



**ХИМИЯ
ФТОРА**

2015

«ХИМИЯ ФТОРА»

*Материалы X Всероссийской конференции,
приуроченной к 100-летию со дня рождения
член-корреспондента АН СССР
Ю.В. Гагаринского*

ТОМСК, 2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

«Химия Фтора»

**Материалы X Всероссийской конференции,
приуроченной к 100-летию со дня рождения
член-корреспондента АН СССР Ю.В. Гагаринского**

1 – 5 июня 2015 г.

Томск 2015

УДК 546.16+661.48(063)

ББК 35.232+24.127л0

X46

Химия фтора : материалы X Всероссийской конференции, приуроченной к 100-летию со дня рождения член-корреспондента АН СССР Ю.В. Гагаринского (1–5 июня 2015 г., Томск) / под ред. В.М. Бузник ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 192 с.

ISBN 978-5-4387-0573-4

В сборнике представлены материалы X Всероссийской конференции «Химия фтора».

Предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области химии органических и неорганических фторидов, фторполимеров и химии редких элементов.

УДК 546.16+661.48(063)

ББК 35.232+24.127л0

Конференция проходит при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(Грант РФФИ № 15-03-20191\15)

**Авторы несут полную ответственность за достоверность информации
и возможность ее публикации в открытой печати**

ISBN 978-5-4387-0573-4

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2015

© Авторы, 2015

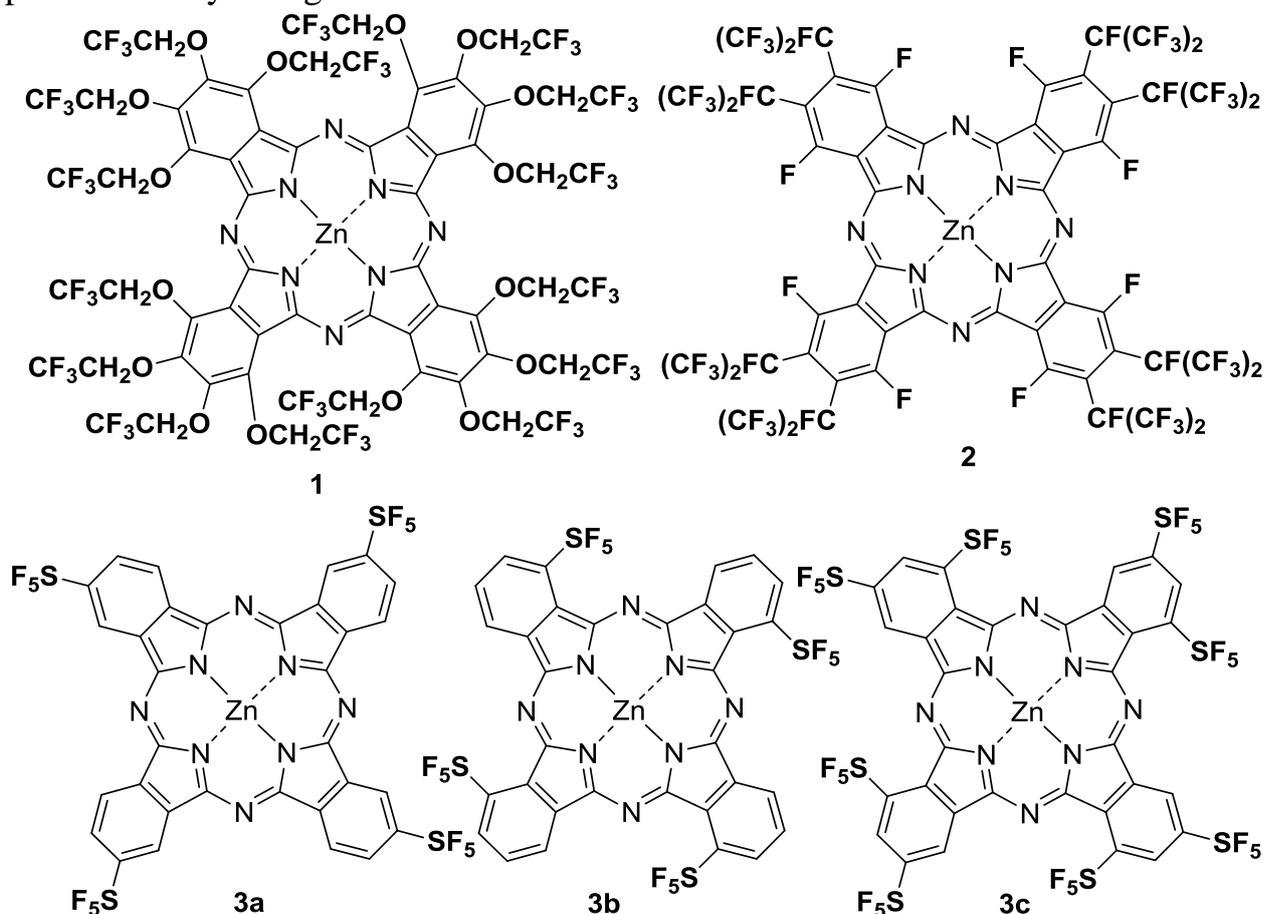
SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES HAVING A PENTAFLUOROSULFANYL SUBSTITUTION AT PERIPHERAL POSITIONS

Norio Shibata

Department of Nanopharmaceutical Sciences, Nagoya Institute of
Technology

Gokiso, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

Phthalocyanines (Pcs) are macrocycles and used as artificial blue or green organic dyes with high robustness. They have been extensively researched for the development of organic solar cells, semiconductors, optical recording materials and medicinal agents for photodynamic therapy of cancer due to their strong optical absorption at wavelengths longer than 650 nm. Since these optical properties of Pcs vary significantly with substitutions on peripheral positions, the design and synthesis of Pcs with various substitutions has attracted much attention. In particular, strong electron-withdrawing substituents, such as the nitro group remarkably reduce the basicity of parent macrocycles, resulting in an increase in the stability of Pcs towards oxidation. However, they suffer from poor solubility in organic solvents.



Fluoro-functionalized Pcs have thus emerged as lipophilic and stabilized Pcs to overcome these shortfalls. They are also expected to generate novel and unique properties, and trifluoroethoxy-Pcs and perfluoroisopropyl Pc are two representative examples (Figure 1). Many reports have documented the synthesis of Pcs having fluorinated functional groups on peripheral positions but there is no example of the synthesis of Pcs having an SF₅ moiety directly in their peripheral positions. As part of our research program on SF₅-chemistry, we report herein the synthesis of directly functionalized SF₅-substituted Pcs **3a-c**, and disclose their regio-specific optical properties for the first time.

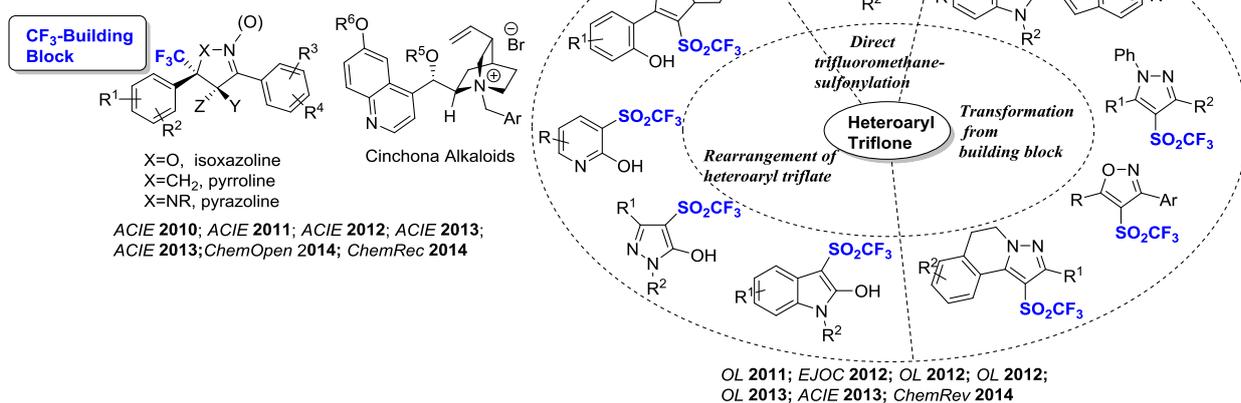
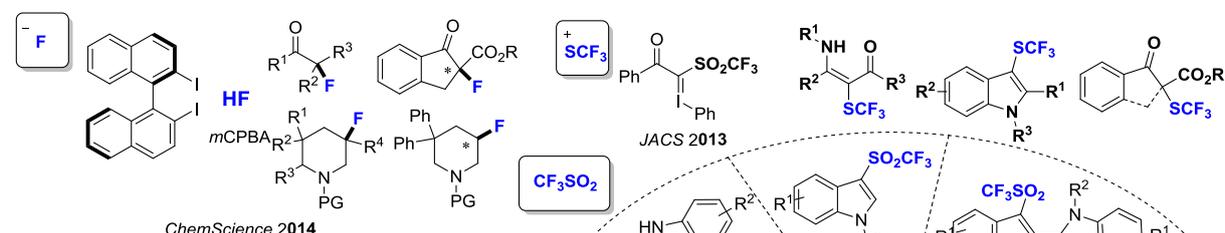
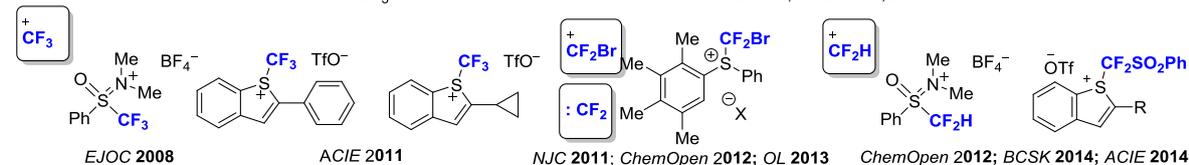
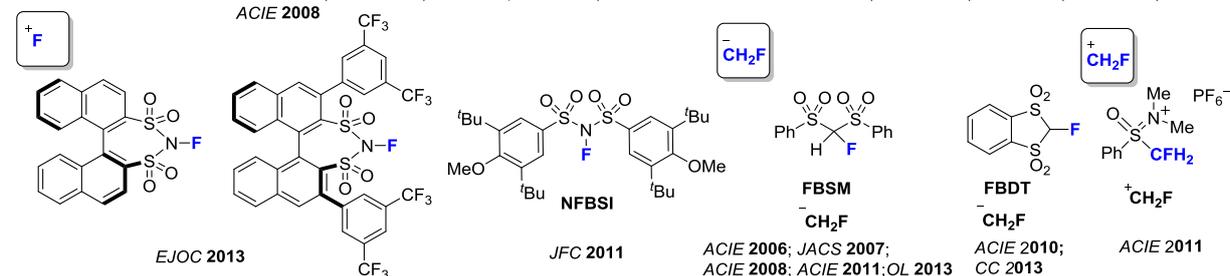
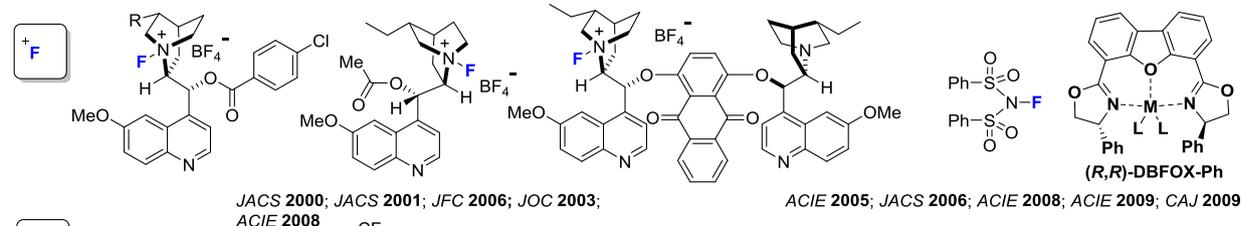
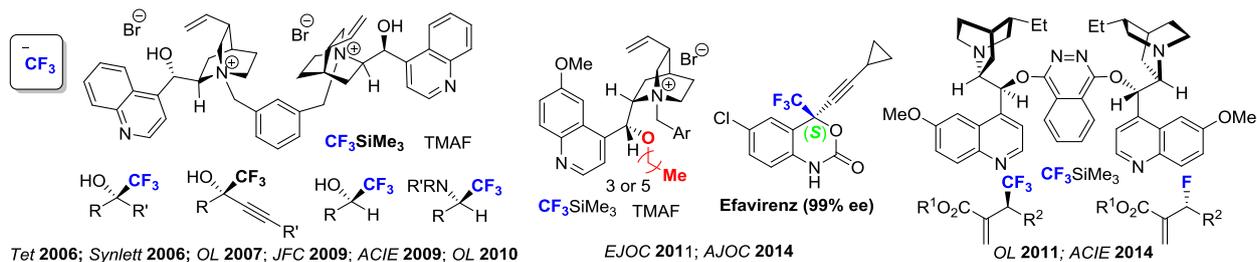
DEVELOPMENT OF NEW FLUORO-FUNCTIONALIZATION REAGENTS

