наполнители при разработки составов радиопоглощающих покрытий. Нанотрубки, графеноподобные структуры с высокой удельной поверхностью и с ферромагнитными кластерами металлов, наполнители пониженной плотности из оксидов кремния с электропроводящими свойствами получены в условиях термо и микроволнового стимулированного нагрева. Коллоидные суспензии на основе органических связующих и синтезированных наполнителей позволили получить лакокрасочные составы для радиопоглощающих покрытий.

Пропиткой образцов ткани, бумаги, пенополиуретана и других диэлектрических материалов токопроводящими связующими на основе фторопластовых и кремнийорганических связующих изготовлены материалы с различными уровнями электрической проводимости поверхности от 5 до 300 ом. Составы красок использовались в приборостроении для защиты от воздействий электромагнитных излучений. Для экранирования приборов от воздействий ЭМИ применяли покрытия с наиболее высокими значениями удельного объёмного сопротивления: - 1 10⁻⁵ – 5 10⁻⁵ ом см (90 масс.ч. серебра на 10 масс.ч перхлорвинилового смолы); 10⁻³ ом см (77 масс.ч. карбонильного никеля НПК-1); 2-5 10⁻² ом см (85 масс.ч. графита в композиции с ЭД-20, и раствора серебра). Установлено, что при меньшем по сравнению с другими видами графитовом наполнении полимерного компонента терморасширенным графитом ТРГ достигается высокая проводимость образцов композиционных материалов.

Рассмотрены два технологических подхода совмещения полимерного компонента с ТРГ: 1- смешение полимерного компонента (на вальцах, прессование) с ТРГ, который получали терморасширением модифицированного графита (МГ). 2- смешение полимерного компонента с МГ и терморасширение композиции (получаемая заготовка прессовалась или прокатывалась на вальцах с переменным зазором). В качестве полимерного компонента применялся порошок фторопласта. Уровень электрической проводимости материала зависит от технологии его изготовления. Проводимость образца ТРГ (толщина d=3 мм, объёмная плотность $\gamma=140$ г/л) равнялась $\sigma = 1,5 \cdot 10^2$ См см⁻¹, а после прокатки такого образца на вальцах с переменным зазором до графитовой фольги (d=0,4мм, $\gamma=1100$ г/л) проводимость равнялась $\sigma = 1,5 \cdot 10^3$ См см⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа I.1П).

P-51

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА АМФИФИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ - ФТОРАЛКИЛ-ТРИМЕТИСИЛАНОВ; ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПИ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

И. П. Ким, В. М. Мартыненко, А. С. Коткин.

*Институт проблем химической физики Российской Академии Наук
пр-т Академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл. 142432, Россия
E-mail: ipkim@icp.ac.ru*

Амфифильные олигомеры $X(C_2F_4)_nR$, $X = H, F, Cl$, в состав которых входит достаточно длинная перфторалкильная цепь ($n \geq 4$) и гидрофильная концевая группа R , считаются наиболее перспективными веществами для создания антиобледенительных покрытий. Гидрофобная цепь обеспечивает удаление капель переохлажденной воды, а концевая группа - прочную связь покрытия с защищаемой поверхностью.

Ранее нами был разработан метод радикальной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворах, позволивший получать олигомеры с регулируемой в широких пределах длиной цепи (от 4 до 20) и различными концевыми группами. Слои этих олигомеров способны переходить в ультрагидрофобное состояние с наноразмерной шероховатостью, благодаря образованию из олигомеров, имеющих форму жестких стержней, надмолекулярного каркаса, создаваемого водородными связями концевых групп.

Показано, что при радиационно-иницируемой радикальной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворах триметилсиланов (тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$ (ТМС), этилтриметилсилан $C_2H_5Si(CH_3)_3$ (ЭТМС), триметилхлорсилан $ClSi(CH_3)_3$ (ТМХС)) образуются олигомеры с общей формулой $R(C_2F_4)_nX$, где $R = \cdot CH_2Si(CH_3)_3, \cdot C_2H_4Si(CH_3)_3, \cdot Si(CH_3)_3$ и $X = H, Cl$. Молекулярно-массовое распределение определяли по данным анализа дифференциальных термогравиметрических кривых (ТГ, ДТГ и ДТА) и масс-спектров. С ростом концентрации ТФЭ в интервалах [0.4 - 1.3], [1.2 - 2.7], [0.3 - 0.7] моль/л в растворах ТМС, ЭТМС, ТМХС соответственно рост длины цепи сопровождается переходом от гомогенного к коллоидному раствору и гелю продуктов полимеризации. При максимальных указанных концентрациях ТФЭ длина цепи n достигает 10-12.

Совокупность экспериментальных данных по ДТГ-кривым и масс-спектрам позволяет заключить: (1) длина цепи олигомеров увеличивается с ростом C_0 , (2) в гомогенных растворах длина цепи, составляющая 3-5, близка к значениям n в полученных химически индивидуальных соединениях, (3) в гелях, образующихся при полимеризации в растворах ТМС, ЭТМС и ТМХС при $C_0 \sim 1.0$ моль/л, длина цепи максимальна и достигает приблизительно 10-12.

Результаты настоящей работы позволяют направленно изменять не только длину цепи олигомеров, но и структуру растворов от разбавленных коллоидных растворов до структурированных гелей, что, в свою очередь, открывает новые возможности для получения защитных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН-39.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПЕРФТОРКАУЧУКОВ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

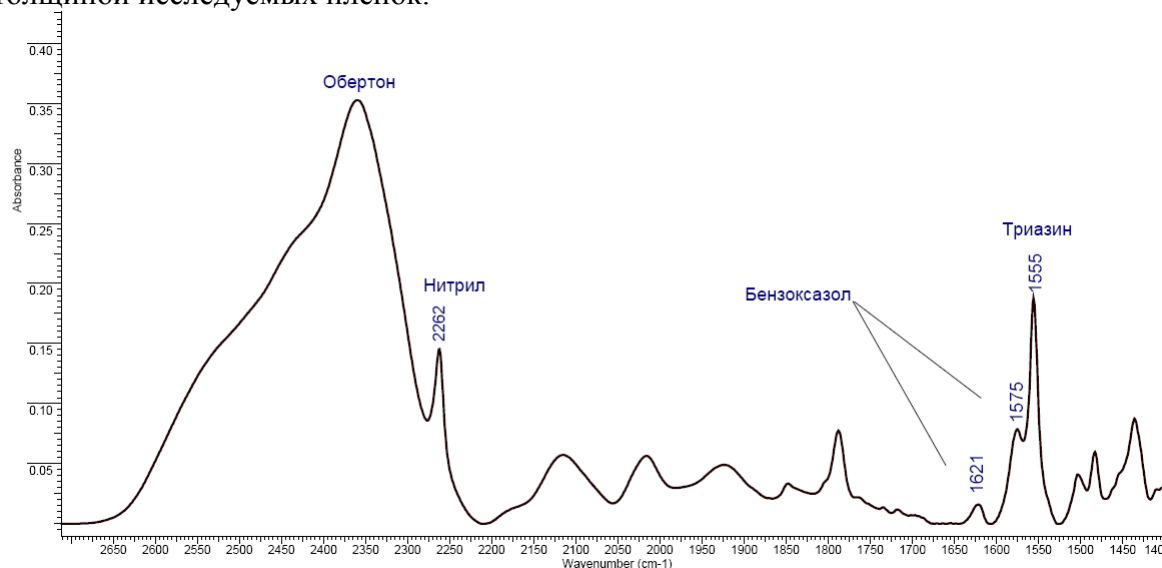
Н. В. Лебедев, Ю. М. Громова, И. В. Филиппов, И. В. Кокотин, А. Н. Коллар

ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука»
ул. Гапсальская, д.1, Санкт-Петербург, 198035, Россия
E-mail: yniisk@mail.ru

Среди функциональных групп, используемых в перфторкаучуках, наиболее известны циан-группы (нитрильные)¹. В зависимости от типа используемого вулкангента (бис-ортоаминофенол-АФ (БОАФ), перфтордимидаоиламидин (ДИПИА)) вулканизация таких перфторкаучуков протекает по механизмам образования бензоксазольных или триазиновых сшивок². Однако качество вулканизатов определяется лишь опосредованно через комплекс физико-механических характеристик.

Применение метода ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье на тонких пленках композиций перфторкаучуков позволяет не только качественно мониторить процессы вулканизации, но и провести количественную оценку степени вулканизации.

Наличие обертона основного сигнала CF в области 2200 – 2650 см⁻¹ позволяет использовать приведенные площади полос поглощения и пренебречь непостоянной толщиной исследуемых пленок.



Использование модельных соединений, идентичных образующимся в ходе вулканизации гетероциклам, позволило установить количественные зависимости между массой внесенного модельного соединения и отвечающей ей приведенной площади полосы поглощения. Зависимости описываются линейными уравнениями с коэффициентом корреляции R² не менее 0,99. Структура и чистота синтезированных модельных соединений подтверждены данными ЯМР ¹⁹F и ¹H.

Метод оценки степени вулканизации по данным ИК позволяет подобрать точные соотношения компонентов и температурные режимы вулканизации.

¹ З.Н. Нудельман. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007.

² И.М. Цыпкина *et al.* *Каучук и резина*, 2014, № 2, с.28.

P-53

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТЕЛОМЕРАМИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА

С. Ю. Вавилова^a, Н. П. Пророкова^a, Н. К. Масляков^b, Д. П. Кирюхин^c

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д.1, г. Иваново, 153045, Россия; ^bИвановский химико-технологический университет, пр. Шереметевский, д.7, г. Иваново, 153000, Россия

^cИнститут проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Ногинский район, Московская область, 142432, Россия
E-mail: svv@isc-ras.ru

Современные текстильные материалы должны обладать специфическими свойствами, которые необходимы в конкретной сфере деятельности человека, а также способностью изменять их в нужном человеку направлении под воздействием внешней среды, т.е. вырабатывать ответную реакцию. Текстильные материалы, обладающие такими качествами, получили название «умного текстиля» (Smart textile, Intelligent textile). Они находят широкое применение для экипировки военнослужащих, космонавтов и участников экспедиций, альпинистов, спортсменов, а также в экстремальных условиях природных катаклизмов.

Придание «умных» свойств синтетическим нитям за счет введения наночастиц металлов в расплав полимера на сегодняшний день является самым перспективным, экономически обоснованным и не требующим существенного изменения технологического режима и использования дополнительного оборудования способом модификации.

Уникальное оборудование для изучения процессов формования и ориентационного вытягивания (стенды СФПВ-1 и ОСВ-1) позволяет создавать синтетические нити с новыми свойствами и обрабатывать технологию их получения. Настоящая работа является одним из этапов исследований, направленных на создание нитей со специальными свойствами.

Цель настоящей работы — изучение влияния наночастиц железа, стабилизированных теломерами политетрафторэтилена (ПТФЭ), на процесс формования и физико-механические свойства полипропиленовых нитей.

Формование полипропиленовых нитей осуществляли на установке СФПВ-1. При формовании температура в рабочих зонах составляла, °С: $T_1=130$ (зона преднагрева), $T_2=220$ (зона плавления), $T_3=220$ (зона стабилизации), $T_4=220$ (зона нагрева формовочной головки). Скорость формовочных дисков составляла 100 м/мин и определялась технологической целесообразностью и конструктивными особенностями установки. Указанные параметры в процессе эксперимента оставались постоянными.

Наночастицы железа, стабилизированные теломерами политетрафторэтилена наносили на гранулы полипропилена перед формованием нитей.

Содержание теломеров ПТФЭ в полипропиленовых нитях составляло 0,2 – 0,7%, наночастиц железа 0,01 – 0,035%. Изучено влияние композиционного наполнителя на физико-механические свойства полипропиленовых нитей, их биоцидность и электрическое сопротивление.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СВЕРХТОНКИХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОЛИЭФИРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ СРЕДЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ С СОРАСТВОРИТЕЛЯМИ

Т. Ю. Кумеева, Н. П. Пророкова

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, д. 1, г. Иваново, 153045, Россия
E-mail: tyk@isc-ras.ru*

Проблема придания полиэфирным текстильным материалам высокой гидрофобности представляет серьезный научный и практический интерес. Для гидрофобизации, как правило, используют нанесение на волокнистый материал веществ с низкой поверхностной энергией, способных значительно понизить поверхностную энергию волокнистого субстрата. Наибольший эффект можно получить, используя фторсодержащие углеводороды. Эффект гидрофобности достигается за счет образования на поверхности текстильной подложки наноразмерного покрытия с низкой поверхностной энергией, микрорельеф которого повторяет структурированную поверхность образующих ткань нитей.

В данной работе проведено модифицирование полиэфирной (ПЭФ) ткани препаратом Форум[®] (ультрадисперсный политетрафторэтилен - УПТФЭ) из раствора в СК-CO₂ (20 МПа, 90°C) с добавками соразтворителей (метанол, этанол, бутанол) в количестве 5 и 10% и без соразтворителей. Определены характеристики гидрофобности и удельное поверхностное содержание гидрофобизатора после модифицирования. Детально рассмотрены особенности морфологии поверхности покрытий, сформированных на ПЭФ-пленке из растворов препарата Форум[®] в СК-CO₂ с добавками соразтворителей с использованием метода атомной силовой микроскопии.

Поверхность образцов, модифицированных в присутствии соразтворителей, приобретает, по сравнению с исходной пленкой, ярко выраженную шероховатость. Проведен расчет поверхностной энергии и ее дисперсионной и полярной составляющих для модифицированной ПЭФ-пленки. Формирование покрытия на основе УПТФЭ на поверхности полиэфирной пленки приводит к существенному снижению её поверхностной энергии. Наибольшее снижение наблюдается в случае модифицирования ПЭФ-пленки из среды чистого СК-CO₂ и при добавлении в него 10 % метанола. В этих же случаях достигается максимальное снижение водопоглощения образцов ткани.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работ^{1,2}, в которых методом молекулярной динамики показана различная форма существования соразтворителей в среде сверхкритического флюида (спирты распределены в объеме в виде мономеров и водородносвязанных димеров). При необходимости проведения гидрофобизации ПЭФ материалов с добавками соразтворителей возможен подбор вещества и его концентрации с сохранением параметров гидрофобности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-05334 офи_м).

¹ Гурина, Д.Л. Структура и динамика водородносвязанных комплексов о-гидроксibenзойной кислоты в среде сверхкритического диоксида углерода – соразтворитель (вода, метанол, этанол) Дисс....канд. хим. наук. Иваново, 2014.

¹ Петренко В.Е. и др. *Журнал физической химии*. 2015, **89** (3), 414–419.

P-55

КОРРЕЛЯЦИЯ СКОРОСТИ СУБЛИМАЦИИ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

Н. Н. Волкова, В. А. Дубовицкий, Д. П. Кирюхин

*Институт проблем химической физики РАН,
пр-т Академика Семенова, д. 1, г. Черноголовка Московской области, 142432, Россия
E-mail: nvolkova@icp.ac.ru*

Гравиметрическим методом исследована кинетика сублимации теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) при остаточном давлении 0.13 Па и температурах 40 – 320°C. Рассчитаны константы скорости и активационные параметры сублимации фтортеломеров с разной молекулярной массой (ММ), определенной по методике, использующей данные термомеханической спектроскопии¹. Показано, что в интервале значений $10^3 < M_N < 10^5$ энергия активации процесса линейно увеличивается с ростом молекулярной массы теломеров.

Для описания кинетики сублимации смеси фтортеломеров разной длины предложена математическая модель полихронной кинетики, в которой предполагается, что исследуемый материал состоит из большого числа фракций, сублимация каждой из которых описывается кинетическим уравнением для реакции первого порядка с энергией активации E , а изменению всей массы исследуемой смеси соответствует непрерывный спектр распределения по энергиям активации $P(E)$. Предложен способ определения монотонной интегральной функции распределения массовой доли теломеров по активационным параметрам сублимации $P(E)$ (и, следовательно, по значениям ММ), основанный на решении обратных задач с помощью устойчивого метода оптимальных интегральных представлений². Обнаруженные корреляции использованы для определения функций молекулярно-массового распределения (ММР) теломеров ТФЭ, полученных в результате радиационно-химического синтеза. Показано, что условия синтеза (изменяли давление мономера в реакторе) существенно влияют на величину молекулярной массы и вид функции ММР образующихся теломеров. При увеличении давления от 1 до 2,5 атм бимодальный вид функции ММР сменяется на мономодальный, при этом исчезает пик, относящийся к фтортеломерам с низкой молекулярной массой, а пик, соответствующий более высоким значениям ММ, сдвигается в сторону еще больших величин.