Norio Shibata

Department of Nanopharmaceutical Sciences, Nagoya Institute of Technology
Gokiso, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

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 my lecture, I introduce several fluoro-functionalization reagents developed in my group.

Fluoro-functionalized Reagents from us:



СИНТЕЗ, ВНУТРЕННЯЯ ПОДВИЖНОСТЬ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ И $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$

Т.Ф. Антохина, В.Я. Кавун, Н.Н. Савченко, А.Б. Подгорбунский, Т.А. Кайдалова

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН). Пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия.

E-mail: antokhina@ich.dvo.ru

Сtereoхимия комплексных фторидов циркония и гафния характеризуется высокими значениями координационных чисел центрального атома (6, 7 и 8), большим разнообразием форм координационных полиэдров, способов их соединения, структурных мотивов и т.п. Ранее [1] были получены аммонийсодержащие фторокомплексы состава $(\text{NH}_4)_6\text{MA}_4\text{F}_{23}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$). Структура $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$ построена из изолированных цепей $[\text{Zr}_4\text{F}_{23}]_\infty^{7-}$, окруженных катионами NH_4^+ и Li^+ [2]. По данным ЯМР ^{19}F , ^1H для соединений $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$ (I) и $(\text{NH}_4)_6\text{NaZr}_4\text{F}_{23}$ (II) определены виды ионных движений и интервалы температур в которых они реализуются [2, 3]. Значения удельной проводимости соединений I и II ($\sigma \approx 4 \cdot 10^{-3}$ См/см, $T = 420$ К [3]) позволили отнести данные фторокомплексы к классу суперионников. Цель настоящей работы заключалась в изучении методами ДСК, РФА, ЯМР ^1H , ^{19}F и импеданса термических свойств, особенностей ионной подвижности и проводимости в новых фторокомплексах циркония (гафния) и сравнении их с данными, полученными ранее для соединений $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$ [2] и $(\text{NH}_4)_6\text{NaZr}_4\text{F}_{23}$ [3].

Экспериментальная часть

Методики получения соединений $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$, изучение их свойств с помощью методов РФА, ДСК, ЯМР и импедансной спектроскопии приведены в работах [4-6].

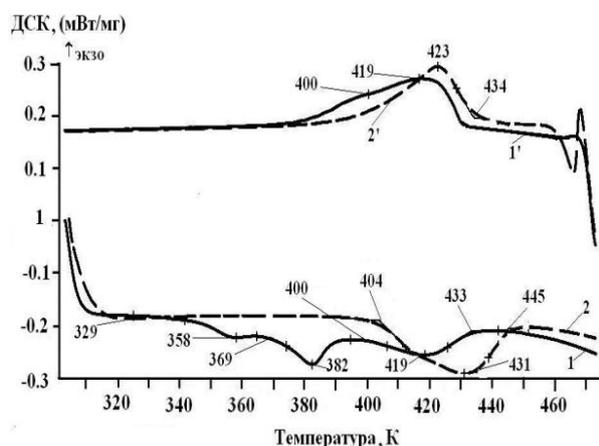


Рис.1. Кривые ДСК для соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$; 1- первый нагрев образца, 2- второй нагрев образца, 1' - охлаждение образца после первого нагрева и 2' – охлаждение образца после второго нагрева

Результаты и их обсуждения

Учитывая наличие фазовых переходов в соединениях $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{NaZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ [2, 3], можно ожидать, что таковые имеются и в рассматриваемых соединениях $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$, что и было подтверждено данными ДСК. На рис. 1 приведены результаты калориметрических измерений соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ в области температур 303–473 К. Как видно из рис. 1 при охлаждении образца $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ тепловые эффекты с максимумами при 358, 382 К не воспроизводятся, а тепловая аномалия, соответствующая максимуму ДСК-сигнала при 419 К воспроизводится, что свидетельствует об образовании высокотемпературной α -фазы, которая обратима. При повторном нагреве образца на кривой ДСК (2) появляется тепловая аномалия с максимумом при 431 К, которую можно связать с ФП в высокотемпературную β -модификацию. В процессе второго охлаждения обнаружен гистерезис температуры перехода, соответствующий максимуму ДСК-сигнала при 431 К (ДСК-кривая 2'): $\delta T = (8 \pm 1)$ К. Отметим, что для $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ высокотемпературная β -фаза при 445 К обратима и переходит в α -модификацию, которая образуется при 431 К. Воспроизводимость тепловых эффектов при термоциклировании позволяет считать, что $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ испытывают энантиотропные переходы. Большие величины гистерезиса свидетельствуют в пользу переходов первого рода. Образующиеся выше 400 К α -модификации стабильны в течение некоторого времени, что позволило их идентифицировать. В табл. 1 приведены рентгенометрические данные α -формы $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$, β -формы $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ и для сравнения исходных соединений. Отметим, что первые две тепловые аномалии в исследуемых соединениях воспроизводятся через неделю.

Таблица 1. Рентгенометрические данные для $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ и их высокотемпературных модификаций

Соединение	Сингония	Параметры элементарных ячеек, Å		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ [5]	ромбическая	30.178(5)	25.150(3)	6.642(1)
$(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ [4]	ромбическая	30.844(1)	23.496(1)	6.803(1)
α - $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ (419К)	ромбическая	15.163(2)	25.061(5)	6.729(1)
β - $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ (431К)	ромбическая	16.634(2)	12.745(2)	6.509 (1)
α - $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ (431К)	ромбическая	15.270(1)	24.850(2)	6.761(1)

Анализ формы и ширины линии ΔH , второго момента S_2 спектров ЯМР ^1H соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ (рис. 2) и теоретических оценок S_2 для различных моделей движения ионов NH_4^+ [7, 8], свидетельствует о том,

что движение в аммонийной подсистеме в области температур 170–300 К

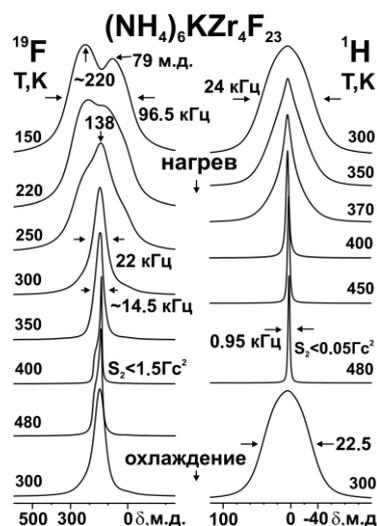


Рис.2. Спектры ЯМР образца $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ при вариациях температуры

представлено характерными для тетраэдрических ионов изотропными реориентациями аммонийных групп. С повышением температуры (300 → 400 К) наблюдается трансформация спектра ЯМР ^1H , связанная с общим сужением спектра и появлением выше 320 К «узкой» компоненты ($E_a \approx 0.52$ эВ), принадлежащей высокоподвижным ионам фтора. Интенсивность этой компоненты растет с увеличением температуры и при 400 К она равна 100 % общей площади спектра ЯМР. При увеличении температуры до 480 К ее ширина становится равной менее 1 кГц (второй момент меньше 0.05 Гс^2), что свидетельствует о доминирующей роли диффузии ионов NH_4^+ выше 400 К.

Спектр ЯМР ^{19}F $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ ниже 160 К состоит из двух резонансных пиков с хим. сдвигами ≈ 220 и 80 м.д. при общей ширине спектра 96.5 кГц ($S_2 \approx 150 \text{ Гс}^2$) – рис. 2. Моделирование спектра ЯМР соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ при 150 К показало, что его можно представить двумя гауссовыми компонентами p_1 и p_2 , (рис. 3), что свидетельствует о наличии в решетке, по меньшей мере, двух различных позиций ионов фтора. Учитывая результаты [9–11], а также предполагаемую структурную неэквивалентность позиций ионов фтора, можно предположить, что эти компоненты относятся к мостиковым и концевым атомам фтора в циркониевых полиэдрах.