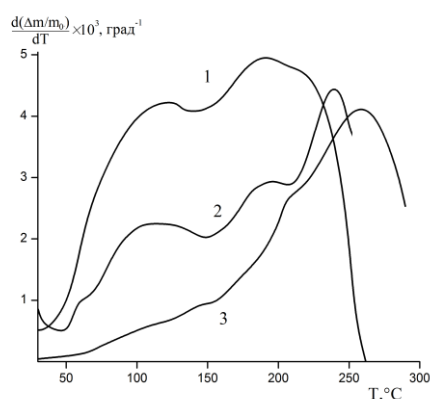


Рис. 1. ДТГ-кривые сублимации ТФЭ теломеров в вакууме, полученные для расчета функций $P(E)$ и ММР. Давление ТФЭ в реакторе 1 (1); 1.7 (2) и 2.5 атм (3)

¹Ю.А. Ольхов и др. *Техника машиностроения*. 2007, (4), 24-31.

²Дубовицкий В.А. и др. *Высокомолек. соед. А*. 2005, **47**(1), 121-143.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТАБИЛЬНОСТЬ БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ

Д. Е. Башкирцев^а, Ю. В. Аксенова^а, Р. Т. Кузнецова^а, М. Б. Березин^б

^аТомский государственный университет, пр. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Россия; ^бИнститут химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия
E-mail: danil.bashkirtsev@gmail.com

Использование различных оптических устройств в современных технологиях приводит к необходимости создания новых органических люминофоров. Одними из наиболее перспективных соединений для этого являются борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY), которые уже зарекомендовали себя в качестве активных лазерных сред и используются с этой целью рядом коммерческих фирм. Тем не менее, необходимо проводить поиск новых, более перспективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов для флуоресцентных зондов, маркеров, сенсоров. Для успешного применения BODIPY комплексов в необходимо систематическое исследование спектрально-люминесцентных, генерационных, фотохимических свойств и установление их связи с особенностями строения комплексов, что и являлось целью данной работы.

В качестве объектов данного исследования выбраны новые борфторидные координационные комплексы дипиррометенов с лигандами различного строения (рис.1).

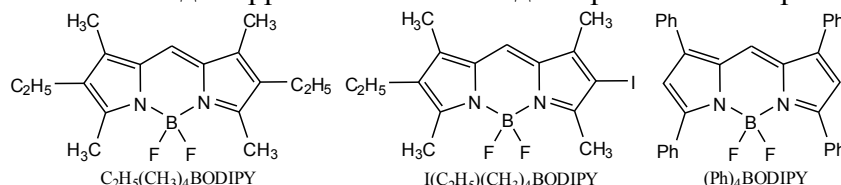


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных комплексов

Алкилзамещенные борфторидные комплексы дипиррометенов при возбуждении в длинноволновую область спектра демонстрируют хорошие излучательные способности ($\gamma_{\text{фл}}=0.8-1$) и генерируют вынужденное излучение с КПД до 75%, что позволяет рекомендовать их для использования в качестве основы для лазерно-активных сред.

При наличии в структуре BODIPY атома галогена квантовый выход флуоресценции значительно снижается в результате увеличения интеркомбинационной конверсии, что подтверждается наличием фосфоресценции в замороженных растворах. Обнаружена зависимость интенсивности фосфоресценции от состава газовой смеси (тушение в атмосфере кислорода, разгорание в атмосфере аргона), что указывает на возможность использования галогензамещенных комплексов BODIPY в качестве материалов для сенсорных сред.

Для практического применения в различных оптических устройствах необходимо знать стабильность комплексов в основном и возбужденных состояниях. Показано, что для алкил- и галоген-BODIPY слишком мала вероятность для фотодиссоциации комплексов в нейтральных протондонорных растворителях: для этого необходимы сильно подкисленные среды, что согласуется с данными по фотохимической стабильности лазерных красителей класса алкил-BODIPY в этаноле. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-7166.2016.2).

¹Fedorov P.P. et. al. *J. Fluorine Chemistry*. 2011, **132**(12), 1012-1039.

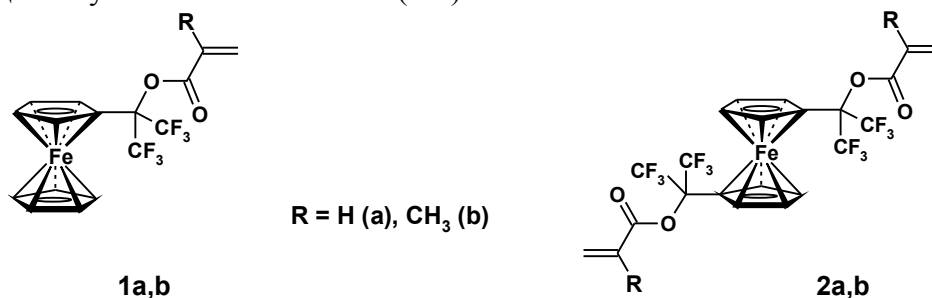
P-57

(СО)ПОЛИМЕРЫ 1-ТРИФТОРМЕТИЛ-ФЕРРОЦЕНИЛ-2,2,2-ТРИФТОР-ЭТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ДИАКРИЛАТОВ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

В. И. Дяченко, Л. Н. Никитин, О. А. Мельник, С. М. Игумнов, академик В. М. Бузник

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

Разработан метод синтеза ферроценсодержащих мономеров – 1-трифторметил-1-ферроценил-2,2,2-трифторэтиловых эфиров (мет)акриловой кислоты **1a,b**, **2a,b**, получения их гомо- и сополимеров и последующим созданием на их основе при воздействии высоких температур (500-1000°C) пироуглеродных композиционных материалов, допированных наночастицами нульвалентного железа (Fe⁰).



Пироуглеродная матрица полученных композитов содержит в своем составе наночастицы Fe⁰ со среднестатистическим размером 50 нм (Рис.1). Она состоит из углерода в состоянии *sp*²-гибридизации, 80% которого представляет собой разориентированный графит. Намагниченность данных материалов 59 Гс см³/г.

Изучение методом СЭМ пироуглеродной матрицы полученных в условиях глубокого вакуума композиционных материалов, содержащих наночастицы железа, показало, что она имеет пористую, хорошо разветвленную 3D-структуру (Рис. 2).

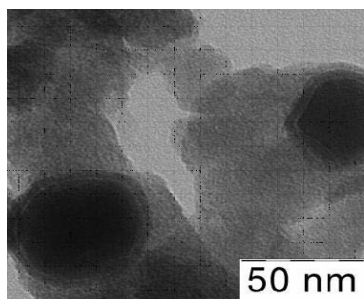


Рис. 1.

Рис. 1. Структура нанокompозита «ядро-оболочка-матрица» (метод ПЭМ)

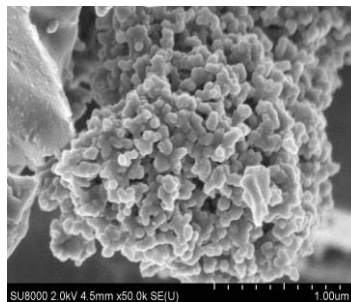


Рис. 2.

Рис. 2. Высокопористая структура нанокompозита (метод СЭМ)

Помимо изучения фундаментальных явлений, протекающих при формировании данных композиционных материалов, проведен поиск прикладных аспектов их использования в нанотехнологиях (фотоника, радиопоглощение, адресная доставка лекарственных препаратов и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 1.35П).

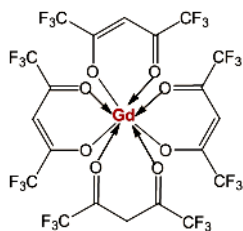
КОНЬЮГАТЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С ТЕТРАКИС-(ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ) ГАДОЛИНИЯ И ПОРФИРАЗИНОМ ДЛЯ БИМОДАЛЬНОЙ (ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ И МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ) ДИАГНОСТИКИ ОПУХОЛЕЙ

Е. Ю. Ладиллина^a, С. А. Лермонтова^a, М. С. Муравьева^b, Л. Г. Клапшина^a

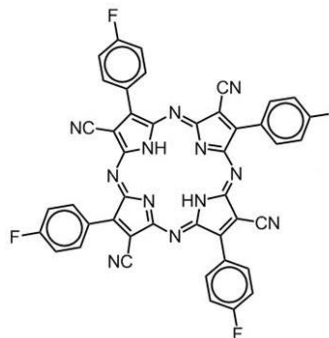
^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН,
ул. Тropicина, д. 49, Н.Новгород, 603950, Россия

^bНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского», пр-т Гагарина, д. 23, Н.Новгород, 603950, Россия
E-mail: eladilina@gmail.com

Получены материалы, показавшие перспективность использования в качестве новых агентов одновременно для двух независимых модальностей неинвазивной диагностики опухолей: флуоресцентного и магнитно-резонансного биоимиджинга. Синтезирован хелатный комплекс тетраakis-(гексафторацетилацетонат)гадолиния (**1**), который использован как магнитоактивный компонент. Тетра(4-фторфенил)тетрацианопорфиразин (**2**) использован как флуоресцентный компонент.

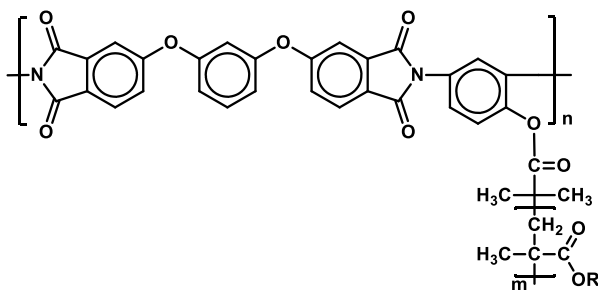


1

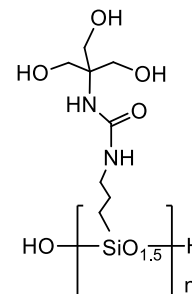


2

В качестве водорастворимых полимеров – солюбилизаторов, объединяющих в конъюгат нерастворимый в воде комплекс гадолиния и порфиразин, использовали полимерные щетки (**3**), олигосилоксан (**4**) и полиэтиленгликоль (M=6000). Исследовано влияние солюбилизатора на релаксационные свойства комплекса гадолиния.



3



4

Полученные конъюгаты потенциально являются хорошими T₂ контрастерами, поскольку их поперечные парамагнитные эффективности r_2 значительно превышают продольные - r_1 , и существенно превышают значения стандартных контрастных агентов, используемых в клинической диагностике (Магневиста и Примовиста). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-02-05468-а).

P-59

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Р. Ю. Никифоров^а, И. Б. Коновалова^б, Н. А. Белов^а

^а *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр-т, д. 29, Москва, 119991, Россия*

^б *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, д. 47, Москва, 119991, Россия
E-mail: belov@ips.ac.ru*

Перфторированные полимеры образуют уникальный класс полимерных материалов благодаря сочетанию различных свойств (низкие поверхностная и когезионная энергии, высокая химическая стойкость, пониженная электропроводность, высокий показатель преломления и др.). Небольшое их число может успешно применяться в газоразделении поскольку многие перфторированные полимеры являются частично-кристаллическими и поэтому имеют низкую газопроницаемость.

В данной работе рассматривается синтез новых перфторированных сополимеров и определение ряда их физико-химических характеристик, включая транспортные. Сополимеры (copoly-HFP-TFEs) гексафторпропилена (HFP) и тетрафторэтилена (TFE) с характеристической вязкостью $[\eta] = 0.62$ and 1.099 , соответственно, были синтезированы радикальной полимеризацией HFP и TFE при 280°C и давлении 12 кбар при парциальном соотношении сомономеров 5:3 и 3:1. Однако, составы сомономеров по данным ^{19}F ЯМР значительно отличались от соотношения газов в реакционной смеси и составили 0.92:0.08 и 0.95:0.05. Сополимеры оказались аморфными, растворимыми в обычных перфторированных растворителях (перфтордиметилциклогексан, перфтортолуол, перфторбесол) и имели хорошие плёнкообразующие свойства. Согласно данным ДСК copoly-HFP-TFEs имели температуру стеклования в области $150\text{-}160^{\circ}\text{C}$. Плотность образцов соответствовала соответственно 2.02 и 2.01 г/см³.

Коэффициенты проницаемости (P) и диффузии (D) He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ определялись по методу Дейнеса-Баррера на барометрической установке Баротрон в интервале температур $20\text{-}50^{\circ}\text{C}$. Давление над мембраной варьировалось в интервале 1-3 бар, давление под мембраной не превышало 12 Торр ($\sim 16 \cdot 10^{-3}$ бар). Каждая полимерная плёнка готовилась методом полива на целлофановую подложку из 2 вес.% раствора полимера в перфтортолуоле и дальнейшего испарения растворителя. Затем высушенные под вакуумом плёнки подвергались отжигу по следующей схеме (нагрев ($5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до 110°C , выдерживание в течение 3 ч при этой температуре, 130°C (3 ч), 140°C (1.5 ч), 160°C (1 ч), 170°C (2 ч) и последующего охлаждения до комнатной температуры). Газотранспортные параметры определялись для (свежеотлитой и вакуумированной) и отожжённой плёнок обоих сополимеров. Процедура отжига образцов приводит к их компактизации так, что коэффициенты проницаемости лёгких газов (He, H₂) уменьшались незначительно, в то время как коэффициенты проницаемости пенетрантов с большим размером молекул уменьшались в зависимости от газа в 3-10 и более раз. На диаграммах Робсона (зависимостях фактора разделения от проницаемости более проницаемого газа) для пар He/CH₄, CO₂/CH₄, H₂/CH₄, N₂/CH₄ данные для copoly-HFP-TFEs близки данным для полигексафторпропилена (PHFP) и Nuflon AD60. Коэффициенты диффузии газов в copoly-HFP-TFEs ниже чем в AF1600 в 1-1.6 раза и сравнимы и больше, чем D газов в Nuflon AD60, PHFP and Cytop. То же самое поведение характерно для коэффициентов растворимости газов, определённых как отношение P/D .

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕРФТОРДЕКАЛИНА ФТОРОМ

**Д. С. Пашкевич^a, П. С. Камбур^b, Д. А. Мухортов^b,
Ю. И. Алексеев^b, М. П. Камбур^b, В. Б. Петров^b,**

^aСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Политехническая ул., 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия

^bРоссийский научный центр «Прикладная химия»,
ул. Крыленко, 26А, 193232, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: pashkevich-ds@yandex.ru

Перфтордекалин $C_{10}F_{18}$ (ПФД) является перспективной инертной высококипящей ($T_{кип}=142^{\circ}C$) средой для проведения фторирования органических соединений элементарным фтором в изотермическом режиме¹. Одним из основных параметров, определяющих успешное применение ПФД в данном качестве является его химическая устойчивость по отношению ко фтору, исследованная авторами настоящего сообщения.

В опытах использовали промышленный ПФД производства ОАО «Галополимер», содержащий 93% основного вещества. Примесями являлись продукты деструктивного фторирования нафталина трифторидом кобальта, в основном перфторалкилциклогексаны ($C_6F_{10}(CF_3)C_3F_7$, $C_6F_{10}(C_2F_5)_2$, $C_6F_{11}C_4F_9$ и др.), и фторалкилциклогексаны общей формулы $C_{10}F_xH_{18-x}$ с $T_{кип}=155-160^{\circ}C$.

Процесс стабилизации ПФД газообразным фтором исследовали с использованием газожидкостного реактора с высокооборотной мешалкой в циркуляционном контуре¹.

Скорость фторирования ПФД определяли по содержанию в газовом потоке на выходе из реактора тетрафторметана (ТФМ). В реактор подавали смесь фтора и азота в соотношении 1:1. Скорость подачи фтора составляла $1,84 \text{ мкг}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{л}^{-1}$. При использовании «свежего» ПФД при температуре $50-120^{\circ}C$ скорости образования ТФМ и поглощения фтора снижались со временем (рис.1, область I) и стабилизировались при времени опыта порядка 1-2 часов (область II). Скорости образования ТФМ и поглощения фтора при $T=50^{\circ}C$ в области II составили $0,00012$ и $0,0055 \text{ мкг}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{л}^{-1}$ соответственно.

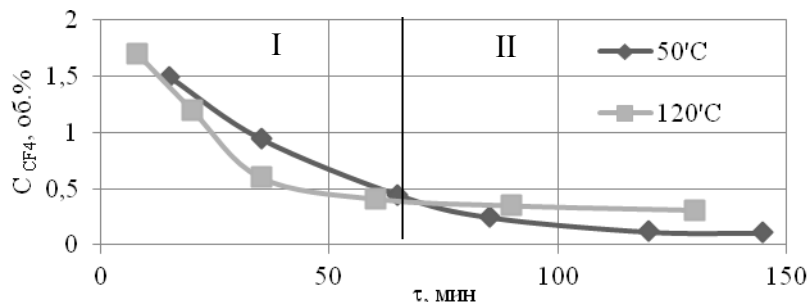


Рис. 1. Зависимость концентрации ТФМ от времени.

Известно, что насыщенные перфторированные шестиуглеродные кольца более устойчивы по отношению ко фтору, чем перфторированные насыщенные линейные углеродные структуры. Поэтому можно предположить, что в области I фторируются в основном алкильные фрагменты примесных перфторалкилциклогексанов, а в области II – алкильные фрагменты перфторалкилциклогексанов, которые являются продуктами деструктивного фторирования ПФД фтором.

¹Пашкевич Д.С. Исследование тепло и массообменных характеристик процесса газонасыщения в газожидкостном аппарате с высокооборотной мешалкой в циркуляционном контуре // ЖПХ. – 2009. – Т.82. – №9. – С.1467-1471.

P-61

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КИНЕТИКИ ПОНИЖЕНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ ИХ ЭМУЛЬСИЙ

Л. Л. Пашенко^а, А. И. Дружинина^а, Е. А. Мирошниченко^б

^аХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^бИнститут химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: lara.paschenko@gmail.com

Перфторорганические соединения (ПФОС) перспективны в качестве компонентов водных эмульсий искусственных гемокорректоров, применяемых в настоящее время в медицинской практике. При выборе ПФОС в качестве кровезаменителей, определяющим фактором, наряду с давлением насыщенного пара, является устойчивость их эмульсий. Анализ устойчивости тонкодисперсных эмульсий ПФОС в водной среде проводится с использованием данных о межмолекулярных взаимодействиях (ММВ) на границе раздела фаз. Количественной мерой ММВ в жидкости может служить плотность энергии когезии, $C = \Delta vE / V_m$ (ΔvE – энергия когезии, V_m – молярный объем). При температурах значительно ниже критических, энергия когезии рассчитывается по формуле на основе энтальпии испарения, $\Delta_{\text{vap}}H$, при температуре T :

$\Delta vE = \Delta_{\text{vap}}H - RT$ (R – универсальная газовая постоянная). Измерения энтальпий испарения проводились калориметрическим методом при температуре 298,15 К, с погрешностью $\leq 0.5\%$. Плотности жидкостей, необходимые для расчета величины C , определены в настоящей работе пикнометрическим методом с погрешностью $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³. В таблице представлены значения плотностей когезионной энергии, C , рассчитанные для 6-ти ПФОС на основе энтальпий испарения, измеренных в настоящей работе. Надежность полученных величин, $\Delta_{\text{vap}}H$ подтверждена независимым методом – расчетом $\Delta_{\text{vap}}H$ из данных по давлению пара. Для сравнения приведены величины C для декалина – углеводородного аналога перфтордекалина.

Таблица. Энтальпии испарения, плотности энергии когезии, молярные объемы некоторых ПФОС

Соединение	ПФД	ПФИ	ПМЦП	БАФ-3	(C ₄ F ₉) ₂ O	(C ₅ F ₁₁) ₂ O	декалин	H ₂ O
$\Delta_{\text{vap}}H^0$, кДж/моль	45.8±0.1	42.05±0.1	61.8±0.9	60.3±0.1	40.7±0.1	49.53±0.1	53.5	44.02±0.1
$C \cdot 10^{-4}$, кДж/м ³	18.0	18.1	19.2	16.2	14.3	15.1	32.9	231
$V \cdot 10^4$, м ³ /моль	2.40	2.19	3.30	3.58	2.67	3.12	1.55	0.18

Исследованные ПФОС отличаются от их углеводородных аналогов: высокими величинами молярных объемов и низкими энтальпиями испарения и плотностями энергий когезии, что обусловлено особенностями ММВ. Устойчивость эмульсий пропорциональна увеличению плотности энергии когезии, C , и соответственно, увеличению $\Delta_{\text{vap}}H$ и уменьшению V_m . Так, в работе¹ с помощью количественного дисперсионного анализа найдено, что при переходе от перфтордекалина (ПФД) к перфтор-N-(4-метилциклогексил) пиперидину (ПМЦП), величина скорости укрупнения частиц эмульсии, w (скорости разрушения эмульсии) падает на ~ 2 порядка; от $1 \cdot 10^{-26}$ для ПФД до $3 \cdot 10^{-28}$ для ПМЦП. Таким образом, возрастание параметра C в ряду ПФОС согласуется с увеличением устойчивости их эмульсий. По данным¹ устойчивость эмульсии во времени составляла ~ 0.5 суток для (C₄F₉)₂O и ~ 40 суток для (C₅F₁₁)₂O. Соответствующие величины плотности когезионной энергии при переходе от перфтордибутилового к перфтордиамилового эфиру также возрастают (на ~ 8000 кДж/м³). Перфтортрибутиламин (ПФТБА) имеет меньшую величину плотности энергии когезии, C , чем у ПФД и ПМЦП (на 10 и 15 %, соответственно), но он образует наиболее стабильную эмульсию: значение w – минимально и составляет $\leq 5 \cdot 10^{-29}$ ¹. Способность к образованию стабильной эмульсии ПФТБА можно объяснить на основании литературных данных, согласно которым третичные амины сами являются поверхностно-активными веществами.

¹Кабальнов А.С. и др. *Колл. Ж.* 1986, **8**(1, 2), 27-32, 393-394.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ КРОВЕЗАМЕНИТЕЛЕЙ

Л. Л. Пашенко^а, А. И. Дружинина^а, Е. А. Мирошниченко^б

^аХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^бИнститут химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: eamir02@mail.ru

Перфторорганические соединения (ПФОС) находят все возрастающее применение в медицине как «искусственные кровезаменители» и перфузионные среды. Ключевым параметром при выборе ПФОС в качестве кровезаменителей является их большая кислородная емкость (в 20 раз > H₂O), обусловленная слабыми межмолекулярными взаимодействиями из-за экранирующего эффекта атомов фтора. При этом давление их насыщенного пара должно быть больше 5 гПа и меньше 50 гПа: при нижнем значении вещество задерживается в организме, при верхнем – возможна эмфизема легких или эмболия. В работе впервые предложен метод расчета кислородной емкости жидких ПФОС на основе определения энтальпий испарения, ΔH_{vap} , и давления насыщенного пара, p_s , в зависимости от температуры. Измерения проводились в интервале температур 298–461 К: ΔH_{vap} – калориметрически, с погрешностью $\leq 1\%$; p_s – на дифференциальном эбулиометре, с погрешностью $T \pm 0.01$ К, $p_s \pm 13$ –26 Па. Получены уравнения температурных зависимостей энтальпий испарения восьми исследованных соединений: цис- и транс-перфтордекалинов (ПФД), перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина (ПМЦП), цис-перфториндана (ПФИ), перфтортрибутиламина (БАФ-3), перфтортрипропиламина (ПАФ-3), перфтороктилбромида (C₈F₁₇Br) и перфтордибутилового эфира (C₄F₉)₂O. Пикнометрическим методом получены температурные зависимости плотностей этих веществ с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³ и рассчитаны их мольные объемы. Расчет кислородной емкости, φ_{O_2} , жидких ПФОС проводили на основе значения мольной доли растворенного в них кислорода, x_2 , а также сопоставления мольных объемов исследуемых перфторорганических соединений и объема кислорода при температуре человеческого тела. Мольную долю x_2 рассчитывали по уравнению Гильдебранда согласно теории регулярных растворов. Стандартные энтальпии испарения, давление насыщенного пара при 37°C и кислородная емкость, $\varphi_{O_2}(1)$, ПФОС приведены в таблице, для сравнения даны литературные данные по кислородной емкости, $\varphi_{O_2}(2)$, полученные экспериментально (электрохимический и хроматографический методы).

Таблица. Энтальпии испарения, давление насыщенного пара и кислородная емкость ПФОС

Соединение	цис-ПФД	транс-ПФД	ПМЦП	цис-ПФИ	БАФ-3	ПАФ-3	C ₈ F ₁₇ Br	(C ₄ F ₉) ₂ O
ΔH_{vap}^o , кДж/моль	45.5±0.5	44.8±0.5	56.6±0.2	42.05±0.2	58.9±0.8	46.9	47.7±0.3	39.3±0.4
p_s , гПа	15.6	17.3	0.81	44.8	1.71	14.7	13.8	82.2
$\varphi_{O_2}(1)$, см ³ /100мл	40.3	41.1	40.0	41.0	41.9	47.4	46.6	51.2
$\varphi_{O_2}(2)$, см ³ /100мл	40.3	42.0	-	-	40.0	46.5	-	51.0

Величины кислородной емкости, рассчитанные в настоящей работе, хорошо согласуются с литературными значениями.

P-63

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИД-ИОНОВ

Я. Е. Баженова, В. А. Карелин, А. В. Дубровин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Физико-технический институт, пр-т Ленина, д. 30, г. Томск, Россия
E-mail: janika12.03@mail.ru*

Безопасность и долговечность работы технологического оборудования АЭС зависит от содержания F⁻-ионов в воде теплоносителя АЭС. Концентрация этих ионов в технологических водах не должна превышать 4-6 мкг/дм³. При их определении необходим экспрессный, неразрушающий метод контроля. Для решения указанной задачи выбран потенциометрический метод. В качестве ионоселективного электрода применен выпускаемый промышленностью фторидселективный электрод ИСЭ-F-01. Чтобы обеспечить его работу в диапазоне микроконцентраций исследованы добавки различных фоновых электролитов – соляной, серной, азотной кислот, а также уксусной и муравьиной кислот и их солей¹.

Для обеспечения удовлетворительных метрологических характеристик ИСЭ-F-01 в диапазоне концентраций от 10⁻⁷ до 10⁻⁴ М F⁻-ионов в глубокообессоленных водах водоподготовительных установок (ВПУ) в качестве фонового электролита необходимо использовать уксусную кислоту с концентрацией от 0,001 до 0,1 М. При этом обеспечивается величина рН=3,5±0,5 ед., находящаяся в диапазоне, оптимальном с точки зрения состояния фонового электролита и концентрации фторид-ионов.

Исследовано влияние различных мешающих ионов на основные метрологические характеристики фторидселективного электрода ИСЭ-F-01¹. Установлены предельно допустимые концентрации мешающих ионов, не оказывающие мешающего воздействия на устойчивость и воспроизводимость показаний измерительного электрода. При исследовании влияния катионов Fe³⁺ на метрологические характеристики ИСЭ-F-01 показано, что концентрация катионов железа, равная 70 мкг/дм³, существенно влияет на фторидную функцию электрода.

Установлено, что квадратическое отклонение при увеличении кислотности среды в указанном диапазоне рН уменьшается: с 88 до 30 %. Поэтому для определения микроконцентраций F⁻-ионов предпочтительно использование кислой среды рН = 2,2.

При исследовании влияния кислотности среды на метрологические характеристики электрода показано, что при увеличении рН среды (от 2,2 до 7,5 ед.) ИСЭ-F-01 теряет чувствительность, что связано с отравлением поверхности мембраны гидроксидом лантана. Наилучшие метрологические характеристики электрода в диапазоне микроконцентраций получены при использовании в качестве фонового электролита – 0,1 М HCl. Проведены сравнительные измерения методом введено-найденно и показано, что предлагаемый способ позволяет обеспечить надежность проводимых измерений.

Разработанный способ позволяет создать на его основе непрерывную автоматическую установку для определения микроконцентраций F⁻-ионов в динамических условиях (в непрерывно протекающем растворе).

¹Karelin V.A. et al. *J. Analytical Chem.* 2003, **58**(10), 1056-1063

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИТТЕРБИЕМ И ЭРБИЕМ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

**Р. Г. Вахренев^{a,b}, М. Н. Маякова^b, С. В. Кузнецов^b, А. В. Рябова^b,
Д. В. Поминова^b, В. В. Воронов^b, П. П. Федоров^b**

^aХимический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

^bИнститут общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

E-mail: rvakhrenev@yandex.ru

Неорганические фториды имеют ряд перспективных практических применений; относительно новым среди них является их использование для фотодинамической диагностики и терапии рака. Сдерживающим фактором внедрения и развития данного метода является то, что полосы возбуждения используемых препаратов фотосенсибилизаторов лежат в области малой прозрачности человеческих тканей, что не позволяет осуществлять медицинские манипуляции на глубине более чем несколько миллиметров. Ап-конверсионные люминофоры являются одним из вариантов решения данной проблемы, т.к. позволяют преобразовывать ближнее инфракрасное излучение накачки (диапазон прозрачности тканей живых организмов) в видимый диапазон света (рабочий диапазон поглощения препарата). В настоящее время такие люминофоры, солегированные парами $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, рассматриваются в качестве перспективных материалов для фотодинамической терапии рака. Одним из сдерживающих факторов их применения является низкий квантовый выход таких люминофоров. В результате целью данной работы являлся синтез и исследование физико-химических характеристик фторида кальция, легированного иттербием и эрбием, а также поиск оптимального соотношения легирующих добавок. В ходе работы был использован метод соосаждения из водных растворов с использованием в качестве фторирующих агентов фторида аммония и фтороводородной кислоты. В результате каждого эксперимента были синтезированы образцы флюоритового твердого раствора. Наиболее результативной оказалась методика совместного прибавления по каплям фторирующего агента и раствора нитратов в реактор, заполненный бидистиллированной водой. Максимально достигнутый на данный момент энергетический выход ап-конверсионной люминесценции составил 3,11% при использовании в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты (рис. 1).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-32-21152-мол-а-вед).

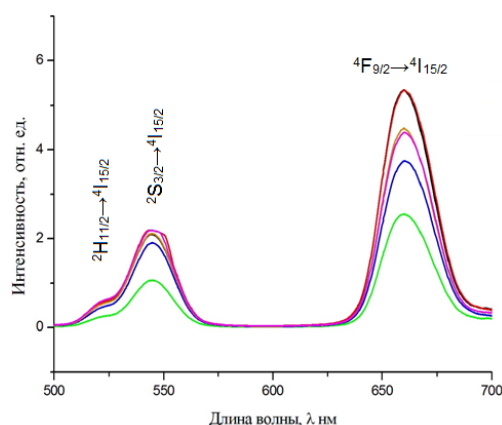


Рис. 1. Спектр люминесценции нанопорошков $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$ (различные условия синтеза)?

P-65

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Er}$ и $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Tm}$

**А. М. Пак^{a,b}, Ю. А. Рожнова^b, С. В. Кузнецов^b, А. В. Рябова^b, Д. В. Поминова^b,
В. В. Воронов^b, П. П. Федоров^b**

^aХимический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия; ^bИнститут общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия
E-mail: alexunnipark@gmail.com

Значительный рост интереса к изучению ап-конверсионных люминофоров на основе неорганических фторидов в течение последних лет обусловлен широким спектром их применения, а также рядом преимуществ фторидных матриц перед другими соединениями. Особый интерес представляют фториды щелочных и щелочноземельных элементов, легированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Они демонстрируют эффективную ап-конверсионную люминесценцию за счет «коротких» фононных спектров и способности образовывать твердые растворы с активирующими редкоземельными элементами в широком концентрационном диапазоне. Однако, в отличие от NaYF_4 , активированный РЗЭ фторид стронция, являющийся предположительно более перспективной основой для создания ап-конверсионных люминофоров, изучен мало. Путем легирования матриц определенными РЗЭ возможно получение люминофоров различных цветов. Имеется ряд работ, показывающих возможность получения белого света сочетанием $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, полученных наиболее изученным методом одновременного введения активирующих ионов в структуру носителя. Однако энергетический выход ап-конверсионной люминесценции, соответствующий белому свету, является очень маленьким (менее 1%) из-за трудности подбора оптимального состава и нелинейной зависимости интенсивности люминесценции от плотности мощности накачки, что сдерживает практическое использование таких люминофоров по экономическим причинам.

В связи с этим целью данной работы стал синтез порошков $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{R}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$), получение механических смесей образцов $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Er}$ и $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Tm}$, а также их физико-химическая и люминесцентная характеристика. В работе использовали метод соосаждения из водных растворов: производилось по капельное добавление раствора нитратов стронция и РЗЭ (0,08 М) к раствору фторида аммония (0,16 М), взятого в 7%-ном избытке. В результате были синтезированы образцы составов $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$ и $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$ с различным содержанием РЗЭ.

По данным рентгенофазового анализа было определено, что все образцы являются однофазными с гранцентрированной кубической решеткой (структурный тип флюорита), а также были рассчитаны параметры решетки и размер областей когерентного рассеяния. Методом сканирующей электронной микроскопии были определены размеры частиц до и после термообработки. Для термообработанных образцов и приготовленных на их основе механических смесей при накачке на длине волны 974 нм были зарегистрированы спектры люминесценции, рассчитаны координаты цветности, которые были нанесены на диаграмму цветности МКО.