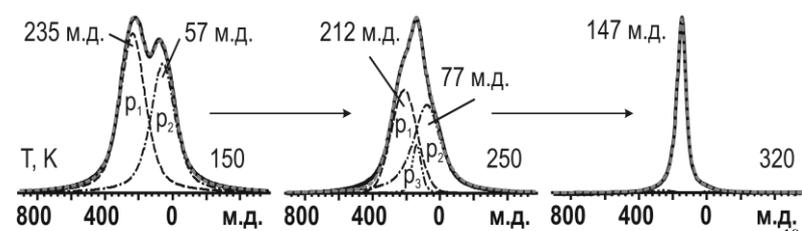


Рис. 3. Моделирование экспериментальных спектров ЯМР ^{19}F фтороцирконата $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ (разложение спектра на компоненты) при разных температурах

Регистрируемые параметры спектров ЯМР свидетельствуют об отсутствии во фторидной подрешетке ниже 220 К движений ионов с частотами выше 10^4 Гц– "жесткая

решетка". Повышение температуры с 220 до 400 К приводит к общему сужению спектра ЯМР, изменению его формы (рис. 2) – появлению расположенной между компонентами p_1 и p_2 «узкой» линии с ХС = 138 м.д., шириной 18 кГц ($T = 250$ К, рис. 3), и уменьшению величины $S_2(\text{F})$ до $\sim 1.5 \text{ Гс}^2$. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ($E_a \approx 0.39$ эВ). В области температур 300–340 К спектр ЯМР ^{19}F моделируется одной

слабо асимметричной линией с шириной ≈ 15 кГц (рис. 3), отвечающей высокоподвижным ионам фтора. Учитывая данные об особенностях динамики во фторидной подсистеме в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Li}(\text{Na})\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ [12], можно предположить, что выше 240 К в кристаллах $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ начинаются анизотропные реориентации фторидных фрагментов в цепи вокруг мостиковых вершин ("ориентационная" разупорядоченность этих фрагментов в циркониевых цепях). По данным ЯМР к 350 К практически все фторсодержащие группировки находятся в движении и, следовательно, в области температур 300–350 К исходная цепочечная структура $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ претерпевает переход в разупорядоченное состояние.

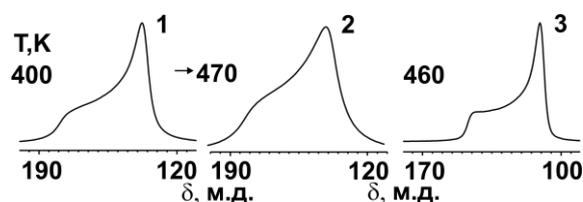


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F фтороцирконатов $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ (1, 2) и $(\text{NH}_4)_6\text{KNH}_4\text{F}_{23}$ (3) при разных температурах

Выше 370 К начинается новая трансформация спектров ЯМР ^{19}F , связанная с изменением их формы: относительно симметричная линия трансформируется в линию, форма которой напоминает палатку (рис. 4). Такой вид линии характерен для спектра поликристаллов, резонирующие ядра в которых

обладают аксиальной анизотропией тензора магнитного экранирования (ТМЭ) [7, 13, 14]. Регистрация сигнала такой формы при наличии выше 390 К диффузии во фторидной подрешетке ($S_2(\text{F}) \leq 1.5 \text{ Гс}^2$, $T = 400\text{--}420 \text{ К}$) означает, что усреднения ТМЭ ядер фтора не происходит. Это возможно в том случае, когда атом (ион) движется по одним и тем же позициям в решетке (анизотропная диффузия ионов фтора).

Учитывая результаты проведенных ЯМР исследований, можно предположить, что интенсивные динамические процессы в обеих подрешетках соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$, происходящие в диапазоне 380–400 К, инициируют наступление фазового перехода. По данным ДСК этот переход с образованием довольно устойчивой высокотемпературной α -модификации происходит выше 400 К. Проведенные ЯМР исследования показали, что для этой фазы характерно наличие тех же динамических процессов, что и для исходной модификации. Однако существенным различием является то, что развитие трансляционной диффузии в α -модификации начинается при более низких температурах по сравнению с исходной фазой $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$.

Трансформация спектров ЯМР соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KNH}_4\text{F}_{23}$ при вариациях температуры аналогична рассмотренной для $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$, и, следовательно, для него характерно наличие тех же динамических процессов в обеих подрешетках. Небольшое различие заключается в том, что развитие локальной подвижности (трансляционной диффузии) в

аммонийной и фторидной подсистемах соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ начинается при несколько более низких температурах, чем в $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$.

Наличие диффузионных движений ионов в кристаллической решетке, как правило, обуславливает высокую ионную проводимость в соединении, что и подтверждается из данных таблицы 2 и рис. 5.

Таблица 2. Характеристики ионной проводимости фторокомплексов $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$

Образец	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
$(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ Первый нагрев	297–353	0.79 ± 0.01	8.3 ± 0.2	
	363–383	0.88 ± 0.03	9.7 ± 0.3	$1.2 \cdot 10^{-8}$ (303)
	403–423	0.79 ± 0.05	9.4 ± 0.5	$5.7 \cdot 10^{-6}$ (373)
	428–453	0.77 ± 0.05	9.5 ± 0.6	$1.1 \cdot 10^{-3}$ (423)
	охлаждение: 473–448	0.35 ± 0.04	4.6 ± 0.4	$5.9 \cdot 10^{-3}$ (473)
	413–303	0.77 ± 0.01	7.4 ± 0.1	
$(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ Второй нагрев	303–343	0.99 ± 0.03	10.9 ± 0.5	$4.1 \cdot 10^{-9}$ (303)
	353–428*	0.69 ± 0.02	6.5 ± 0.2	$1.4 \cdot 10^{-6}$ (373)
	охлаждение: 473–453	0.37 ± 0.01	4.6 ± 0.1	$2.2 \cdot 10^{-5}$ (423)
	418–318	0.76 ± 0.01	7.1 ± 0.1	$3.6 \cdot 10^{-3}$ (473)
$(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ Первый нагрев	297–373*	0.88 ± 0.01	9.9 ± 0.2	$2.9 \cdot 10^{-8}$ (303)
	охлаждение: 393–438	0.92 ± 0.02	11.7 ± 0.3	$1.7 \cdot 10^{-5}$ (373)
	473–443	0.23 ± 0.03	3.5 ± 0.3	$3.8 \cdot 10^{-3}$ (423)
	388–323	0.69 ± 0.01	7.1 ± 0.1	$8.9 \cdot 10^{-3}$ (473)
	318–303	1.04 ± 0.05	12.6 ± 0.7	
$(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ Второй нагрев	303–348	1.07 ± 0.03	13.2 ± 0.5	$3.0 \cdot 10^{-8}$ (303)
	363–393	0.25 ± 0.02	1.6 ± 0.2	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (373)
	448–473	0.27 ± 0.05	3.9 ± 0.5	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (423) $7.8 \cdot 10^{-3}$ (473)

* возможно наличие слабо выраженного перегиба в аррениусовской зависимости

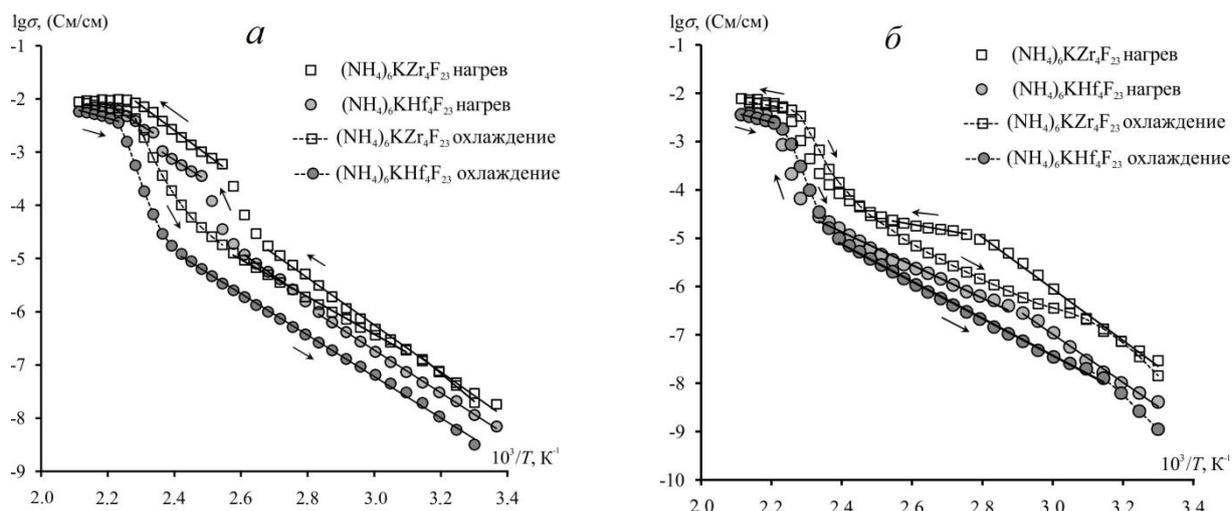


Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости для образцов $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{KNHf}_4\text{F}_{23}$ при первом нагреве и охлаждении (а) и при повторном нагреве и охлаждении (б)

Таким образом, результаты исследования электрофизических свойств соединений $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ указывают на высокую проводимость в этих соединениях (σ выше 10^{-3} См/см при 473 К). Можно констатировать, что в исследованных фторокомплексах наблюдаемые фазовые переходы с образованием высокотемпературных модификаций являются фазовыми переходами в суперионное состояние. Следовательно, можно утверждать, что цепочечное строение, характерное для соединений M_2AF_6 ($\text{M} = \text{Tl}, \text{NH}_4$; $\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$) [7, 12] и $(\text{NH}_4)_6\text{M}'\text{A}_4\text{F}_{23}$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), является необходимым условием возникновения высокой ионной (суперионной) проводимости во фторокомплексах циркония (гафния). Это, в свою очередь, создает основу для целенаправленного поиска систем, обладающих столь необычными электрофизическими свойствами в рядах комплексных фторидов переходных элементов.

Список литературы

1. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 9. С. 1425.
2. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Координационная химия. 1999. Т. 25. № 8. С. 604.
3. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Уваров Н.Ф., Антохина Т.Ф. // Журн. структурной химии. 2002. Т. 43. № 3. С. 464.
4. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1634.
5. Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Игнатъева Л.Н., Кайдалова Т.А. // Координационная химия. 2013. Т. 39. № 4. С. 202.
6. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 681.
7. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.