В результате работы была отработана методика синтеза энергетически эффективных и термостабильных ап-конверсионных люминофоров на основе SrF_2 , а также показана возможность регулирования цвета люминесценции образца путем изменения его состава (соотношения выбранных компонентов). *Работа частично поддержана грантами РФФИ 16-32-00654-mol-a и 15-32-21152-mol-a-ved.*

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R= Er, Yb) ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Ю. А. Рожнова^a, А. А. Лугинина^b, С. В. Кузнецов^a, В. В. Воронов^a, П. П. Федоров^a

^aИнститут общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д.38, Москва, 119991, Россия

^bВсероссийский институт научной и технической информации РАН,
ул. Усиевича, д.20, Москва, 125190, Россия
E-mail: julia.r89@mail.ru

Получение нанофторидов щелочноземельных металлов, легированных редкоземельными элементами, обладающих уникальными спектрально-люминесцентными характеристиками, является одним из важных направлений в развитии материалов для фотоники. С целью управления ростом наночастиц и предотвращения их агломерации поверхность наночастиц стабилизируют органическими молекулами. При анализе литературных данных по модифицированию поверхности фторидов лимонной кислотой (H_3Cit) выявлено, что в качестве исходных растворимых солей используют нитраты и хлориды, однако сведения об использовании при синтезе нанофторидов в качестве исходных веществ цитратов редкоземельных элементов и щелочноземельных металлов отсутствуют.

Представлены результаты исследований влияния условий синтеза нанодисперсных флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R=Er, Yb) соосаждением из цитратных растворов на фазовый состав и структурные свойства (размер частиц, их форму, агломерацию). Показано, что существенное влияние на фазовый состав, морфологию и размеры частиц оказывают соотношение R:Cit и Sr:Cit, pH, концентрация цитратных растворов, тип фторирующего агента (раствор HF или NH_4F) и порядок подачи реагентов.

Синтез осложняется тем, что в растворах лимонной кислоты Er, Yb и Sr существуют в виде смеси нескольких различных комплексных ионов. Прочность этих комплексов сильно зависит от pH и концентрации анионов. Комплексы с ионами Er, Yb гораздо прочнее, чем с ионами Sr. Наличие цитратных комплексов приводит при определенных условиях синтеза к получению двухфазных образцов (SrF_2 и аморфная фаза цитратного комплекса R, термообработка которого приводит к образованию R_2O_3).

Установлены условия синтеза однофазных флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ с размером наночастиц около 5 нм (рис. 1). Полученные образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, ДСК, ТГА, инфракрасной Фурье-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

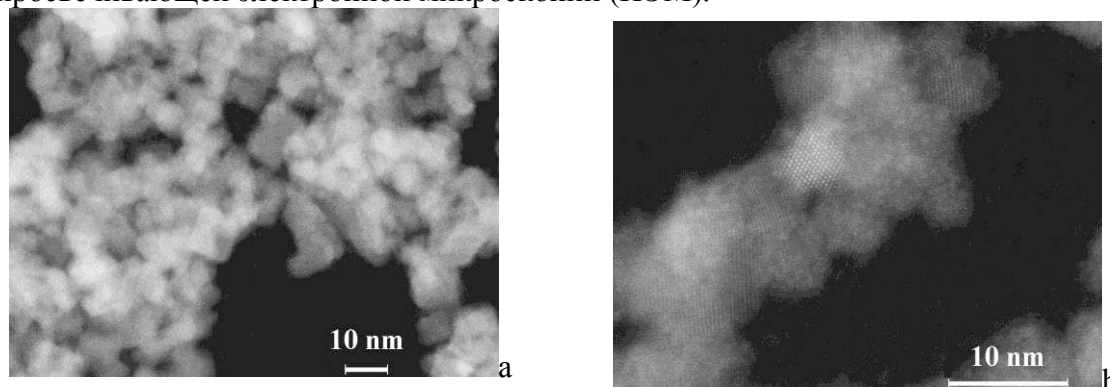


Рис. 1. Изображения образца $Sr_{0,935}Yb_{0,005}Er_{0,015}F_{2,065}$, полученные с помощью ПЭМ.

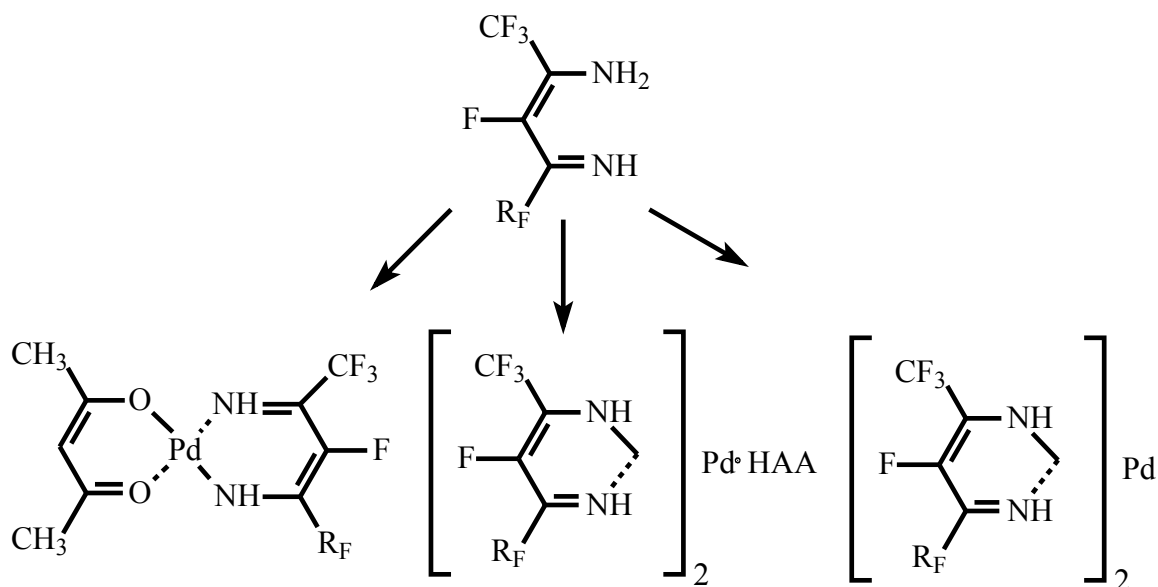
P-67

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ β -ДИИМИНАТЫ ПАЛЛАДИЯ: СИНТЕЗ, ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

М. М. Гришина, С. О. Сункина, М. А. Курыкин, В. Н. Хрусталёв

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

Исследована хелатообразующая способность полифторированных β -дииминов, методы синтеза которых разработаны в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС РАН. Получено несколько типов дииминатных комплексов палладия.



Состав и структура всех полученных соединений установлены по данным ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

В докладе обсуждаются условия получения каждого из типов комплексов, их взаимопревращения, а также спектральные особенности полученных соединений.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ТЕХНОЛОГИИ ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБАТОВ

Е. К. Копкова, М. А. Муждабаева, П. Б. Громов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН),
мкр. Академгородок, д. 26а, г. Апатиты, 184209, Россия
E-mail: gromov@chemistry.kolasc.net.ru*

Показана возможность применения фторсодержащих органических растворителей для извлечения ниобия и тантала из титано-тантало-ниобатного минерального сырья (лопарита, перовскита, плюмбомикролита, пирохлора), относящегося к трудно вскрываемому (температура вскрытия больше 100°C; продолжительность вскрытия более 10 ч; высокие материальные потоки, расходы реагентов и энергоресурсов). В то же процессы разложения в гетерогенной системе «твердое вещество – органический растворитель» с заменой воды как среды протекания химической реакции на органический реагент (*метод сольвометаллургии*) позволяют при пониженных температурах не растворять исходный минеральный продукт полностью, а селективно переводить целевой компонент в органическую фазу.

В данной работе в качестве неводного растворителя был использован высокомолекулярный одноатомный алифатический спирт н-октанол, содержащий фтористоводородную кислоту, которая в сольвопроцессе играет роль как вскрывающего, так и комплексообразующего реагента, позволяющего уже на стадии разложения отделить фторсодержащие комплексные соединения ниобия и тантала от нерастворимых фторидов, в том числе радионуклидов уранового и ториевого ряда, входящих в структуру исследуемых минералов.

Последовательность переработки титано-тантало-ниобатов неводным фторсодержащим растворителем можно представить следующим образом:

насыщение н-октанола (или другого одноатомного алифатического спирта, или смеси одноатомных спиртов ROH (R = C₆-C₈), включая стерические изомеры) фтористоводородной кислотой с получением экстрагента, содержащего 130-150 г HF в 1 л;

проведение сольвопроцесса – взаимодействие титано-тантало-ниобата с содержащим HF экстрагентом при 20±2°C в течение 0.5-1.0 ч с образованием коллективного экстракта ниобия и тантала и нерастворимого фторидного кека, с полным отделением радионуклидов уранового и ториевого ряда;

получение из экстракта либо смешанного оксида ниобия и тантала, либо индивидуальных оксидов этих тугоплавких металлов с содержанием 96-99% ниобия и тантала;

сульфатизация нерастворимого фторидного кека с последующим водным отделением из сульфомассы радионуклидов.

В качестве конечных продуктов были получены пентаоксиды ниобия и тантала, содержащие Nb₂O₅ ≥95%, Ta₂O₅ ≥1.5% и примесные элементы на уровне <2·10⁻⁴ - 5·10⁻² мас.%, а также коллективный оксидный концентрат, содержащий >99% суммы Nb и Ta, которые можно использовать как прекурсоры для получения фтористых солей ниобия и тантала с последующей переработкой в металлический порошок.

P-69

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ИЗ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Ф. А. Ворошилов, А. В. Гайворонский

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр-т Ленина, д. 30, г. Томск, 634050, Россия
E-mail: k43@mail.ru*

В настоящее время все более возрастающий научный и промышленный интерес представляет поиск альтернативного способа производства металлического титана для замены дорогого Kroll-процесса, основы которого разработаны еще в 1946 году. Основная цель в разработке альтернативного процесса – уменьшение количества стадий либо за счет полной замены, либо за счет объединения отдельных операций¹.

Наиболее известны такие альтернативные проекты как Ginatta-процесс и FFC-процесс. Ginatta-процесс основан на восстановлении $TiCl_4$ в расплаве $NaCl$. По данному проекту была построена опытно-промышленная установка мощностью около 7 т/год. Рабочая температура расплава составляла $950^\circ C$, ток – 50 кА, получаемые осадки содержали 0,059% кислорода и 0,0566% хлора. Проработав несколько лет, проект был остановлен из-за невозможности решения инженерных задач. Основная из них – создание мембраны, предотвращающей обратное окисление титана. Другой известный проект – FFC-процесс – разработан в 2000 г. на факультете материаловедения Кембриджского университета. Электролиз проводят в расплаве $CaCl_2$ с применением диоксида титана в качестве катода. За счет электролиза идет образование активных ионов металлического кальция, которые, в свою очередь, химическим путем восстанавливают диоксид. На получение 1 кг титана расходуется 20 кВт·ч энергии, температура процесса $950^\circ C$.

Стоимость получаемого металлического титана зависит не только от способа получения, но и от цены исходных соединений. Поэтому большинство разрабатываемых проектов связаны с переработкой диоксида титана как наиболее доступного соединения. Разрабатываемый нами процесс основан на электролитическом получении металлического порошка титана из расплава $KF-KCl-K_2TiF_6-TiO_2$. Для коммерческого применения состав электролизной ванны должен содержать не менее 2-4% восстанавливаемого оксида. В целях повышения растворимости диоксида титана в эквимолярную смесь $KCl-KF$ вводится гексафтортитанат калия. Установлено, что при содержании в смеси 15-20% K_2TiF_6 растворимость диоксида титана составляет 2-8% в диапазоне температур $650-750^\circ C$. В ходе проведенных опытов по электролитическому восстановлению при различных условиях получены катодные осадки, содержащие не только титан в виде порошкообразных частиц, но и соли электролита. Количество выделяемого титана зависит от многих факторов, главным их которых является плотность тока. Она влияет не только на выход по току, но и на размер частиц. Было проведено исследование влияния плотности тока в интервале 0,2-2,0 А/см² на морфологию осадка. Гранулометрический анализ показал, что размер полученных нами частиц порошка находится в диапазоне 200 нм–10 мкм и увеличение доли крупных частиц растет с повышением плотности тока. При проведении экспериментов использовался расходоуемый анод из графита и защитная атмосфера.

¹Карелин В.А. Перспективные технологии получения титана. Томск: Изд-во ТПУ, 2013. –111 с.

МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ MnS – YF₃

Д. А. Рябоволова, Л. Н. Молина

Тюменский государственный университет,
ул. Семакова, д. 10, Тюмень, 625003, Россия
E-mail: monina83@yandex.ru

Литературных данных о микроструктуре системы MnS – YF₃ нет. Ранее получены данные о характере взаимодействия при субсолидусных температурах в системах MnS – LnF₃ (Ln = La, Ce, Gd¹, Er²). Иттрий находится в ШВ-подгруппе и по свойствам близок к редкоземельным элементам. По ионному радиусу он располагается между диспрозием и гольмием. В системе MnS – YF₃ синтезированы образцы, содержащие 90, 66.6(6), 50, 33.3(3), 20, 10 мол. % YF₃. По данным рентгенофазового анализа в образцах присутствуют 2 фазы – MnS и YF₃. Расслоение сплава наблюдается во всех образцах (рис. 1в), однако полного расслоения на два компонента не происходит, что подтверждается данными микроструктурного анализа. Микроструктура образцов различного состава в области, обогащенной MnS, идентична (рис. 1а, 2а). Основную часть занимают большие кристаллы светлого цвета MnS, отчетливо просматривается межзеренное пространство. Фаза YF₃ темного цвета представлена в виде кристаллов, рассредоточенных по всей поверхности образца, и кристаллов в пространстве между зернами MnS. В области, обогащенной YF₃ (рис. 1б, 2б, местами присутствует дендритная структура зерен MnS, но большую часть образца занимают отдельные, игольчатые кристаллы MnS. Физико-химические характеристики компонентов системы и наличие расслаивания в ней не предполагают образование областей гомогенности на основе MnS и YF₃.

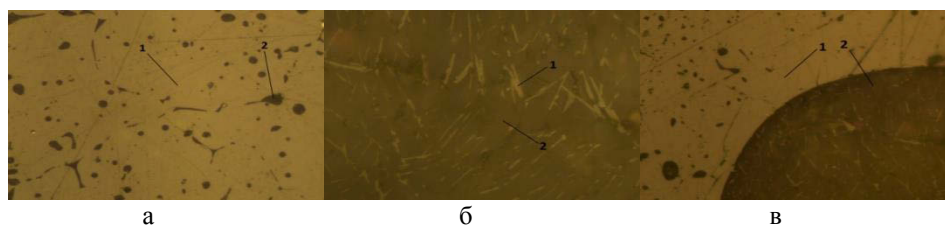


Рис. 1. Микроструктура образца, содержащего 90 мол. % YF₃: 1- фаза MnS; 2 – фаза YF₃

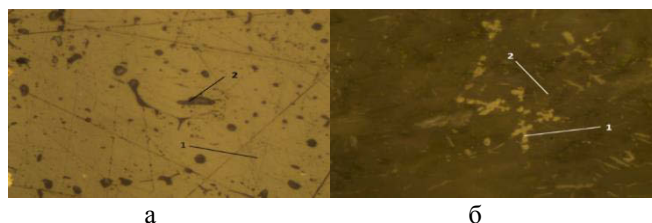


Рис. 2. Микроструктура образца, содержащего 50 мол. % YF₃: 1 – фаза MnS; 2 – фаза YF₃

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания №2014/228 НИИР №996.

¹Monina L.N. *et al. Int. Symposium on inorganic Fluorides: Chemistry and Technology*. 2014, p.80.

²Молина Л.Н. *et al. Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах»*. 2015, с.372.

P-71

СИСТЕМА MnS – MnF₂

Л. Н. Молина, Д. Н. Озерова

Тюменский государственный университет,
ул. Семакова, 10, 625003 Тюмень, Россия
E-mail: monina83@yandex.ru

Система MnS – MnF₂ изучена методом микроструктурного анализа (МСА). Сплавление шихты заданного состава проводили в графитовых тиглях в инертной атмосфере индукционным воздействием токов высокой частоты.

МСА образцов системы позволяет сделать заключение об эвтектическом типе взаимодействия между MnS и MnF₂. При МСА образцов содержащих 3, 6, 10, 15, 20, 25, 33.3(3), 50, 66.6(6), 75, 80, в отраженном свете наблюдалось только две фазы – светлые кристаллы MnS и темные MnF₂. В образцах, содержащих 3, 6 мол. % MnS из расплава первично кристаллизуются зерна MnF₂. В межзернном пространстве кристаллизовалась эвтектика. Но зерна MnS присутствуют в двух вариантах: мелкие и чуть крупнее. Образец состава 10 мол. % MnS максимально приближен к эвтектическому. Ближе к центру кристаллизации эвтектические зерна точечные и расходятся (подобно фейерверку) к краям, становясь чуть более продолговатыми. В последующих образцах первичными являются кристаллы MnS. Характерная дендритная структура кристаллов MnS наблюдается в образцах, содержащих от 15 до 25 мол. % MnS. При содержании MnS больше 50 мол. % скелетная структура не наблюдается, видны лишь разрозненные зерна. В образцах составов 1:2, 1:1, 2:1 наблюдается изменение эвтектического пространства по сравнению с другими образцами. Наряду с классической мелкозернистой эвтектикой отчетливо наблюдаются довольно крупные зерна темного цвета (MnF₂). В образце состава 75 мол. % MnS эвтектика представлена только мелкодисперсной смесью (тип «отпечатков пальцев»).

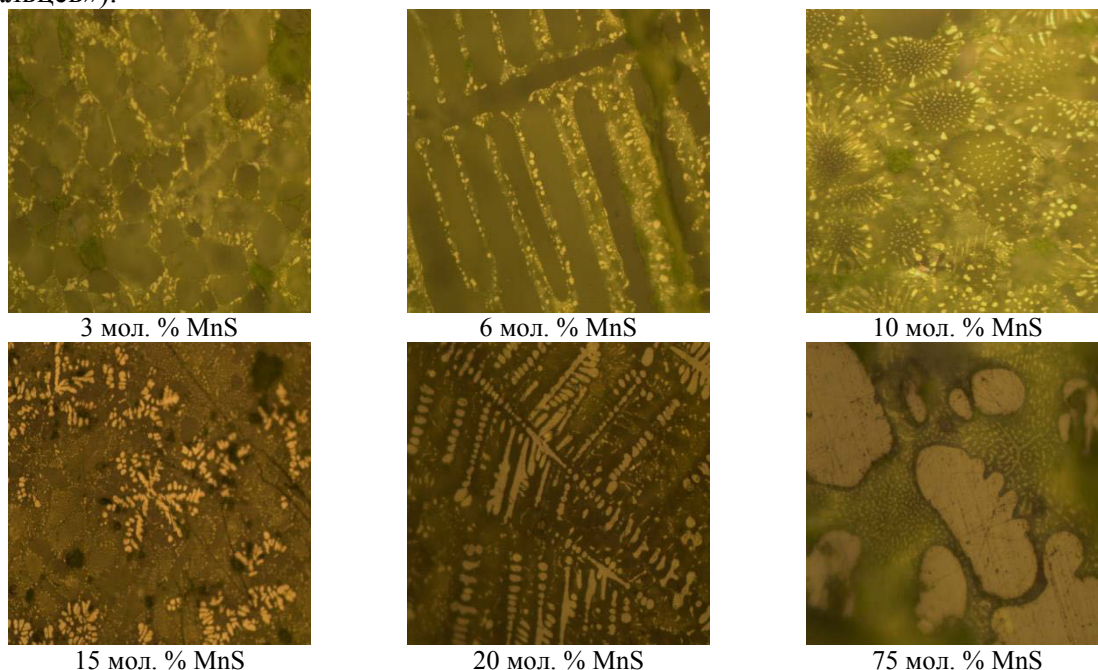


Рис. 1. Фотографии микроструктуры образцов системы MnS – MnF₂, кристаллизованных из расплава
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания №2014/228 НИР №996.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДА ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРЕ ФТОРИДА АММОНИЯ

А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, А. Д. Киселев, Е. И. Курченко

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
пр-т Ленина, д. 30, г. Томск, 634050, Россия,
E – mail: evgenii@tpu.ru*

Фторид циркония ZrF_4 является продуктом разложения гептафторцирконата аммония $(NH_4)_3ZrF_7$ при температуре от 380 до 410°C, во фторидных технологиях получения диоксида циркония¹.

Вызывает интерес процесс комплексообразования фторида циркония в насыщенном растворе фторида аммония.

Для определения оптимальных условий процесса комплексообразования в водном растворе проведена серия экспериментов по определению зависимости степени фторирования от времени и температуры проведения процесса.

В экспериментах использовали продукт следующего состава: $(NH_4)_3ZrF_7$ – 96,05%, $(NH_4)_2SiF_6$ – 0,53%, $(NH_4)_2TiF_6$ – 0,3%, AlF_3 – 1,78%, FeF_3 – 1,54%.

Навеску продукта фторировали в насыщенном растворе фторида аммония, взятого в количестве, стехиометрически необходимом для получения фтораммонийного комплекса циркония:



Полученный продукт фильтровали, маточник – раствор фторида аммония, твердый остаток – растворимый фтораммонийный комплекс циркония – растворяли в избытке воды для отделения растворимого соединения от непрореагировавшего фторида циркония. По нерастворимому остатку определяли степень фторирования.

Процесс перехода ZrF_4 в раствор протекает на 70% в течение 5 мин уже при комнатной температуре (20°C), что свидетельствует о высокой скорости химической реакции образования фтораммонийных комплексов циркония.

С увеличением температуры степень фторирования возрастает линейно.

Комплексообразование с наилучшей степенью перехода циркония в раствор достигалось при 80°C в течение 30 мин. При 60°C 98%-ная степень перехода циркония в раствор достигается при фторировании от 40 до 50 мин.

Полученные результаты позволяют рекомендовать технологические условия для проведения процесса комплексообразования фторида циркония: температура – от 60 С до 80°C, время – не менее 30 минут.

¹Раков Э.Г. et al. Основные свойства неорганических фторидов. М.: Атомиздат, 1976.

²Блюменталь У. Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.

³Миллер Г. Л. Цирконий. М.: Изд-во иностранной литературы, 1955.

P-73

АЦИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛПОЛИФТОРАЛКИЛКЕТОНОВ

М.А. Курыкин^a, А.Ф. Ермолов^b, А.Ф. Елеев^c

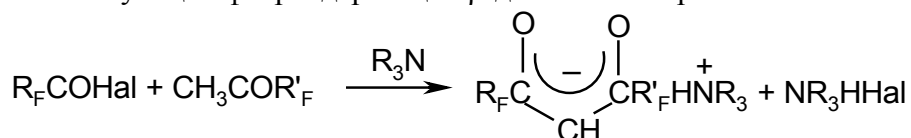
^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия

^bФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ, Свободный пр-т, д. 4, Москва, 111123, Россия

^cФГУП «ГосНИИОХТ», ш. Энтузиастов, д. 23, Москва, 111024, Россия

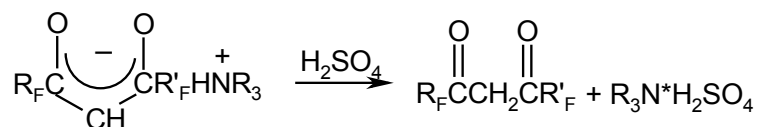
E-mail: mak@ineos.ac.ru

Установлено, что галогенангидриды и ангидриды полифторкарбоновых кислот R_FCOHal и $(R_FCO)_2O$, (где $Hal = Cl, F$, а $R_F = XCF_2(CF_2)_n$ при $X = H, Cl, F$ и $n = 0-7$), в реакции с метилполифторалкилкетонами в присутствии двух эквивалентов третичных аминов образуют соответствующие фторсодержащие β -дикетонаты триалкиламмония.



Эти реакции следует рассматривать как частный случай ацилирования фторсодержащих карбанионов (в данном случае «мезомерных» енолят-ионов), генерируемых действием третичных аминов на фторсодержащие СН-кислоты. Исторически первым примером подобных превращений явилось ацилирование 1-Н-тетрафторэтансульфотриоксида с образованием кетонов^{1,2}.

При обработке полученных дикетонатов минеральными кислотами образуются соответствующие фторсодержащие β -дикетоны с выходом более 75%.



1,1-Дифторацетон, ацетон, пинаколин и ацетофенон в аналогичных условиях ацилированию с образованием соответствующих β -дикетонатов триалкиламмония, не подвергаются, что, вероятно, обусловлено их пониженной СН-кислотностью по сравнению с метилполифторалкилкетонами. При этом преимущественно осуществляется альтернативный процесс - взаимодействие третичных аминов с ацилирующими реагентами, описанное, в частности, на примере образования β -диэтиламинovinилперфторалкилкетонов в реакциях перфторацетилхлоридов с триэтиламино³.

¹ Актаев Н.П., Рагулин Л.И., Сокольский Г.А., Кнунянц И.Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, № 2, с. 366-371.

² Елеев А.Ф., Чехолин В.К., Ермолов А.Ф., Кутепов А.П., Сокольский Г.А. *ЖВХО им. Д.И.Менделеева*, 1981, т. 25, № 2, с. 103-105.

³ Платошкин А.М., Чебурков Ю.А., Кнунянц И.Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, № 1, с. 112-119.

АНОМАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ω -БРОМОКСАПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. А. Гринберг^a, Н. А. Майорова^a, Е. И. Маевский^b, Н. Д. Каграманов^c, А. А. Тютюнов^c, С. Р. Стерлин^c

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 5, 119071, Москва, Россия

^bИнститут теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
ул. Институтская, 3, 142290, Пущино, Московская обл., Россия

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

Ранее было показано¹, что состав продуктов анодного окисления ω -галогенкарбоновых кислот $\text{HalC}_n\text{H}_{2n}\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) определяется длиной углеводородной цепи: образование α, ω -дигалогеналканов наблюдается лишь для высших членов ряда ($n = 4 \div 10$ в зависимости от природы галогена).

Нами установлено, что в ряду ω -бромоксаперфторкарбоновых кислот $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (1) ($n = 0-3$) анодное окисление двух низших гомологов (1, $n = 0, 1$) также характеризуется аномальным электрохимическим поведением. В условиях электросинтеза Кольбе эти кислоты образуют сложную смесь соединений, в которой гомодимеры Кольбе обнаружены не были (ГЖХ-МС). В то же время в случае 1 ($n = 1$) промежуточное образование соответствующего ω -бромоксаперфторалкильного радикала было доказано реакцией анодного кросс-сочетания с трифторуксусной кислотой, что привело к образованию кросс-димера Кольбе $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ с 50%-ным выходом. Электроокисление высших гомологов кислот 1 ($n = 2, 3$) приводит к образованию гомодимеров Кольбе с выходами 80-85%.

Вероятно, различное электрохимическое поведение кислот 1 связано с различной энергией адсорбции генерируемых в ходе электролиза радикалов на материале анода, чему благоприятствует донорно-акцепторное взаимодействие эфирных атомов кислорода с анодом² и препятствуют стерические затруднения, налагаемые боковыми CF_3 -группами. В случае высших гомологов кислот 1 влияние стерического фактора становится доминирующим, что приводит к миграции радикалов в объем электролита с образованием продуктов димеризации.

¹Pattison F.L.M. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2255.

²Mayorova N.A. et al. *Fluorine Notes*, **2011**, 3(76).

³Laev S.S. et al. *J. Fluorine Chem.* 2001, **110**, 43-46.

P-75

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ ОКСИДА ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

Л. А. Тифлова, А. С. Монаенкова

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: tiphlova@phys.chem.msu.ru

Настоящая работа является продолжением исследований термодинамических свойств фторорганических соединений, которые проводились в лаборатории термодинамики им. В.Ф. Лугинина, она посвящена определению энтальпий образования димера и тримера оксида гексафторпропилена, которые являются фторангидридами перфтор-2-метил-3-оксагексановой и перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанонановой кислот. Выбор объектов исследования обусловлен применением олигомеров оксида гексафторпропилена в органическом синтезе и необходимостью проведения технологических расчетов в процессах с их участием.

Литературные данные о термодинамических свойствах олигомеров оксида гексафторпропилена отсутствуют. В лаборатории термодинамики ранее были определены энтальпии образования производных олигомеров оксида гексафторпропилена - перфтор-2-метил-3-оксагексановой и перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанонановой кислот¹. Их энергии сгорания в кислороде при 298, 15 К были измерены в калориметре с вращающейся платинированной бомбой и использованы для расчета стандартных энтальпий образования этих соединений в жидком состоянии.

По данным ГЖХ образцы димера и тримера оксида гексафторпропилена имели чистоту 99.99 и 99.92 мас.% соответственно.

Определение энтальпий образования димера и тримера оксида гексафторпропилена проводилось методом калориметрии растворения. В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298, 5 К были измерены энтальпии реакций димера и тримера оксида гексафторпропилена и перфтор-2-метил-3-оксагексановой и перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанонановой кислот с водным раствором NaOH (0.927 М). Калориметрический сосуд, изготовленный из титана, был изнутри покрыт защитным слоем парафина для предотвращения контакта компонентов исследуемой системы с материалом сосуда. Подъем температуры в опытах измерялся медным термометром сопротивления. Термометрическая чувствительность калориметра - $3 \cdot 10^{-5}$ К. Количество выделяющейся тепловой энергии определялось электрическим способом с помощью потенциометрической схемы.

По полученным данным с использованием литературных данных по энтальпиям образования растворов фторида и гидроксида натрия были рассчитаны энтальпии образования димера и тримера оксида гексафторпропилена в жидком состоянии. Кроме того, был рассчитан вклад группы $[-CF_2OCF(CF_3)-]$ в энтальпию образования исследуемых фторорганических веществ и предложена формула для оценки энтальпий образования неизученных олигомеров оксида гексафторпропилена.

¹ Лукьянова В.А. и др. *Журн. физ. химии*, 2013, **87**(2), 348-349.

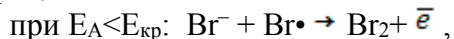
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНОВОГО И ПАЛЛАДИЕВОГО АНОДОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРФТОРОКТИЛБРОМИДА

О. Н. Чечина

Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

Электрохимический синтез газопереносающего вещества перфтороктилбромида ПФОБ на основе перфторпеларгоновой кислоты ПФП и NaBr имеет особенности. Поляризационные исследования показали, что все вольтамперные зависимости в водноацетонитрильном растворе NaBr на электрохимически активированном платиновом или палладиевом аноде имеют характерную одноэлектронную волну окисления иона Br⁻.

Спад тока после достижения значения потенциала анода E_A равнозначению «критического» E_{кр} связан с тем, что механизм молизации брома путём электрохимической десорбции сменяется механизмом гетерогенной рекомбинации:

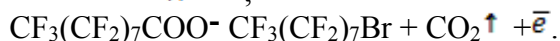
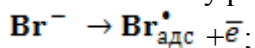


На палладии заполнение поверхности атомами Br[•] по сравнению с платиной наблюдается при более положительных анодных потенциалах (соответственно 2,6 В и 3,0 В).

По-видимому, чем более выражена способность материала анода хемосорбировать электрически нейтральные частицы (атомы, молекулы и их димеры, а также радикалы), тем менее вероятна перекрёстная конденсация и более вероятна конденсация одинаковых частиц при тех потенциалах, когда их концентрация на поверхности достигает необходимых значений. Критическим потенциалом начала синтеза Кольбе E_{кр} разделяют области с более вероятным механизмом электрохимической десорбции на энергетически неоднородной поверхности анода (область меньшей поляризации) и с более вероятным механизмом прямой конденсации. Прямая конденсация перфторалкильных радикалов происходит на гладкой энергетически однородной поверхности анода в результате разряда молекулярных димеров фторкарбоновой кислоты ФКК.

Проблема получения ПФОБ связана с износом платинового анода, неустойчивостью электрохимических характеристик платины вследствие слабой хемосорбции анионов ФКК, а также склонностью индуцировать димеризацию по Кольбе.

Таким образом, для электрохимического синтеза ПФОБ на основе ПФП кислоты можно предположить схему реакции по механизму электрохимической десорбции¹:



Процесс осуществлён в растворителе MeCN:H₂O = 1:1 на платиновом или палладиевом аноде. В случае использования платины продукт содержал некоторое количество димера Кольбе ПФП кислоты, особенно, в начальном (индукционном) периоде электролиза. Индукционный период удаётся предотвратить путём предварительного, до включения тока, введения в электролит добавки ПФОБ. За счёт синергетического эффекта образования сверхструктур газопереносчика этот приём деполяризует анодный процесс разряда анионов ФКК и предотвращает образование и накопление в прианодном пространстве, как атомарного брома, так и нейтральных перфторированных димеров Кольбе.

¹Чечина О.Н. et al. *FluorineNotes*, 2012. Т. 2 (81).

P-77

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ

В.А. Маталин, Г.И. Каурова, А.А. Людикайнен, Н.Б. Лесневская, Т.В. Михайлова

*ФГУП Российский Научный Центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия,
E-mail: matalin.v@yandex.ru*

До сих пор подбор оптимальных условий электрохимического фторирования производится эмпирически, с учетом выработанных многолетней практикой правил. Механизм электрохимического фторирования рассматривается различными исследователями по-разному¹⁻⁴.