8. Watton A., Reynhardt E.C., Petch H.E. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 11. P. 4370.
9. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Войт Е.И., Синябрюхов С. Л. и др. // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 5. С. 896.
10. Youngman R.E., Sen S. // Solid State NMR. 2005. V. 27. No 1-2. P. 77.
11. Senegas J., Bobe J.M., Réau J.M. // Solid State Commun. 1994. V. 89. P. 983.
12. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. и др. // Журн. приклад. химии. 2000. Т. 73. № 6. С. 966.
13. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. М.: Атомиздат, 1978.
14. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.

**СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ
С ГАЛОГЕНАЛКАНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ.**

Р.А. Бредихин^{1,2}, А.М. Максимов¹, В.Е. Платонов¹

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН, 630090,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул.
Пирогова, 2

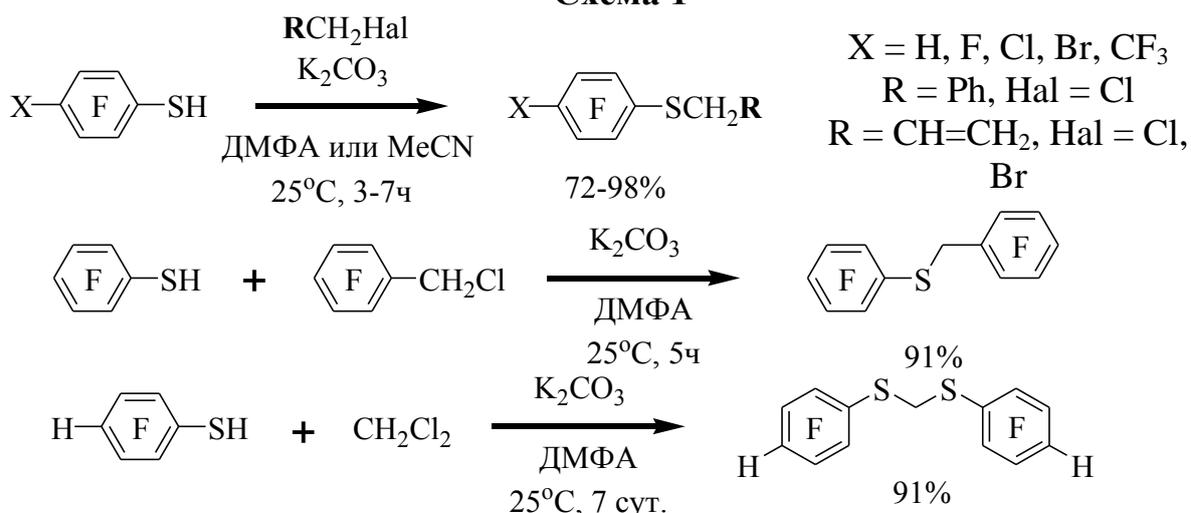
E-mail: bred@nioch.nsc.ru

Полифторароматические соединения находят применение для получения электрон-транспортных [1], полупроводниковых [2] и полимерных [3,4] материалов, лекарственных препаратов [5], средств защиты растений [6,7]. Образование сульфидов в реакции тиольных групп цистеина с полифтораренами открывает новые возможности для исследования образования и свойств 3D-структуры белков [8,9].

В настоящей работе изучены превращения полифторарентиолов с галогенпроизводными углеводов с целью синтеза сульфидов, содержащих полифторароматические группы.

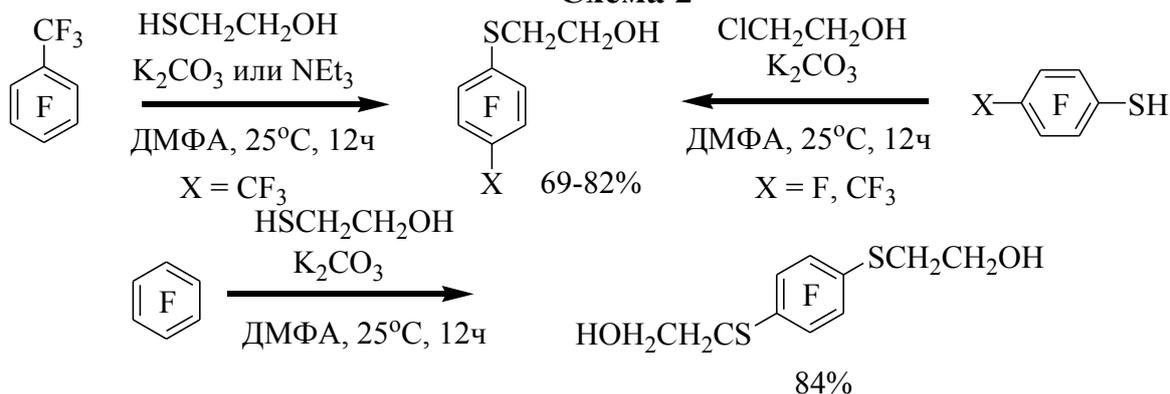
Взаимодействием полифторарентиолов с аллилгалогенидами и бензилхлоридом получены соответствующие аллил- и бензилполифторарилсульфиды с высокими выходами. В аналогичное превращение вступает пентафторбензилхлорид, а в реакции с 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола с дихлорметаном оба атома хлора могут быть замещены на арентиольные группы (Схема 1).

Схема 1



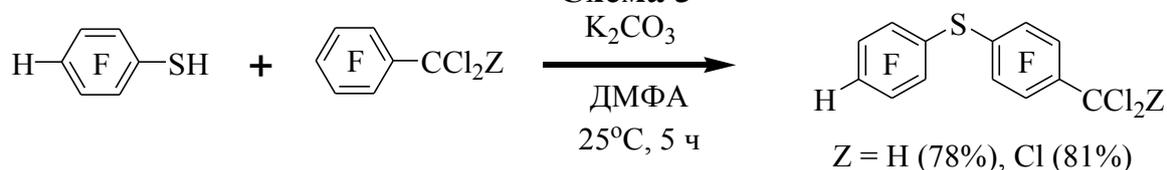
При взаимодействии полифторарентиолов с 2-хлорэтанолом и в реакции полифтораренов с 2-меркаптоэтанолом получены 2-гидроксиэтил-полифторарилсульфиды с хорошими выходами (Схема 2).

Схема 2



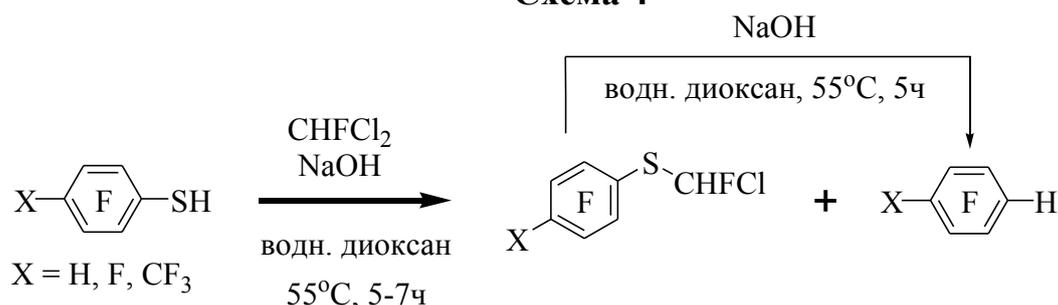
В реакциях 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола с пentaфторбензальхлоридом и пentaфторбензотрихлоридом были получены, в основном, продукты нуклеофильного ароматического замещения (Схема 3)

Схема 3



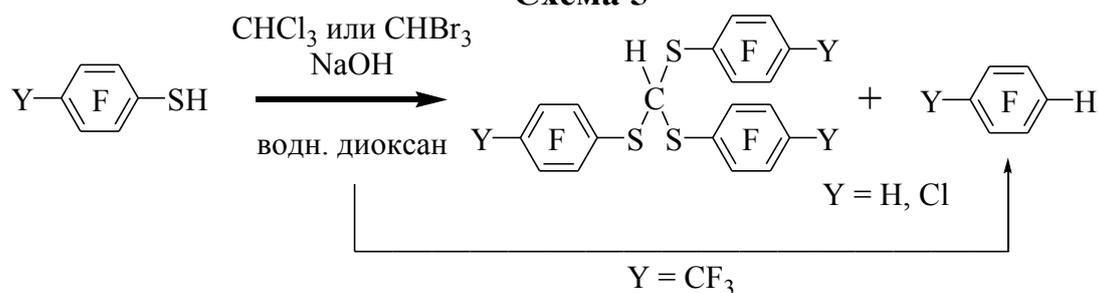
В связи с низкой активностью фтордихлорметана его реакции с полифторарентиолами целесообразно осуществлять в водном 1,4-диоксане в присутствии основания (гидроксид натрия). При этом неожиданно наблюдается конкуренция между образованием сульфидов и гидрополифтораренов. Последние могут получаться в условиях реакции из фторхлорметилполифторфенилсульфидов (Схема 4).

Схема 4



Подобным образом происходят превращения полифторарентиолов с хлороформом и бромформом (Схема 5). На соотношение продуктов реакции оказывает влияние характер заместителя Y в *para*-положении полифторарентиола: так, из 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола был получен только 1,2,4,5-тетрафтор-3-трифторметилбензол, а образования соответствующего трис(полифторарилтио)ортоформиата не наблюдали.

Схема 5



Авторы благодарят своих коллег В.В. Киреевкова, Д.О. Усатенко, П.А. Иванкину за помощь в проведении экспериментов, Ю.В. Гатилова за проведение анализов методом РСА, а также Российский Фонд Фундаментальных Исследований (*проект № 15-03-08869a*) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Y. Sakamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1832.
2. A. Facchetti, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3900-3903.
3. H. Medlej, et al., *European Polymer Journal.* **2014**, 59, 25-35.
4. M.G. Dhara, S. Banerjee. *Progress in Polymer Science.* **2010**, 35, 1022-1077.
5. Molecular Medicine and Medicinal Chemistry. Vol. 6. Fluorine in Pharmaceutical and Medicinal Chemistry. From Biophysical Aspects to Clinical Applications. Eds. V. Gouverneur, K. Miller. Imperial College Press, 2012. – 546 pp.
6. F. Giornal, et. al. *J. Fluorine Chem.* **2013**, 152, 2-11.
7. T. Fujiwara, D. O'Hagan. *J. Fluorine Chem.* **2014**, 167, 16-29.
8. Zou, Y., et. al. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 566-573.
9. Spokoyny, A.M., et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5946-5949.

**ХИМИЯ ФТОРА В РОССИИ: БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ И
ТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

В.М. Бузник^{1,2}, И.В. Зибарева^{3,4}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 105005 Москва. E-mail: bouzник@ngs.ru.

² Томский государственный университет, 634050 Томск.

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск.

⁴ Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск.