С целью определения механизма электрохимического фторирования были проведены исследования поведения никелевого анода в различных растворах жидкого фтористого водорода^{4,5}. Методом быстрого гальваностатического импульса были сняты анодные кривые заряжения на никеле в растворах уксусной кислоты, пиридина и воды во фтористом водороде, а также в безводном HF. Показано, что единственным электрохимическим процессом при потенциалах, соответствующих электрохимическому фторированию, является разряд иона фтора. Замедленной стадией процесса электрохимического фторирования является стадия диффузии исходных соединений к поверхности анода и отвода от нее продуктов реакции.

Для проверки данного предположения проведены опыты по изучению конкурирующих реакций при электрохимическом фторировании смеси двух соединений, отличающихся по своей структуре. В опыте по электрохимическому фторированию смеси CH_3COF и $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ за исследованный период электролиза (142Ач/л) протекала преимущественно реакция фторирования CH_3COF .

В опыте по электрохимическому фторированию (ЭХФ) смеси $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ и $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ в первой стадии электролиза наблюдалось в основном ЭХФ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ с подавлением ЭХФ $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$. По-видимому, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ сильнее адсорбируется на аноде, чем $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$. Наиболее резкое снижение концентрации $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ в электролите наблюдается в первой стадии электролиза, затем оно замедляется. Очевидно, после замены на фтор одного или нескольких атомов водорода в молекуле $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ его адсорбционная способность меняется или, по крайней мере, становится соизмеримой с адсорбционной способностью $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$.

Полученные данные подтвердили, что замедленной стадией процесса электрохимического фторирования является стадия диффузии исходных соединений к поверхности анода и отвода от нее продуктов реакции. Это означает, что скорость электрохимического процесса определяется диффузионными ограничениями у поверхности анода и необходимо осуществление активного перемешивания электролита в зоне реакции, т.е. в области электродного пакета.

На основе полученных данных разработаны универсальные электролизеры токовой нагрузкой 2 и 30 кА, позволяющие получать на одном и том же оборудовании фторсоединения различных классов.

¹ Hackerman N. *et al*, *Electroch. Acta*, **12**, 535 (1967).

² *Органическая электрохимия*, М.: Химия, 1988.

³ Каурова Г.И. *et al* *Электрохимия*, 1967, **3**, 1222;

⁴ Серушкин И.Л. *et al* *Электрохимия*, 1975, С.705; 1976, С.154, 442, 660; 1978, С.58.

⁵ В.А. Маталин, *Синтез перфторированных органических соединений методом электрохимического фторирования в присутствии третичных аминов*. Дисс. на соискание уч. ст. к.х.н., 2008.

СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПЕРФТОРИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

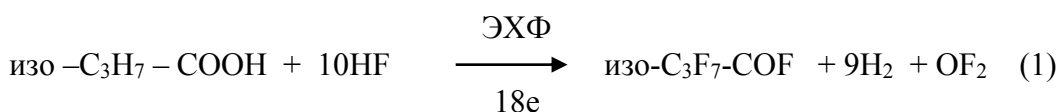
**В. А. Маталин, Г. И. Каурова, А. А. Людикайнен, Н. Б. Лесневская,
Т.В. Михайлова**

ФГУП Российский Научный Центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия,
E-mail: matalin.v@yandex.ru

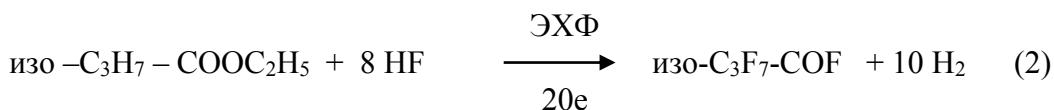
Согласно литературным данным ¹, при электрохимическом фторировании (ЭХФ) соединений, содержащих углеродную цепь изо-структуры, наряду с продуктом фторирования, обладающим неизменным углеродным скелетом, в значительном количестве образуется продукт фторирования нормальной структуры, т.е. параллельно протекает реакция изомеризации.

Проведено исследование процесса синтеза этилового эфира перфторизомаляной кислоты реакцией этилового спирта с сырцом (смесью жидких продуктов электролиза), полученным при электрохимическом фторировании изомаляной кислоты, и сырцом от электрохимического фторирования (ЭХФ) этилового эфира изомаляной кислоты.

Реакцию электрохимического фторирования (ЭХФ) изомаляной кислоты можно представить следующим уравнением:



Электрохимическое фторирование этилового эфира изомаляной кислоты упрощенно можно представить уравнением (2):



Синтез этилового эфира перфторизомаляной кислоты реакцией этилового спирта с фторангидридом перфторизомаляной кислоты представлено уравнением (3):



Анализ продуктов реакции показал, что наряду с целевым соединением (этиловым эфиром перфторизомаляной кислоты) при электролизе как в случае ЭХФ изомаляной кислоты, так и в случае ЭХФ этилового эфира изомаляной кислоты, получается этиловый эфир перфтормаляной кислоты нормального строения.

Соотношение продуктов изо-структуры и н-структуры, равное 2:1, дает возможность предположить одновременное протекание процесса ЭХФ как по реакции фторирования с сохранением исходной структуры углеродной цепи, так и по реакции фторирования с изомеризацией углеродной цепи.

¹ Н.В. Игнатъев *et al.* *J. Fluorine Chem.*, **124**, (2003), 21-37

P-79

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРФТОР-3-МЕТОКСИПРОПИОНИЛФТОРИДА

**В. А. Маталин^а, А. А. Людикайнен^а, Г. И. Каурова^а, Н. В. Пеганова^а,
Н. В. Лебедев^б, В. В. Беренблит^б, В. А. Губанов^б**

^аФГУП Российский Научный Центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия,

^бФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука»
ул. Гапсальская, д.1, Санкт-Петербург, 198035, Россия
E-mail: matalin.v@yandex.ru

Проведено исследование способа получения перфтор-3-метоксипропионилфторида (CF₃OCF₂CF₂COF) электрохимическим фторированием метил-3-метоксипропионата (CH₃OCH₂CH₂COOCH₃) с использованием в качестве электролитической добавки триаллиламина (CH₂=CHCH₂)₃N.

Перфтор-3-метоксипропионилфторид является исходным продуктом получения перфтор-3-метоксипропилвинилового эфира (мономера М-60МП), обеспечивающего его сополимерам – фторкаучукам повышенную морозостойкость за счет снижения их температуры стеклования.

Применение добавки (CH₂=CHCH₂)₃N в электролит обеспечивает более полное выделение CF₃OCF₂CF₂COF, растворимость которого в безводном HF достигает 15 масс%. Образующиеся в результате электрохимического фторирования триаллиламина перфторалкил- и перфторциклоалкиламины экстрагируют CF₃OCF₂CF₂COF из электролита.

Выход по току CF₃OCF₂CF₂COF чистотой 96% составил 51%. Выход смеси перфтораминов (продуктов электрохимического фторирования триаллиламина), имеющих самостоятельное применение в технике, составил 22%. Таким образом, суммарный выход полезных продуктов составил 73%.

Предложенный метод синтеза решает задачу разработки способа получения перфторацилфторидов формулы R_fOCF₂CF₂COF с высоким выходом. R_f является перфторированным линейным или разветвленным, алифатическим, преимущественно алкильным, радикалом, содержащим от 1 до 20 (предпочтительно от 1 до 5) углеродных атомов.

¹ В.В. Беренблит *et al.* *Фторные Заметки (Fluorine Notes Journal)*, 2010, **5** (72).

² Патент США 6482 979, МПК C07C 51/263, оп.22.12.1999.

ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСОЕДИНЕНИЙ И АКТИВИРОВАННОГО ФТОРОВОДОРОДА

А. П. Орлов

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия,
E-mail: orlov.ostrov@yandex.ru*

Использование принципа рециркуляции при исследовании и разработке химических технологий общеизвестно¹. Данный принцип использовался при исследовании и разработке эффективных технологий получения фторсодержащих продуктов жидкофазным методом фторирования фтороводородом в присутствии катализаторов² с обеспечением 100 % конверсии и 92-98 % выхода целевого продукта.

Использование проточно-циркуляционного принципа при исследовании синтеза различных фторсодержащих органических продуктов позволило обнаружить возможность реализации нанодисперсно-диссипативного состояния метастабильной двухфазной (пар-жидкость) жидкости³. Уравнение состояния данной жидкости имеет вид:

$$P_{ж.} = P_{пар.} - \frac{2\sigma\beta}{r} - \beta \frac{\partial\sigma}{\partial r} - \frac{r}{3} \frac{\partial P_{ж.}}{\partial r} \quad (1)$$

Для получения зародышей фтороводорода необходимо знание работы, затрачиваемой на их образование. С учётом выражения для большого термодинамического потенциала, с учётом (1) уравнение для вычисления работы имеет вид:

$$W = \frac{4}{3} \pi \sigma_{\infty} \beta_{\infty} r_o \left[\frac{1}{3} - \frac{28}{27} \frac{\beta}{k} \frac{1}{r_o} + \frac{42}{27} \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 \frac{1}{r_o^2} \right],$$

где σ_{∞} – поверхностное натяжение жидкости на бинадали; β_{∞} и $\beta = v_n / (v_n - v_{ж.})$ – соотношение объёмов пара и жидкости на бинадали и между бинадалью и спинодалью соответственно; r_o – приведённый радиус зародышевого пузырька пара; $1/k = -\partial\sigma / \partial P$.

Параметры нанодисперсно-диссипативного состояния фтороводорода			
Радиус критического зародыша, нм	Число молекул в зародыше	Работа образования зародыша на спинодали, Дж/зародыш $\times 10^{20}$	Работа образования зародыша, рассчитанная из теплоты испарения, Дж/зародыш $\times 10^{20}$
47	6400	2450	7960

Полученные данные показывают, что для получения фтороводорода в активной нанодисперсно-диссипативной форме необходимо подводить тепла в три раза меньше, чем это реализуется в традиционных процессах фторирования. Этот факт подтверждён экспериментально.

¹Нагиев М.Ф. *Учение о рециркуляционных процессах в химической технологии*, М.: Изд. АН СССР, 1958; *Химическая рециркуляция*, М.: Наука, 1978.

²Орлов А.П. и др. *Технологии получения хладонов жидкофазным методом*, с.24 в книге *Соединения фтора. Химия, технология, применение. Сборник научных трудов. СПб, Изд. Теза, 2009.*

³Орлов А.П. *Новое нанодисперсно-диссипативное (наноупорядоченное) состояние вещества. / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011: в 4т. // Т.2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. докл. С. 487.*

P-81

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ПЕРФТОРЭТИЛИЗОПРОПИЛ КЕТОНА.

Д. Д. Молдавский, Т. А. Биспен, С. А. Зайцев, В. Д. Митичук, И. М. Феничев

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия,
e-mail: sosna1357@yandex.ru*

В РНЦ «Прикладная химия» разработана и реализована технология получения перфторэтилизопропил кетона; далее – кетон (Продукт хладон ПФК-49 – импортозамещающий аналог американского продукта «Novoc-1230»)

В основу технологии получения кетона положена реакция взаимодействия гексафторпропена с гексафторпропенноксидом. Реакция протекает на катализаторе – активном угле, содержащем 10-15% CsF.

Продукт предназначен в качестве пожаротушащего средства и по своим эксплуатационным характеристикам, как показали испытания, проведенные во ВНИИПО МЧС России, не уступает американскому аналогу.

Однако, при использовании его в специальных областях техники, к продукту предъявляются повышенные требования, в том числе и по токсичности. Токсичность продукта, как выяснилось, обусловлена наличием в нем примеси – димера гексафторпропена. Его содержание составляет 0,5 - 1,5%. Димер гексафторпропена представляет собой смесь 3-х изомеров перфторметилпентена. Перфторметилпентены обладают близкой к целевому продукту температурой кипения 48 -52⁰С, что затрудняет их отделение ректификацией. Кроме того, они относительно инертны – во многих реакциях кетон более реакционноспособен, чем перфторметилпентены.

Для удаления их из целевого продукта было предпринято их фторирование элементарным фтором. При этом перфторметилпентены количественно фторируются до перфторгексанов – нетоксичных, как и все перфторированные парафины, соединений и имеющие температуру кипения 56-57⁰С, что позволяет относительно легко отделить их ректификацией до остаточного содержания не превышающего 0,1%. Содержание димеров гексафторпропена не превышает $1 \cdot 10^{-3}\%$, при этом содержание основного вещества составляет 99,8-99,9%

Следует отметить, что кетон в этих условиях практически не взаимодействует с фтором.

Испытания, проведенные в «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека», показали его низкую токсичность, такую же, как и у американского аналога.

Стадия фторирования включена в технологию получения кетона.

СДВИГ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ АКТИВИРОВАННЫМ ФТОРОВОДОРОДОМ

А. П. Орлов

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия,
E-mail: orlov.ostrov@yandex.ru*

При синтезе фторсодержащих соединений фтороводород занимает одно из ведущих мест. Реакции с участием фтороводорода являются каталитическими.

Фтороводород в активном состоянии можно получить без использования катализатора, для этого нужно перевести его в выявленное нами метастабильное состояние двухфазной (жидкость-пар) жидкости¹. Это состояние жидкости было названо, в силу его основных свойств, нанодисперсно-диссипативным².

Интерес представляет определение влияния размерного фактора на сдвиг химического равновесия гомогенных процессов взаимодействия фтороводорода.

С использованием термодинамического подхода при описании нанодисперсных систем получено уравнение, выражающее зависимость потенциала Гиббса от размера пузырька пара для любой жидкости, включая фтороводород:

$$\Delta G \Big|_{r_0}^r = \int_{r_0}^r \frac{\partial G}{\partial r} dr = 2v_{\text{нн}} \cdot \delta\sigma_{\infty} \beta \left[\frac{r-r_0}{r_0 r} + \frac{\beta(r^2-r_0^2)}{kr_0^2 r^2} + \frac{2\beta^2(r_0^3-r^3)}{k^2 r_0^3 r^3} \right],$$

где $v_{\text{спин}}$ - объём жидкой фазы у спинодали; x - доля нанодисперсной фазы в системе; $\beta = v_{\text{п}} / (v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})$ - соотношение объёмов пара ($v_{\text{п}}$) и жидкости ($v_{\text{ж}}$) у бинодали; $1/k = -\partial\sigma / \partial P$; r_0 и r - приведённый радиус критического зародыша пара (r_0), зарождающегося у спинодали и радиус (r) пузырька пара между спинодалью и бинодалью.

Данное выражение характеризует приращение (изменение) потенциала Гиббса фтороводорода при протекании химического взаимодействия в выявленном состоянии жидкости, начиная с момента возникновения зародыша пара. Из этого выражения следует, что константа химического равновесия определяется размером образующегося нанопузырька пара фтороводорода, что делает возможным осуществление химических взаимодействий, которые при обычном состоянии жидкости не протекают.

Это подтверждается результатами исследования окисления железа водой, которое протекает при 500 °С при обычном состоянии воды и при 80 °С при выявленном состоянии.

Взаимодействие гексафторпропилена с фтороводородом в жидкой фазе протекает только в присутствии катализатора, например, третичных аминов. При переводе фтороводорода в выявленное состояние реализуется некаталитическое взаимодействие.

¹Орлов А.П. Проточно-циркуляционный метод получения фторсоединений и активного фтороводорода. Настоящий сборник докладов.

²Орлов А.П. Новое нанодисперсно-диссипативное (наноупорядоченное) состояние вещества. / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011г.: в 4т. // Т.2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. Докл. С. 487.

P-83

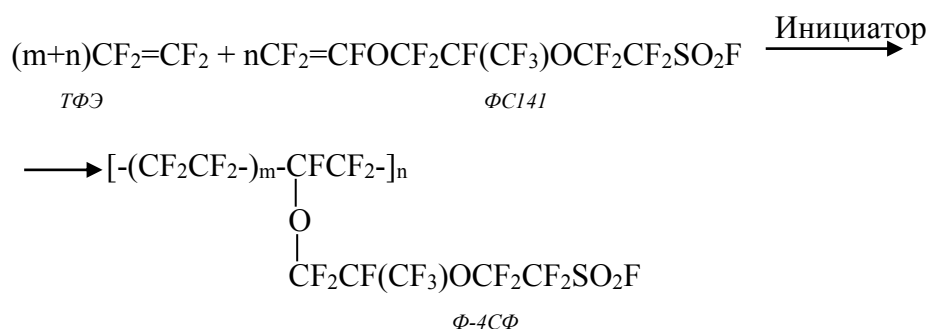
СИНТЕЗ ПЕРФТОРДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ, КИНЕТИКА ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

О. С. Базанова, А. С. Одинок

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: olgabazanova78@mail.ru*

Среди огромного числа органических перекисных соединений особое значение имеют фторсодержащие и перфторированные перекиси, с участием которых синтезируются фторсодержащие полимеры, отличающиеся высокой термо-, тепло-, погодо- и химической стойкостью, а также термодинамической совместимостью с рядом других полимерных материалов. Сочетание этих свойств позволяет широко применять перфторированные полимеры (ПФП) (прежде всего политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена) в различных областях науки и техники.