С использованием базы данных (БД) Chemical Abstracts Plus (CAPlus) информационно-поисковой системы SciFinder проведен библиометрический и тематический анализ российских не патентных и патентных публикаций по химии фтора 1993-2014 гг. В качестве поисковых использованы релевантные контролируемые термины БД CAPlus, аффилиация публикаций установлена по присутствию слова Russia в адресах авторов. Всего в результате поиска, проведенного в октябре 2014 г., найдено ~20.2 тыс. публикаций, ~17 % из которых – патентные. Среди не патентных документов ~4 % составляют обзоры. В мировом массиве публикаций по химии фтора 1993-2014 гг. на долю России приходится ~2.4 %. Приведенные величины соответствуют оценке по нижнему пределу, т.е. «не менее чем».

Динамика ежегодного количества публикаций в изученный период – положительная. Для не патентных публикаций рост этого показателя за период составил ~ 10 %, а для патентных – ~ 300 % с наиболее активной фазой после 2000 г.

Тематический анализ публикаций, проведенный с использованием разделов и рубрик БД CAPlus, ее контролируемой терминологии и регистрационных номеров химических соединений, выявил большое разнообразие их проблематики. В мировом массиве публикаций по химии фтора 1993-2014 гг. при абсолютном выражении наибольшее количество российских работ связано с фторполимерами, наименьшее – с катализаторами гидрофторирования и фторидами карбоновых кислот; а при относительном выражении – с кинетикой фторирования и фторуглеродами, соответственно.

Идентифицированы наиболее продуктивные в области химии фтора российские организации и авторы не патентных и патентных публикаций.

**ХЕМОСТОЙКИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЕЙ ФТОРОПЛАСТА 4Д
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ**

С.Ю. Вавилова, Н.П. Пророкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, ул. Академическая, д. 1
E-mail: sjv@isc-ras.ru

В настоящее время все более востребованными становятся материалы со специальными свойствами и высокой степенью защиты – хемостойкие, прочные, сверхгидрофобные и т.п. Наиболее высокой хемостойкостью отличаются волокна на основе фторполимеров. Фторполимерные волокна получают, в зависимости от вида волокнообразующего полимера, или способом мокрого формования из растворов сополимеров фторпроизводных этилена в органических кетонах, или формованием из суспензии полимера с волокнообразующим загустителем с последующим спеканием частичек политетрафторэтилена и ориентационным вытягиванием. Способы получения фторполимерных нитей технологически весьма сложны и экологически опасны. Такие нити отличаются чрезвычайно высокой стоимостью. По нашему мнению, более доступные по цене хемостойкие нити можно получить, если нанести на поверхность каждого единичного волокна (филамента) комплексной синтетической нити из многотоннажного волокнообразующего полимера (полипропилена, поликапроамида, полиэтилентерефталата) сплошное, прочно зафиксированное фторопластовое покрытие. В этом случае готовая нить будет обладать поверхностными свойствами, подобными свойствам фторполимерных нитей, хотя её сердечник будет состоять из недорогого, доступного полимера. Однако решить такую задачу очень сложно в связи с высокой химической инертностью и низкой адгезионной способностью фторопласта.

В ИХР РАН был предложен принципиально новый подход к решению проблемы, отличающийся тем, что суспензия фторопласта 4Д, наносится при формовании из расплава на поверхность полутвержденной нити, что обеспечивает адгезию фторопластового покрытия к её поверхности. В дальнейшем нить подвергается ориентационному вытягиванию, в процессе которого покрытие, за счет способности фторопласта к псевдотекучести и высокого коэффициента теплового расширения, приобретает равномерность и становится ориентированным. Новизна разработки защищена двумя патентами РФ на изобретение [1,2]. На примере получения модифицированной полипропиленовой нити проведены исследования, направленные на выявление закономерностей

изменения структуры фторопластового покрытия в зависимости от условий его формирования. Изучены свойства поверхностно модифицированной полипропиленовой нити.

На настоящем этапе исследования оценивали хемостойкость и разрывные полуцикловые характеристики полипропиленовых нитей со сформированным на поверхности каждого филамента покрытием на основе суспензии фторопласта 4Д.

Модифицированные полипропиленовые нити получали на установке, имитирующей производственный процесс получения полипропиленовых нитей из расплава. Она состоит из двух лабораторных стандов: для формования (СФПВ-1) и ориентационного вытягивания (ОСВ-1) синтетических волокон. Подробное описание установки и обоснование выбора режима формования полипропиленовой нити представлено в работе [3].

Состав для модификации с известной концентрацией политетрафторэтилена наносили на полутвержденные полипропиленовые нити на стадии замасливания на первой и второй замасливающих шайбах с помощью приспособления собственной конструкции.

После формования и нанесения суспензии фторопласта нити подвергали ориентационному вытягиванию и термостабилизации с использованием станда ОСВ-1. Процесс осуществляли при температурах в зонах вытягивания от 118°C (верхний обогреваемый диск) до 155°C (термопластификатор), при скорости 3-20 м/мин.

Для получения полипропиленовых нитей использовали изотактический полипропилен марки «Бален» 01250 с индексом расплава 25 г / 10 мин.

Для формирования фторопластового покрытия применяли суспензию фторопласта-4Д, представляющую собой взвесь частиц полимера (размером 0,06-0,4 мкм) в воде, в которую для стабилизации и улучшения смачивания введены поверхностно-активные вещества в количестве 9-12% от массы сухого полимера. В работе использовали два вида суспензии фторопласта 4-Д (СФ-4Д), произведенных предприятиями компании ОАО «Галополимер» в соответствии с СТО 05807960-007-2010, которые, хотя и характеризуются одинаковыми размерами частиц полимера и их концентрацией, отличаются по адгезионной способности.

Диаметры элементарных нитей контролировали с помощью прибора «Ланатестер-2». Минимальное количество измерений составляло 50.

Анализ поверхности исходной и модифицированной нитей проводили с помощью атомно-силовых микроскопов Solver-47- Pro и СММ-2000.

Основные физико-механические характеристики полипропиленовых нитей определяли при однократном растяжении их до разрыва на

модернизированной разрывной машине 2099-Р-5 (ОАО «Точприбор», Россия) по ГОСТ 6611.2-73. Одновременно получали диаграммы растяжения волокнистых материалов.

Было установлено, что применение СФ-4Д в концентрациях 6-8 % приводит к увеличению прочности модифицированной нити по сравнению с исходной. Небольшая концентрация суспензии позволяет получить более тонкий и равномерный слой политетрафторэтилена на поверхности ПП нитей, обладающий высокой адгезией к поверхности. Нить с зафиксированным на поверхности ультратонким слоем политетрафторэтилена вытягивается легко и без обрывов, что позволяет заметно увеличить её прочность.

Оценены основные физико-механические характеристики композиционных нитей нового поколения на основе полипропилена с устойчивым наноструктурированным покрытием на основе суспензии фторопласта 4Д. Установлено, что разрывные полуцикловые характеристики и модуль упругости зависят от толщины и равномерности покрытия. По поперечным срезам нитей была определена толщина слоя полиэтилентерефталата на филаменте. Установлено, что оптимальная концентрация фторопласта в суспензии составляет 6 - 8%. При такой концентрации на поверхности ПП нитей формируется фторопластовое покрытие толщиной 80-120 нм. В результате модификации прочность нити возрастает на 23-32 %. Наличие фторопластового покрытия на поверхности нити позволяет осуществлять более интенсивное ориентационное вытягивание, вследствие чего возрастает степень ориентации макромолекул полипропилена в нити и ее прочность. Повышение температуры ориентационного вытягивания обеспечивает возрастание прочности модифицированной нити до 45-74%. Провести ориентационное вытягивание немодифицированной ПП нити при таких же высоких температурах невозможно.

Определен модуль упругости модифицированной нити, который характеризует сопротивляемость нити внешним воздействиям. На основании анализа диаграмм растяжения нитей показано, что модуль упругости поверхностно модифицированных СФ-4Д ПП нитей на 15% выше, чем для немодифицированных. Для ПП нитей, модифицированных суспензией фторопласта, его среднее значение составляет $1025,7 \pm 92,1$ Н/мм², а для немодифицированных – $885,8 \pm 94,0$ Н/мм².

В связи со сложностью исследования поверхности комплексной нити, имеющей сложную геометрическую форму, об этапах формирования фторопластового покрытия судили на основе исследования морфологии покрытия, формируемого на поверхности ПП пленки. Для этого наносили суспензию 4Д на ориентированную ПП пленку с последующим ориентационным вытягиванием её при различных температурах.

Изображения немодифицированной и модифицированной ПП пленки представлены на рисунке.

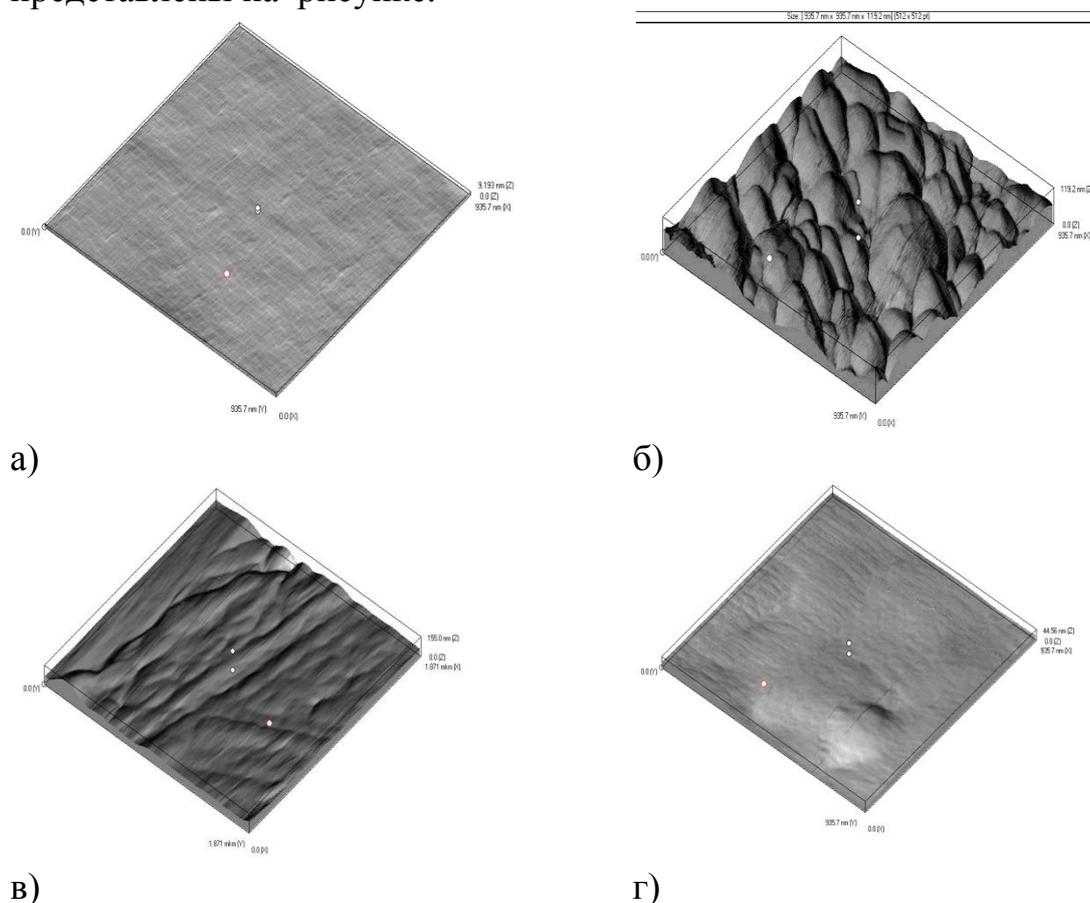


Рисунок. АСМ изображения поверхности полипропиленовой ориентированной пленки с фторполимерным покрытием:

а – немодифицированная, ориентированная при температурах 118-123 °С.;

б - модифицированная, неориентированная;

в- модифицированная, ориентированная при температурах 118-123 °С;

г- модифицированная, ориентированная при температурах 120-155 °С.