В докладе представлены исследования природы и свойств перфторированных пероксидов, используемых в качестве инициаторов сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) и мономера перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (ФС-141), в результате которой образуется фторопласт Ф-4СФ:



Большинство рассмотренных инициаторов являются побочными продуктами синтеза мономера ФС-141 и рассматриваются, как инициаторы сополимеризации для получения безотходного производства фторопласта Ф-4СФ. Синтез пероксидов проводили согласно методике с использованием пероксида водорода и соответствующих фторангидридов. Изучали свойства полученных пероксидов, кинетику их термического разложения, устанавливали периоды полураспада, а также исследовали влияние температуры, скорости перемешивания и различных растворителей на выход пероксидов. Большинство перекисей взрываются при нагревании, поэтому разложение проводится в растворителях, так реакции проходят легко и безопасно. Перфторированные пероксиды участвуют в первой стадии получения ПФП - иницировании – зарождении активных центров полимеризации. Эти центры представляют из себя свободные радикалы, возникающие при гомолитическом распаде перфторированных пероксидов под воздействием температуры. В докладе представлено исследование влияния концентрации инициатора на кинетику растворной радикальной сополимеризации ТФЭ и ФС-141. С ростом концентрации инициатора наблюдается:

- линейный рост скорости сополимеризации;
- снижение молекулярной массы образующегося сополимера;
- постоянство состава (эквивалентной массы) сополимера.

СИНТЕЗ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ

В. Г. Барабанов, Б. Н. Максимов, Е. В. Ирисова, А. С. Одинок

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: V.Barabanov@giph.su*

Перфторполиэфиры химически инертны, негорючи, нетоксичны, нерастворимы в большинстве органических растворителей, стойки к концентрированным кислотам, окислителям, они имеют хорошие вязкостно-температурные свойства, низкие температуры застывания, хорошую радиационную стойкость, применимы в высоко агрессивных средах, они стабильны до 400° С, благодаря своим уникальным свойствам перфторполиэфиры находят широкое применение в различных областях современной техники в качестве смазок, масел, гидравлических жидкостей, ПАВ, растворителей ит.п.

Как показали наши исследования, метод окисления фторолефинов в присутствии химических инициаторов более технологичен, чем инициирование УФ-облучением, и не требует специального оборудования.

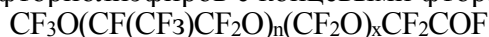
В ФГУП РНЦ «Прикладная химия» разработана технология получения перфторполиэфиров низкотемпературным окислением гексафторпропилена кислородом в присутствии инициатора (элементного фтора) и создана опытно-промышленная установка на 5т/год

Технологический процесс состоит из следующих основных стадий:

1. низкотемпературная сополимеризация гексафторпропилена с кислородом в присутствии инициатора (элементного фтора) с образованием пероксидов перфторполиэфиров:



2. термостабилизация пероксидов перфторполиэфиров с образованием перфторполиэфиров с концевыми фторангидридными группами



3. фторирование концевых фторангидридных (кетонных) групп перфторполиэфиров элементарным фтором с образованием стабильных перфторполиэфиров $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_x\text{R}$, где R - CF_3 или C_2F_5

4. вакуумная разгонка перфторполиэфиров с выделением целевых фракций, приведенных в таблице.

Интервал кип., °С	Упругость пара, мм.рт.ст	Вязкость сст	Мол. масса, а.е.м.	Темп. застыв., °С
80-130	10^{-3}	5-15	1200	<-80
130-180	10^{-5}	50-90	1500	~-70
180-240	10^{-7} - 10^{-8}	100-150	2500	~-50
>240	10^{-10}	400-700	5000	~-40
>320	10^{-14}	1000-1800	10 000	~-30

Перфторполиэфиры на основе тетрафторэтилена отличает ещё более низкая температура застывания (-110 ÷ -130°С). Метод их получения разработан в ФГУП РНЦ «Прикладная химия», планируется наработка продукта на типовой опытной установке.

P-85

ПЕРСПЕКТИВЫ МОНРЕАЛЬСКОГО ПРОТОКОЛА И ПРОИЗВОДСТВО ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ

В. Г. Барабанов, О. В. Блинова

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: V.Barabanov@giph.su*

Потребителями веществ, регулируемых Монреальским протоколом (МП) по веществам, разрушающим озоновый слой (ОРВ), являются важнейшие отрасли промышленности, в первую очередь, производители холодильного оборудования и кондиционеров воздуха, а также пеноматериалов, аэрозольных препаратов (в том числе медицинских) и т.д.

Монреальский протокол находится в постоянном обновлении. Основные его этапы:
- регулирование, вплоть до полного прекращения, производства и потребления ОРВ из Приложений А и В (хлорфторуглероды (ХФУ), бромфторуглероды (галоны)) – 1987-1996г.

- регулирование, вплоть до полного прекращения, производства и потребления ОРВ из Приложения С (гидрохлорфторуглероды (ГХФУ)) – 1996-2020 г.

В настоящее время на встречах Сторон уже рассматривается вопрос о включении в МП новых поправок, чтобы начать регулирование производства/потребления озонобезопасных гидрофторуглеродов (ГФУ), имеющих высокие потенциалы глобального потепления (ППП): ГФУ 134а, ГФУ 125, ГФУ 227еа, и др. Некоторые из Сторон, прежде всего ЕС, уже начали исключение ГФУ и некоторых других парниковых газов на своей территории.

В России исключение ХФУ и галонов сопровождалось переводом промышленности, в первую очередь, на «заменители 1 поколения» - ГХФУ отечественного производства (ГХФУ 22, 21 и др.) и, частично, на «заменители 2 поколения» - импортные ГФУ. Следует отметить, что производство ГФУ (ГФУ 125, ГФУ 152а, ГФУ 227еа, и др.) на базе отечественных технологий в нашей стране имелось, но было прекращено.

Исключение ГФУ потребует внедрения «заменителей 3 поколения», а именно: фторированных простых эфиров, кетонов и олефинов, имеющих нулевые ОРП и очень низкие ППП.

ФГУП РНЦ «Прикладная химия» является разработчиком технологий производства всех поколений заменителей ОРВ: ГХФУ, ГФУ, ПФУ. А в настоящее время завершается разработка технологий нового поколения заменителей ОРВ третьего поколения: фторпропенов, фторкетонен, фторированных эфиров.

Отсутствие отечественного производства заменителей ОРВ приводит к полной зависимости от импорта важнейших отраслей экономики, поэтому создание отечественных производств упомянутых выше веществ является одним из приоритетных направлений в химической промышленности России.

СИНТЕЗ ФТОРПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

А. С. Одиноков, О. С. Базанова

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: oas9@mail.ru*

Протонпроводящие полимеры находят применение во многих отраслях промышленности и научных исследованиях. В промышленности применение протонпроводящих мембран позволяет не только улучшить экологичность производства, но и его эффективность (энергоустановки, электролиз воды, производство хлора и каустика).

Получение фторированных сополимеров – одна из стадий получения мембран – довольно сложный процесс, требующий подробного изучения.

Существует несколько способов проведения сополимеризации тетрафторэтилена с функциональными фтормономерами – в растворителе, в сверхкритических жидкостях, в водоземulsionной системе. Последний способ имеет преимущества по конверсии мономеров и простоте аппаратного оформления.

Исследованы основные закономерности процесса водоземulsionной сополимеризации:

- зависимость состава сополимера от условий проведения процесса;
- зависимость состава сополимера от конверсии мономера;
- основные кинетические параметры процесса сополимеризации;
- зависимость свойств получаемого полимера от содержания примесей в мономерах.

На основании найденных зависимостей предложены особенности механизма данной сополимеризации.

Предложена математическая модель, описывающая перечисленные выше зависимости.

Найден способ получения эмульсии фтормономера в воде с высокой стабильностью и оптимальные параметры процесса сополимеризации в водной эмульсии.

P-87

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРПОЛИОКСАКАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОКИСЛОТ

В. Г. Барабанов, Б. Н. Максимов, Е. В. Ирисова, А. С. Одинокоев, О. С. Базанова

*ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Крыленко, д. 26А,
Санкт-Петербург, 193232, Россия
E-mail: V.Barabanov@giph.su*

Фторсодержащие поверхностно-активные соединения (фтор-ПАВ) значительно превосходят используемые в промышленности углеводородные ПАВ по химической и термической стойкости, по более высокой поверхностной активности ($\sigma = 15\div 20$ мН/м), что расширяет технологические аспекты их использования, обеспечивает снижение расхода их при применении.

Разработаны методы получения фторангидридов карбоновых исульфокислот и на их основе ряд фтор-ПАВ для применения в качестве пенообразователей для пожаротушащих составов, присадок к электролитам, маслам, лакам и т.п. Одновременно, стали доступными для практического использования высокоэффективные неионогенные фтор-ПАВ – перспективный и быстро развивающийся класс ПАВ, ввиду их высокой биоразлагаемости – основного критерия экологической безопасности.

На основе фторангидридов перфторполиоксакарбоновых $\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ и соответствующих фторангидридов сульфокислот $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ получены фтор-ПАВ путем присоединения к ним диметилпропандиамина $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и последующим образованием четвертичных аммониевых оснований (катионактивных фтор-ПАВ)

$\text{R}_F\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}]^+\text{Cl}^-$ где $\text{R}_F=\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_n\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$

и $\text{R}_F\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}]^+\text{Cl}^-$ где $\text{R}_F=\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{-}$
выход фтор-ПАВ 93-95%

Полученные фтор-ПАВ - вазелиноподобные соединения, $d=1,5\text{-}1,56$ г/см³, $\sigma = 16\text{-}20$ мН/м, эффективны в пожаротушащих составах, в присадках к аккумуляторным батареям и др. Сульфамидная группировка ($-\text{SO}_2\text{N}-$) по сравнению с карбамидной ($-\text{CON}-$) значительно более устойчива к щелочному и кислотному гидролизу, что позволяет использовать производные фтор-ПАВ с сульфамидной группировкой в высокоагрессивных средах.

Широкую известность приобрели разработанные эпиламирующие составы на основе производных перфторполиоксакарбоновых кислот, как присадок к маслам и для обработки поверхностей для резкого снижения трения (модификаторы поверхностей)

Исследованы методы синтеза неионогенных фтор-ПАВ – оксиэтилированных фторкислот, фторспиртов, имеющих активный атом водорода, $\text{R}_F\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $\text{R}_F\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где $\text{R}_F=\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_m\text{-}$, $m=1\text{-}3$, $n=3\text{-}10$. Они эффективны как присадки к маслам, как моющие реагенты и являются биоразлагаемыми.

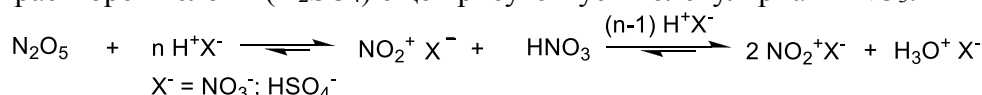
РЕАКЦИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АЗОТНЫМ АНГИДРИДОМ

В. П. Зеленов^а, С. С. Букалов^б, М. И. Стручкова^а, А. Н. Субботин^а

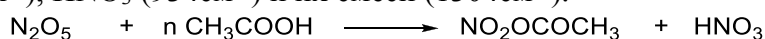
^аИнститут органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., д. 47, Москва, 119991, Россия

^бИнститут элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991, Россия
E-mail: zelenov@ioc.ac.ru

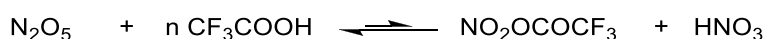
Известно, что N₂O₅ в растворах сильных кислот H⁺X⁻ превращается в NO₂⁺X⁻ и HNO₃, последняя, в свою очередь, подвергается дальнейшей ионизации. При большом избытке кислоты (n ≥ 8) концентрация катиона нитрония NO₂⁺ линейно зависит от доли N₂O₅. Если n ≈ 2, то в растворе кислоты (H₂SO₄) ещё присутствует молекулярная HNO₃.



Взаимодействие N₂O₅ со слабыми органическими кислотами не изучено. Нами исследованы КР спектроскопией реакции N₂O₅ с AcOH и CF₃COOH (TFA). Показано, что N₂O₅ в избытке AcOH (n = 4) превращается в стехиометрическую смесь AcONO₂ и HNO₃. В спектре отсутствует аналитическая линия NO₂⁺ (~1400 см⁻¹), но имеются линии AcONO₂ (~338, 536, ~800 см⁻¹), HNO₃ (934 см⁻¹) и их смеси (1304 см⁻¹).

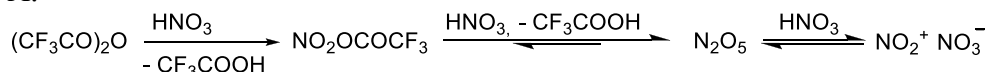


В растворах N₂O₅ в TFA (n = 2–4), в отличие от AcOH, присутствовал NO₂⁺, концентрация которого относительно ковалентной формы ангидрида оставалась практически неизменной, т.е. почти не зависела от избытка TFA. В растворе также обнаружены HNO₃ и CF₃COONO₂ (TFAN) по присутствию линий ~213, ~890, ~1280 см⁻¹, отличных от частот ковалентного N₂O₅ (~860, ~1240 см⁻¹). Итак, образовалась равновесная смесь азотных ангидридов N₂O₅—TFAN с преобладанием в ней исходного N₂O₅.



В ЯМР ¹⁴N спектре свежеприготовленного при 5 °С раствора N₂O₅ в TFA сдвиг составил –62 м.д., который через 0.5 ч сместился до –66 м.д. с уширением линии (лит. δ_NTFAN ~ –80 м.д. и NO₂⁺ ~ –130 м.д.), а затем смещался в обратную сторону из-за разложения N₂O₅. Таким образом, реакция N₂O₅ с TFA является равновесной, что подтверждено квантово-химическими расчётами, проведенными комплексом программ Gaussian 09 Revision D.01 DFT B3LYP/6-311++g(d,p). Свободная энергия Гиббса превращения N₂O₅ в TFAN и HNO₃ составила –81 cal/mol, константа равновесия ≈ 1.08.

Реакция 1 моля трифторуксусного ангидрида (TFAA) с 2 молями HNO₃ дала раствор N₂O₅ в TFA.



Установлено, что в растворах ковалентного TFAN, полученного реакцией N₂O₅ с TFAA и затем растворённого в TFA (1 : 1–4), не было явного присутствия катиона нитрония. Итак, TFA является недостаточно сильной кислотой, которая способна самостоятельно ионизовать N₂O₅ и TFAN, но образующаяся за счёт равновесия HNO₃ генерирует в растворе TFA из ковалентных ангидридов нитрат нитрония. При хранении растворов N₂O₅ в TFA (1 : 1–4, 0–5 °С) обнаружено кислотно-катализируемое разложение N₂O₅ и TFAN с образованием N₂O₄ и HNO₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (пр. №16-29-01042-офи_м).

P-89

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СПИРТАХ.

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

*Институт проблем химической физики РАН,
просп. Ак. Семенова, 1,142432, Черноголовка, Россия
E-mail: kga@icp.ac.ru*

Радикальная теломеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в спиртах, инициированная УФ-излучением, вещественными инициаторами, приводит к образованию фторированных спиртов с общей формулой $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CR}_1\text{R}_2\text{OH}$, где R_1, R_2 – фрагменты молекул спирта, n (~ 1-5) - средняя длина цепи. Такие низкомолекулярные соединения используются для синтеза фторсодержащих поверхностно-активных веществ, теплопроводящих жидкостей, лекарственных веществ и др., но не применимы для создания защитных гидрофобных покрытий и композитов. Радиационно-химический способ инициирования (γ -излучение) позволяет проводить процесс теломеризации ТФЭ в растворах различных телогенов и получать теломеры с длиной цепи от нескольких единиц и десятков до сотен звеньев ТФЭ. Длина цепи зависит не только от условий синтеза, но в значительной мере, определяется растворителем.

В работе в качестве телогенов использованы этанол, трифторэтанол и их смеси различного состава. Процесс радиационной теломеризации был проведен, как при комнатной, так и при низких температурах (в режиме пост-эффекта). Методом кинетической калориметрии исследована кинетика процесса. В этаноле происходит образование теломеров с длиной цепи ~ 1-5 звеньев ТФЭ. При использовании трифторэтанола образуются вязкие коллоидные растворы длинноцепочечных теломеров. Показано, что в трифторэтаноле процесс протекает на порядок эффективнее, чем в этаноле, требуются дозы облучения в несколько кГр для полной конверсии мономера. Молекулярное строение и свойства полученных теломеров изучены методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализов.