Область сканирования 935,7 x 935,7 мкм.

Из рисунка следует, что нанесение при высокой температуре на поверхность исходного ПП материала (а) суспензии фторопласта приводит к формированию сплошного покрытия, характеризующегося довольно высокой неравномерностью (б). Ориентационное вытягивание ПП материала обеспечивает повышение равномерности покрытия (в,г), которое тем выше, чем выше температура вытягивания. Шероховатость поверхности (перепад высот между самой высокой и наиболее глубокой точками) для пленки, вытянутой при 123°С, составила 155 нм, а для пленки, вытянутой при 155°С – 8,8 нм.

Для того чтобы оценить химическую стойкость полипропиленовых нитей модифицированных различными видами суспензии их выдерживали

в азотной концентрированной кислоте, которая была выбрана как наиболее агрессивная среда. Химическую стойкость нити оценивали по изменению её относительной разрывной нагрузки после выдерживания в концентрированной азотной кислоте в течение 24 часов. Модифицированные нити после выдерживания в азотной кислоте не только не теряют прочность, но и в ряде случаев даже увеличивают. По-видимому, это происходит в результате удаления с поверхности нити препятствующих переработке незафиксированных частичек фторопласта. Высокая хемостойкость служит косвенным подтверждением сплошности фторопластового покрытия на поверхности каждого отдельного волокна.

Таким образом, установлено, что модифицированные ПП нити приобретают высокую прочность, модуль упругости и способность противостоять действию агрессивных сред.

Список литературы

1. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Синтетические нити с высокой хемостойкостью и низким коэффициентом трения // Патент РФ на изобретение №2522337 Заявка № 2012153927/05 от 14.12.2012. Опубликовано 10.07.2014, Бюл. №19.
2. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Способ получения синтетических нитей // Патент РФ на изобретение № 2522338 Заявка № 2012153928/05 от 14.12.2012. Опубликовано 10.07.2014, Бюл. №19.
3. Вавилова С. Ю., Пророкова Н. Н., Пикалов А. П. Влияние условий формования и ориентационного вытягивания полипропиленовой нити на её физико-механические свойства // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 12. № 2. - С. 17- 20.

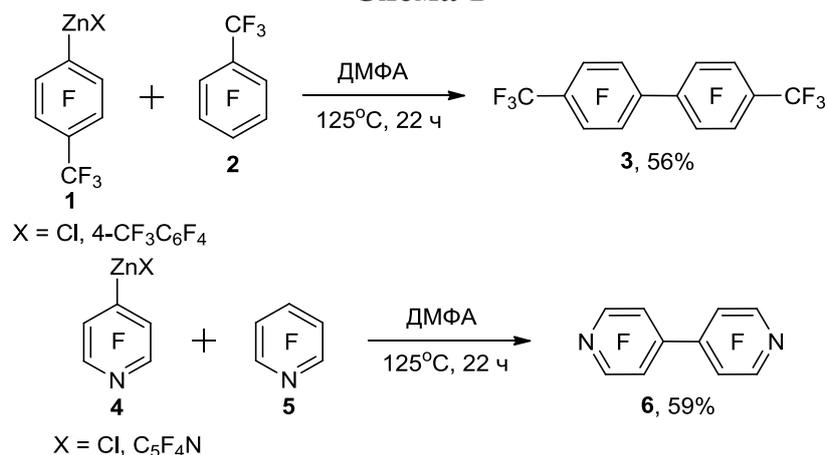
**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРФТОРДИАРИЛОВ ИЗ
ПЕРФТОРАРИЛЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И
ПЕРФТОРАРЕНОВ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК KF И CsF НА РЕАКЦИИ.**

А.С. Виноградов, В.Е. Платонов

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.
Ворожцова СО РАН, РФ, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика
Лаврентьева, д. 9
e-mail: vas@nioch.nsc.ru

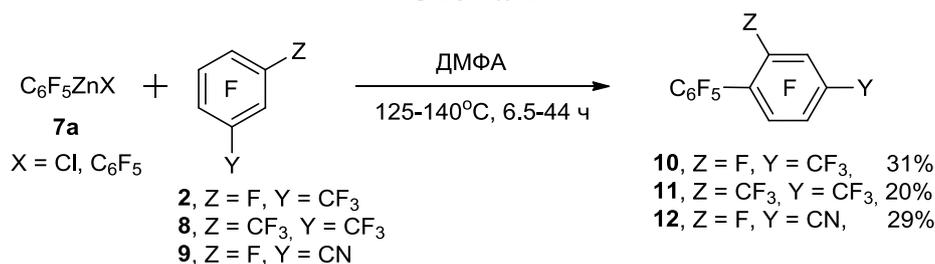
Полифторированные диарилы находят применение в медицинской химии [1], при получении органических полупроводников [2], органических светоизлучающих диодов (OLEDs) [3], жидких кристаллов [4], для синтеза металлоорганических каркасных соединений (MOFs) [5], полимеров (PIMs) и органических молекул с внутренней микропористостью (OMIMs) [6]. Нами показано, что при нагревании смеси 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенилцинкорганических соединений (**1**) с октафтортолуолом (**2**) в ДМФА при 125°C в качестве основного продукта реакции образуется 4,4'-бис(трифторметил)октафтордифенил (**3**), наряду с небольшим количеством 4-Н-С₆F₄CF₃ (Схема 1). Взаимодействие 4-тетрафторпиридилцинкорганических соединений (**4**) с пентафторпиридином (**5**) при 70°C происходит с невысокой конверсией реагентов **4**, приводя к 4,4'-октафтордипиридилу (**6**), тогда как при 125°C превращение этих реагентов происходит полностью и соединение **6** выделено с выходом 59% (Схема 1).

Схема 1



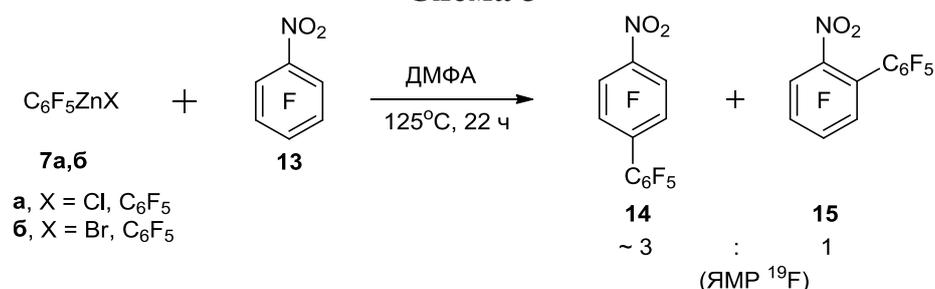
Реакции пентафторфенилцинкорганических соединений (**7a**) с ареном **2**, перфторированными *m*-ксилолом (**8**) и бензонитрилом (**9**) приводят к получению 4-(трифторметил)нонафтордифенила (**10**), 2,4-бис(трифторметил)октафтордифенила (**11**) и 4-цианононафтордифенила (**12**), соответственно (Схема 2).

Схема 2



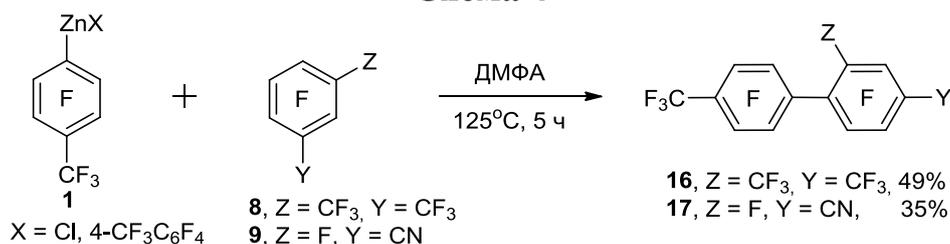
Ранее было показано, что пентафторфенилмагнийбромид реагирует с пентафторнитробензолом (**13**) с образованием 4-нитронафтордифенила (**14**) (61%) в качестве основного продукта, наряду с изомерным соединением - 2-нитронафтордифенилом (**15**) (6%) [7]. Нами найдено, что взаимодействие реагентов **7a** или реагентов **7б**, полученных из бромпентафторбензола и Zn, с соединением **13** также приводит к образованию этих продуктов (Схема 3). Однако изомер **15** получается в большем количестве.

Схема 3



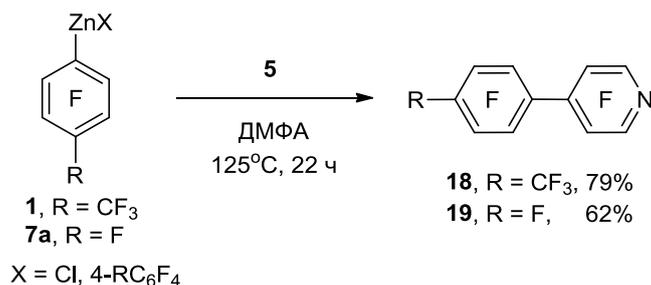
Реагенты **1** реагируют с аренами **8** и **9** (Схема 4). В результате были синтезированы перфтор-2,4,4'-триметилдифенил (**16**) и перфтор-4-циано-4'-метилдифенил (**17**), соответственно.