Свойства и применимость теломеров зависят не только от функциональных концевых групп, но и от длины цепи. Низкомолекулярные теломеры ТФЭ в этаноле могут использоваться для дальнейшего синтеза, а в трифторэтаноле - для получения фторполимерных композитов. Для создания же гидрофобных покрытий на различные материалы необходимы теломеры с промежуточной длиной цепи, которые, с одной стороны, обладают хорошей термостабильностью, а с другой стороны образуют сплошное покрытие. С целью получения таких теломеров проведена теломеризация ТФЭ в смесях этанола с трифторэтанолом различного состава. Показано, что подбором состава телогена (трифторэтанол+этанол) можно регулировать не только параметры процесса теломеризации (скорость, доза облучения, область протекания реакции и др.), но и свойства полученных теломеров (длина цепи, растворимость, термостабильность). Проводя реакцию в смеси спиртов различного состава, удалось получить теломеры с длиной цепи от нескольких единиц до десятков звеньев ТФЭ, сохраняя при этом спиртовые концевые ОН-группы. Это важно с точки зрения дальнейшего практического использования полученных теломеров, как в качестве промежуточных соединений для синтеза новых веществ, так и при создании защитных гидрофобных антифрикционных покрытий на различные материалы и композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00296).

МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПТФЭ ПРИ ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ

А. Ю. Обвинцев, С. А. Серов, С. А. Хатипов

*“Филиал АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова», пер. Обуха, д. 3, Москва, 105064, Россия
E-mail: obvsun@mail.ru”*

Низкая поверхностная энергия ПТФЭ ограничивает его совместимость с другими материалами, в том числе при создании композиционных материалов. Улучшение адгезионных и контактных свойств поверхности ПТФЭ актуально в связи с его применением в микроэлектронике и необходимостью создания клеевых соединений.

Известно, что воздействие ионизирующего излучения ведет к увеличению адгезии ПТФЭ. Традиционные объяснения увеличения адгезии основываются на том, что воздействие радиации увеличивает содержание полярных групп – карбонильных, гидроксильных, пероксидных и др. Такой подход не объясняет наблюдаемую в эксперименте очень слабую зависимость краевого угла смачивания по воде при дозах выше 200 кГр¹. Кроме того, отсутствие количественной модели не позволяет оценить возможный вклад полярных продуктов в изменение поверхностной энергии облученного ПТФЭ.

Целью данной работы являлось исследование закономерностей увеличения адгезии ПТФЭ при варьировании условий γ -облучения и проведение количественных оценок вкладов различных механизмов в изменение поверхностной энергии. С этой целью проведены измерения углов смачивания по воде и тетрадекану, изотермических токов поляризации и деполяризации на облученных образцах спеченного ПТФЭ (Ф4), спрессованных дисках из облученного порошка ПТФЭ (Ф4П), образцах ПТФЭ предварительно модифицированных дозой 200 кГр выше температуры плавления (Ф4РМ). Облучение образцов проводили при комнатной температуре в присутствии атмосферного кислорода дозами: 10; 50; 100 кГр.

Обнаружено значительное увеличение работы адгезии с увеличением дозы облучения. Влияние облучения на работу адгезии по воде для Ф4РМ выше, чем для Ф4 и Ф4П. По тетрадекану изменения работы адгезии для Ф4 и Ф4РМ с дозой облучения близки. Влияние рН среды на работу адгезии проявляется наиболее сильно для облученного Ф4 и очень слабо на Ф4РМ. Определен вклад различных составляющих в работу адгезии. Вклад дисперсионной составляющей в работу адгезии для Ф4РМ значительно меньше (в 5 раз), чем полярной составляющей. Для Ф4 эти вклады отличаются в 1.5 раза. Дисперсионный вклад в работу адгезии согласуется с расчетными значениями по теории Лифшица. Для объяснения увеличения полярной составляющей рассмотрен механизм, связанный с накоплением в облученном ПТФЭ долго-живущих электрон-дырочных пар². Диссоциация ионных пар и межфазный перенос зарядов способствует формированию двойного электрического слоя на границе раздела фаз, что ведет к значительному снижению углов смачивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12049).

¹Обвинцев А.Ю. et al. VI Всероссийская Конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий». РХТУ им. Д.И. Менделеева. М. 20-22 октября 2015 г. М.: С. 262-267.

²Хатипов С.А. et al. Радиационно-индуцированная электропроводность и поляризация полимерных диэлектриков. Изд. «Техсервис», 2011.

P-91

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В. М. Бузник^а, А. С. Беспалов^а, Л. Н. Никитин^б, И. С. Чащин^б

^а *Государственный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, 105005, ул. Радио, д. 17, Москва, 105005, Россия*

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

E-mail: admin@viam.ru ; larina@ineos.ac.ru

Пористые материалы, создаваемые из волокон, активно применяются для теплоизолирующих и других целей. Исходными материалами для них могут быть различные полимеры и керамики, в первую очередь оксидная. В отличие от полимеров, оксиды имеют высокие температуры плавления – для SiO₂ она равна 1728°C, а для Al₂O₃ – 2050°C, поэтому неорганические пористые материалы применимы и при температурах выше 1000°C, кроме того они могут использоваться для огнестойких изделий. Присутствие воды в межволоконном пространстве в худшую сторону меняет теплофизические и эксплуатационные свойства материала, поэтому актуальна задача гидрофобизации волокон для предохранения изделий от проникновения воды.

В докладе описывается применение метода гидрофобизации кварцевых керамик пористого материала из оксида кремния марки ТЗМК-10 с использованием в качестве гидрофобизатора раствора фторпарафина марки ППУ-90 в сверхкритическом CO₂ (СК-CO₂).

Была выполнена гидрофобизация пластин образцов ТЗМК-10 с помощью порошка фторпарафина в автоклаве при давлении CO₂ 20 МПа и температуре 70 °С, что обеспечивало сверхкритическое состояние диоксида углерода. Процесс, в ходе которого, происходило растворение молекул фторпарафина в СК-CO₂ и его проникновение внутрь образца, продолжался в течение 3 часов. Затем производилась декомпрессия автоклава.

Измеренные значения угла смачивания после модифицирования достигают 155°, что соответствует супергидрофобному состоянию. Найдено, что за 5 часов контакта в условиях насыщенных водяных паров угол уменьшается на 9°.

Авторы благодарят РФФИ (грант №16-29-05334-офи-м) за финансовую поддержку.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И. Б. Коновалова, А. А. Жаров

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

Перфтопропилвиниловый эфир (ПФПВЭ) не образует гомополимеров путем радикальной полимеризации при обычных давлениях, но способен полимеризоваться при высоких давлениях. Полимеризация ПФПВЭ была проведена при давлениях 3–12 кбар (300–1200 МПа) и температурах 50–240°C. Было обнаружено, что скорость полимеризации под давлением растет с температурой до определенного предела, по достижении которого скорость полимеризации и выход полимера стремятся к нулю, т.е. наблюдается предельная температура полимеризации. Установлено, что предельная температура полимеризации зависит от давления. Логарифмическая зависимость предельной температуры термической полимеризации от давления представлена на рис. 1.

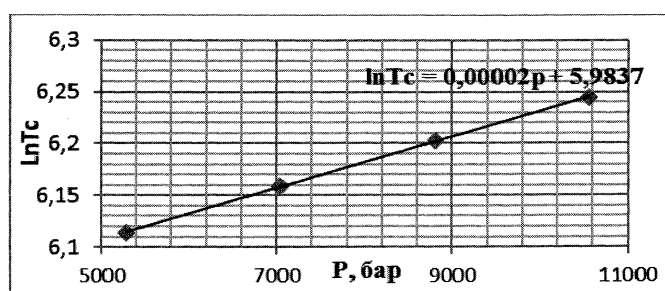


Рис. 1 Зависимость $\ln T_c$ от давления
 $\ln T_c = 0,00002x + 5,9837$

Экстраполяция кривой рис.1 на $P=1$ бар позволяет оценить предельную температуру при обычном давлении: при $P=1$ бар $T_c = 124^\circ\text{C}$. Данные о предельных температурах реакции полимеризации ПФПВЭ и измеренных величинах ΔV (объем реакции) были использованы для оценки энтальпии полимеризации ΔH при помощи уравнения Клаузиса-Клапейрона:

$$d\ln T_c/dP = \Delta V/\Delta H$$

Значения ΔV и рассчитанные величины ΔH при разных давлениях приведены в таблице.

T_c , К	P , МПа	ΔV , см ³ /моль	ΔH , ккал/моль
452	528,0	-(8,4±1)	-(10,1±1)
473	704,0	-(10,3±1)	-(12,3±1)
494	880,0	-(11,8±1)	-(14,2±1)
515	1056,0	-(13,3±1)	-(16±1)

P-93

СИНТЕЗ 2,2,2-ТРИХЛОР-1,1- БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ЭТИЛАКРИЛАТА И ПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ

**А. А. Тютюнов^{ab}, А. В. Синько^{ab}, О. А. Мельник^a, Я. С. Выгодский^a,
В. И. Соколов^c, С. М. Игумнов^{ab}**

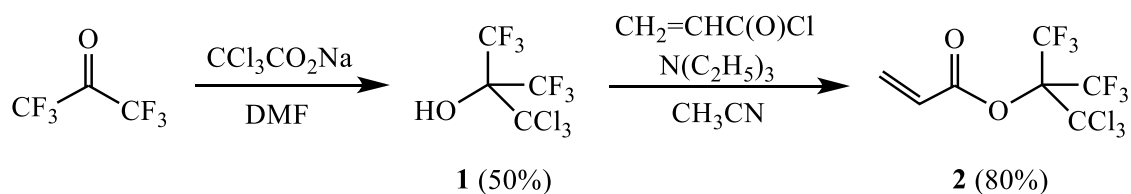
^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^bЗАО НПО «ТМ-Инвест», ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^cИнститут проблем лазерных и информационных технологий РАН,
ул. Святоозерская, д. 1, 140700, Шатура, Московская обл., Россия

E-mail: tutyunov@rambler.ru

Синтез галогенированных (фтор- и хлорсодержащих) мономеров является одной из интенсивно исследуемых областей органической и макромолекулярной химии. Среди таких соединений большое внимание уделяется получению фторированных акрилатов¹. Фторалифатические полиэфиры акриловой кислоты, как правило, имеют температуры стеклования <100°C и, в связи с этим, данные полимеры не рассматриваются в качестве материалов для изготовления оптических волноводов². С целью поиска перспективных фторполимеров для создания интегрально-оптических устройств синтезирован новый акриловый мономер на основе перфтор-2-трихлорметилизопропанола³.



Радикальной полимеризацией в массе мономера **2** получен поли(перфтор-2-трихлорметилизопропил)акрилат **П2** и исследованы его физико-химические свойства. Синтезирован ряд соединений – близких аналогов **2**: фторалифатические эфиры акриловой, б-хлоракриловой и б-фторакриловой кислот, а также полимеры на их основе. Показано, что полиакрилат **П2** превосходит по совокупности термических и оптических свойств свои близкие аналоги и может применяться для изготовления оптических волноводов и других устройств интегрально-оптических схем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и РНФ (проекты №№ 13-03-12265 офу_м и 14-19-01659).

¹Blazejewski J.-C. *et al. J. Fluor. Chem.* **1999**, 97, 191-199.

²Koike Y. *et al. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2011**, 49, 2-17.

³Tutyunov A.A. *et al. Doklady Chemistry* **2016**.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Berta M.	P-08
Billard T.	PL-06
Finze M.	O-10
Fustero S.	PL-12
Hegedüs K.	P-07
Hoge B.	O-12
Hopkinson M.	O-14
Ignat'ev N.	O-16
Koksch B.	O-02
Kvicala J.	PL-14
Lentz D.	O-09
O'Hagan D.	PL-09
Rábai J.	PL-08
Radius U.	O-11
Riedel S.	O-07
Sandford G.	PL-03
Shermolovich I.G.	O-18
Shibata N.	PL-06
Yamazaki T.	PL-05
A	
Адонин Н Ю.	PL-11
Алексян Д. Р.	P-30
Б	
Баженова Я. Е.	P-63
Базанова О. С.	P-83
Барабанов В. Г.	PL-1, P-84, P-85, P-87
Башкирцев Д. Е.	P-56
Белов Н. А.	O-31
Беляева Е. В.	O-36
Бойко В. Э.	O-17
Бунев А. С.	P-17
Бургарт Я. В.	PL-10
Бутко И. Ю.	P-35
В	
Вавилова С. Ю.	P-53
Васильев Н. В.	O-05
Ваулина Д. Д.	P-24
Вахренев Р. Г.	P-64
Виноградов А. С.	P-12
Волкова Н. Н.	P-55
Ворошилов Ф. А.	P-69

Г

Гибадуллина Н.Н.	P-34
Голубев А.С. (Golubev A.)	O-08
Горшенев В.Н.	P-50
Гришина М. М.	P-67
Грязнова Т. В.	O-41
Губанов В. А.	O-27
Губанов Е. В.	P-09
Гусев Д. В.	P-29

Д

Дерябин А. А.	P-25, P-26
Дильман А. Д.	PL-07
Дутова Т. Я.	P-39, P-40
Дьяченко А. Н.	O-39
Дяченко В. И.	P-21

З

Запевалов А. Я.	O-34, P-03
Зеленов В. П.	O-46, P-88
Зонов Я. В.	O-33

И

Игумнов С. М.	O-01
---------------	------

К

Казакова А. Н.	P-32
Ким И. П.	P-51
Кирюхин Д. П.	O-30
Кичигина Г. А.	P-89
Ковтонюк В. Н.	P-37
Копкова Е. К.	P-68
Косая М. П.	P-28
Круковский С. П.	O-24
Кузнецов С. В. (Kuznetsov S.)	O-13
Кумеева Т. Ю.	P-54
Курченко Е. И.	P-72
Курыкин М. А.	P-41

Л

Ладилина Е. Ю.	O-28, P-58
Лебедев Н. В.	P-52
Лермонтова С. А.	P-23
Логинова Н. Н.	O-22

М

Маевский Е. И.	O-35
Макаров М. В.	P-06

Малыхин Е. В.	O-38
Малютин Л. Н.	O-47
Маркова А. А.	O-37
Маталин В. А.	P-77, P-78, P-79
Махаева Г. Ф.	O-40
Меженкова Т. В.	O-19
Микаелян А. Р.	P-31
Мирошниченко Е. А.	P-62
Молдавский Д. Д.	P-81
Монина Л.Н.	P-70, P-71
Моронцев А. А.	P-49

Н

Назаров В. Г.	O-06
Налетько С. А.	O-45
Ненайденко В.Г. (Nenajdenko V.)	PL-12
Никитин Л. Н.	P-57, P-91
Никифоров Н. Ю.	P-59
Никульшин П. В.	P-36
Носова Э. В.	P-04

О

Обвинцев А. Ю.	P-90
Одинокоев А. С.	P-86
Орлов А. П.	P-80, P-82
Осипова Е. Ю.	P-22

П

Пак А. М.	P-65
Панферова Л. И.	P-38
Пашкевич Д. С.	O-21, P-60
Пащенко Л. Л.	P-61
Платонов В. Е.	O-03, P-10, P-11
Подлеская Н. К.	P-46
Пророкова Н.П.	O-26

Р

Рахимов А. И.	O-04
Рожнова Ю. А.	P-66

С

Садовская Н. В.	O-29
Салоутин В. И.	PL-4, P-1
Сандуленко И. В.	P-05
Семенов В. В.	O-23
Семенов С. Г.	P-43, P-44
Семенова Е. А.	P-19
Семивражская О. О.	P-27

Сименел А. А.	P-20
Синько А.В.	P-13
Смирнова Ю. А.	P-45
Смолев А. Е.	P-14
Соловьев Е. А.	P-16
Стерлин С. Р.	P-15, P-74
Т	
Тифлова Л. А.	P-75
Тютюнов А. А.	O-43, P-93
У	
Усольцева И. О.	P-73
Ф	
Филякова В. И.	O-20, P-02
Фирсов А. Н.	P-48
Х	
Харитонов А. П.	O-25
Хатилов С. А.	PL-16, O-32
Хлебникова Т.С.	P-18
Хохлов С. С.	P-42
Хризанфоров М. Н.	O-44
Ч	
Чапуркин В. В.	O-42
Чечина О. Н.	P-76
Ш	
Шаинян Б. А. (Shainyan B.)	PL-13
Щ	
Щегольков Е. В. (Shchegol'kov E.)	O-15
Я	
Яковенко Р. О.	P-33
Ярош А. А.	P-47

Тезисы публикуются в редакции авторов