Схема 4



Аналогичным образом взаимодействуют цинкорганические реагенты **1** и **7a** с гетареном **5** с образованием перфтор-4-*p*-толилпиридина (**18**) и перфтор-4-фенилпиридина (**19**), соответственно (Схема 5).

Схема 5



С целью повышения выхода целевых перфтордиариллов нами впервые проведены реакции пентафторфенилцинкорганических соединений (**7a**) с перфтораренами **2**, **8** и **9** в присутствии фторидов калия или цезия. Найдено, что добавка в реакционную смесь этих фторидов способствует протеканию реакций и перфтордиариллы **10-12** получают с более высокими выходами. В работе рассматривается предположение о влиянии фторидов калия и цезия на увеличение выходов перфтордиариллов, включающее промежуточное образование цинкатов $(\text{M}^+)_n[\text{C}_6\text{F}_5\text{Zn}(\text{F}_n)\text{X}]^{n-}$, где $\text{M} = \text{K, Cs}$; $n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl, C}_6\text{F}_5$ в результате взаимодействия данных фторидов с соединениями **7a**. Распад цинкатов с генерацией пентафтофенильного аниона мог бы способствовать увеличению выходов перфтордиариллов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № **15-03-08869a**.

Список литературы

1. M. De Candia, F. Liantonio, A. Carotti, R. De Cristofaro, C. Altomare. *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 1018.
2. A. Facchetti, M.-H. Yoon, C.L. Stern, H.E. Katz, T.J. Marks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 3900.
3. N. Nakaie, T. Yoshimoto. Пат. US 20130240795 A1 **2013**.
4. H.-W. Keum, S.-D. Roh, Y.S. Do, J.-H. Lee, Y.-B. Kim. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 439, 189.
5. T.-H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis, O.Š. Miljanič. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6846.
6. P.M. Budd, B.S. Ghanem, S. Makhseed, N.B. McKeown, K.J. Msayib, C.E. Tattershall. *Chem. Commun.* **2004**, 2, 230; R.G.D. Taylor, M. Carta, C.G. Bezzu, J. Walker, K.J. Msayib, B.M. Kariuki, N.B. McKeown. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1848.
7. G.M. Brooke, K.R. Musgrave. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1864.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ
ФТОРОАНТИМОНАТОВ(III) МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

Е.И. Войт, Л.А. Земнухова, А.А. Удовенко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159;
e-mail: laz@ich.dvo.ru

Интерес к комплексным фторидам сурьмы(III) обусловлен их высокой ионной проводимостью, необычными оптическими, электрофизическими и биологическими свойствами [1], которые способствуют их всестороннему исследованию. Для контроля и качества синтезируемых соединений сурьмы(III) наряду с другими физико-химическими методами исследования часто используется колебательная спектроскопия, позволяющая судить о структуре соединения. Наиболее систематичным исследованием методами колебательной спектроскопии комплексных фторидов сурьмы(III) является работа [2], в которой были охарактеризованы колебательные спектры изолированных мономеров в виде молекулы SbF_3 , анионов SbF_4^- и SbF_5^{2-} . Опубликованы также атласы ИК спектров комплексных фторидов металлов IV-V групп, удобные для экспресс-интерпретации родственных структур методом сравнения [3], но точное отнесение полос в спектрах остается часто не ясным.

Цель работы – провести сравнительный анализ экспериментальных ИК и КР спектров твердофазных координационных фтороантимонатов(III), отличающихся по структуре, с теоретически рассчитанными колебательными спектрами анионов SbF_n^{3-n} ($n=4-5$), $Sb_2F_7^-$.

Выполненные квантово-химические расчеты позволили оценить энергетическую устойчивость в ряду комплексов SbF_n^{n-3} ($n=3-6$) и показать, что наибольшей устойчивостью в исследуемом ряду обладают комплексные полиэдры сурьмы(III) с координационными числами (КЧ), равными 4 и 5. Проведено отнесение полос в колебательных спектрах синтезированных соединений M_2SbF_5 , $MSbF_4$, MSb_2F_7 , $Cs_3Sb_4F_{15}$, $CsRb_2Sb_4F_{15}$.

Список литературы

1. Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 365 с.
2. Adams, C.J., Downs, A.J. Features of the Co-ordination Chemistry of b-Metals. Part. I Antimony(III) Fluoride Complexes // J. Chem. Soc. (A). – 1971. – P. 1534-1542.
3. Харитонов, Ю.Я., Давидович, Р.Л., Костин, В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III-V групп. – М: Наука, 1977. – 284 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ФТОРОАНТИМОНАТОВ(III)
МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И
КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

Войт Е.И., Земнухова Л.А., Удовенко А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159;
e-mail: laz@ich.dvo.ru

Интерес к комплексным фторидам сурьмы(III) обусловлен их высокой ионной проводимостью, необычными оптическими, электрофизическими и биологическими свойствами [1], которые способствуют их всестороннему исследованию.

Цель работы – на основе квантово-химических расчетов оценить энергетическую устойчивость в ряду комплексов SbF_n^{n-3} ($n=3-6$). Для систематизации и обобщения спектроскопических данных получить колебательные спектры соединений $MSbF_4$, M_2SbF_5 , MSb_2F_7 (приборы Vertex 70, Bruker RFS100/S), отличающихся по структуре. Провести сравнительный анализ экспериментальных спектров твердофазных координационных фтороантимонатов(III) с теоретически рассчитанными колебательными спектрами анионов SbF_n^{3-n} ($n=4-5$), $Sb_2F_7^-$. На примере ИК- и КР-спектров новых соединений $Cs_3Sb_4F_{15}$ и $CsRb_2Sb_4F_{15}$ показать перспективность использования проведенной интерпретации.

Электронная конфигурация иона Sb^{3+} $[Xe]5s^25p^0$ включает неподеленную электронную пару (НП или Е), что, согласно теории VSEPR [2], приводит к формированию искаженных координационных полиэдров (КП) SbF_3E , SbF_4E , SbF_5E , в которых одну из вершин занимает электронная НП.

Квантово-химические расчеты проведены с применением программного комплекса Gamess [3] на уровне теории функционала локальной плотности с использованием валентно-расщепленного псевдорелятивистского базиса Lan12dz для атома Sb и базиса 6311g на атомах F в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP. В оптимизированной конфигурации ионов SbF_4^- (C_{2v}), SbF_5^{2-} (C_{4v}), $Sb_2F_7^-$ (C_s) (рис.1) рассчитаны колебательные частоты (табл.1, 2).

Рассчитанная энергия образования комплексов SbF_n^{3-n} ($n=3-6$), согласно уравнению $\Delta E = E(SbF_n^{n-3}) - E(Sb^{3+}) - n \cdot E(F^-)$, показывает, что наибольшей устойчивостью в исследуемом ряду обладают КП с КЧ Sb 4 и 5, а комплекс с КЧ 3 имеет меньшую энергию образования. При анализе молекулярных орбиталей в комплексах с КЧ Sb 3-5 установлено, что НП Sb участвует в образовании связей Sb-F. Наблюдается значительный поляризационный 5p-вклад (0.16-0.19 e) в антисвязывающую орбиталь с

наибольшим вкладом 5s электронной плотности Sb, отождествляемую с НП Sb.

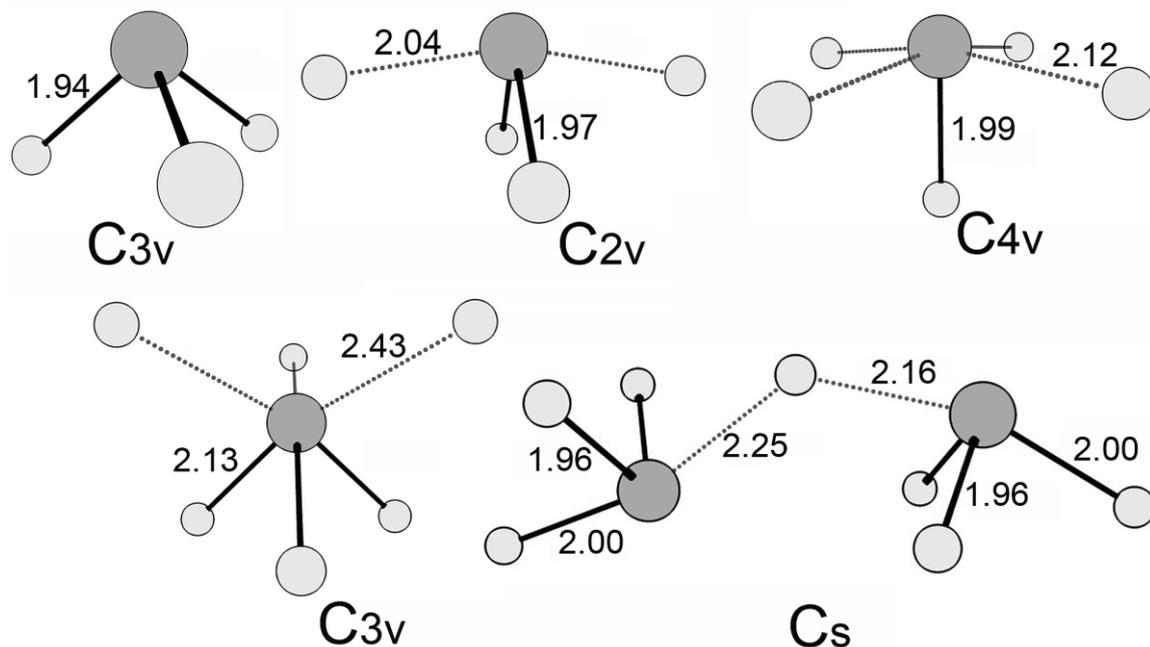


Рис. 1. Оптимизированная геометрия и рассчитанная энергия образования комплексов SbF_n^{3-n} ($n=3-6$), $Sb_2F_7^-$.

Результаты расчетов согласуются со структурными данными комплексных фторидов Sb(III), в структурах с КЧ Sb равными 5 и 4 анион может быть изолирован, то есть образует контакты только с внешнесферными катионами. При низком стехиометрическом соотношении F/Sb вследствие координационной ненасыщенности атома Sb может формироваться полимерная анионная подрешетка, в которой КП Sb образуют мостиковые связи, достраивая свою координационную сферу за счет атомов фтора соседних КП Sb. Многообразие возможных КП и различные варианты связи между ними обеспечивают богатую стереохимию комплексных фторидов Sb(III). Повторные попытки определения структур комплексных фторидов сурьмы связаны с невысокой точностью локализации атомов Sb при исследованиях. Дополнительную информацию о структурах соединений могут дать методы колебательной спектроскопии. Наиболее систематичным исследованием в этой области является работа [4], в которой были охарактеризованы спектры изолированных молекулы SbF_3 , и анионов SbF_4^- и SbF_5^{2-} . К настоящему времени опубликованы также атласы ИК-спектров комплексных фторидов металлов IV-V групп, удобные для экспресс-интерпретации родственных структур методом сравнения [5], но точное отнесение полос в спектрах остается часто не ясным.

Таблица 1. Рассчитанные колебательные частоты анионов SbF_4^- (C_{2v}), SbF_5^{2-} (C_{4v}).

Расчет SbF_4^-				Расчет SbF_5^{2-}			
ν, cm^{-1}	C_{2v}		Отнесение*	ν, cm^{-1}	C_{4v}		Отнесение*
555	A1	ν_1	$\nu_s \text{SbF}_2$ (eq)	555	A1	ν_1	νSbF (ax)
545	B2	ν_8	$\nu_{as} \text{SbF}_2$ (eq)	435	A1	ν_2	$\nu_s \text{SbF}_4$ (eq)
483	B1	ν_6	$\nu_{as} \text{SbF}_2$ (ax)	414	E	ν_7	$\nu_{as} \text{SbF}_4$ (eq)
462	A1	ν_2	$\nu_s \text{SbF}_2$ (ax)	395	B1	ν_4	$\nu_s \text{SbF}_4$ (eq)
258	B1	ν_7	$\delta_{\text{wag}} \text{SbF}_2$ (eq)	270	E	ν_8	δSbF (ax)
240	A2	ν_5	τSbF_2 (eq, ax)	226	A1	ν_3	γSbF_4 (eq)
233	A1	ν_3	sym comb $\delta_{\text{sciss}} \text{SbF}_4$ (eq, ax)	195	B2	ν_6	$\delta_{\text{sciss}} \text{SbF}_4$ (eq)
147	B2	ν_9	$\delta_{\text{sciss}} \text{SbF}_2$ (ax) из плоскости	127	B1	ν_5	τSbF_4 (eq, ax)
80	A1	ν_4	as comb $\delta_{\text{sciss}} \text{SbF}_4$ (eq, ax)	108	E	ν_9	$\delta_{as} \text{SbF}_4$ (eq)

Аббревиатура: ν – валентные колебания, деформационные: δ_{wag} – веерные, δ_{sciss} – ножичные, γ – зонтичные, τ – торсионные. Масштабирующий коэффициент для SbF_5^{2-} составляет 1.06.

Таблица 2. Рассчитанные колебательные частоты аниона Sb_2F_7^- (C_s) и отнесения полос.

Расчет Sb_2F_7^- ($C_{2h} \rightarrow C_s$)					
ν, cm^{-1} , (инт ИК, КР)	C_{2h}	C_s	Отнесение*		Колебания с участием мостиковых связей
577 (2.1, 0.5)	BU	A'	$\nu_s \text{SbF}_2$ (eq)	ν_1	
571 (0.5, 25.3)	AG				
564 (0.2, 2.8)	AU	A''	$\nu_{as} \text{SbF}_2$ (eq)	ν_8	
557 (0.3, 7.4)	BG				
525 (0.6, 6.7)	AG	A'	$\nu_s \text{SbF}_2$ (ax)	ν_2	
516 (4.7, 5.8)	BU				
381 (3.2, 0.9)	BU	A'	$\nu_{as} \text{SbF}_2$ (ax)	ν_6	$\nu \text{Sb} - \text{F}_M - \text{Sb}$
301 (2.5, 1.0)	BU	A'	$\delta_{\text{wag}} \text{SbF}_2$ (eq)	ν_7	$\delta \text{Sb} - \text{F}_M - \text{Sb}$ в плоск eq
254 (3.4, 0.9)	AG				
241 (1.4, 1.7)	BU	A'	Sym comb $\delta_{\text{sciss}} \text{SbF}_4$ (eq, ax)	ν_3	
207 (1.3, 1.9)	AG				
245 (0.3, 7.4)	AU	A''	τSbF_2 (eq, ax)	ν_5	$\delta \text{Sb} - \text{F}_M - \text{Sb}$ из плоск
209 (0.7, 1.5)	BG				

158 (1.0, 0.1)	AU	A''	$\delta_{\text{sciss}} \text{SbF}_2$ (ax)	ν_9	$\delta \text{Sb} - \text{F}_M - \text{Sb}$ из плоск
84 (0.6, 0.1)	BG				
78 (0.2, 0.3)	AG	A'	$\nu \text{SbF}_4 - \text{SbF}_4$		
177 (1.4, 1.1)	BU	A'	as comb	ν_4	$\delta \text{Sb} - \text{F}_M - \text{Sb} (\perp)$ в плл
102 (0.9, 0.3)	AG		$\delta_{\text{sciss}} \text{SbF}_4$ (eq, ax)		
38 (2.5, 0.1)	AU	A''	rot SbF_4		$\delta \text{Sb} - \text{F}_M - \text{Sb}$ из плоск
26 (0.2, 0.1)	AU	A''			
38 (0.3, 0.4)	BU	A'			

* Отнесение выполнено исходя из колебаний иона SbF_4^- .

Комплексы M_2SbF_5 , MSbF_4 , MSb_2F_7 . Структуры M_2SbF_5 ($\text{M}=\text{K}^+$, Na^+ , Rb^+ , NH_4^+) построены из изолированных комплексных анионов SbF_5^{2-} и внешнесферных катионов M^+ . Конфигурацию аниона SbF_5^{2-} можно представить в виде искаженного октаэдра SbF_5E . Не смотря на то, что формальная сайт-симметрия SbF_5^{2-} в кристаллических решетках соединений M_2SbF_5 ниже C_{2v} , рассчитанные частоты хорошо согласуются с экспериментальными спектрами (рис. 2) и данными работы [4].

В структурах MSbF_4 ($\text{M}=\text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) найдены КП SbF_5E , объединенные в полимерные анионные образования. В решетке KSbF_4 КП соединены между собой общими вершинами в циклические тетрамеры, а в решетке RbSbF_4 , CsSbF_4 – в цепи.

Большинство соединений из группы гептафтороантимонитов MSb_2F_7 (Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) в кристаллической решетке содержат изолированные димеры Sb_2F_7^- , строение которых зависит от природы M^+ . В структуре CsSb_2F_7 димер Sb_2F_7^- имеет симметричное строение, а в KSb_2F_7 найдены полимерные цепи $(\text{Sb}_2\text{F}_7)_x^{x-1}$, образованные из КП SbF_5E и SbF_4E , объединенных асимметричными мостиковыми атомами фтора.

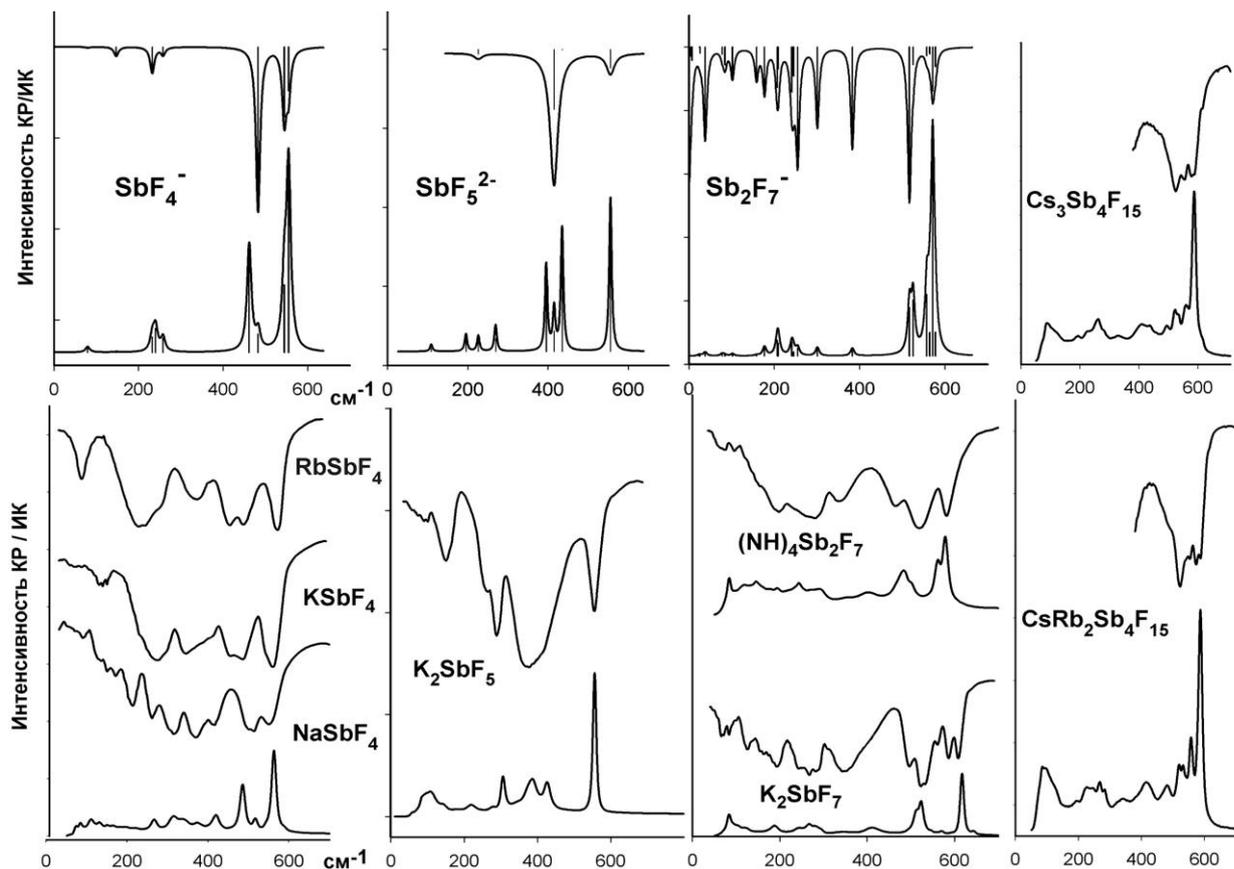


Рис. 2. Рассчитанные спектры анионов SbF_4^- , SbF_5^{2-} , Sb_2F_7^- и экспериментальные спектры соединений M_2SbF_5 , MSbF_4 , MSb_2F_7 .

Расщепление и число полос в спектрах $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ в области валентных колебаний показывает, что основу кристаллической решетки соединения составляют КП SbF_4E . Наличие пиков в КР-спектре при 408 см^{-1} и присутствие дополнительных полос ($494, 436 \text{ см}^{-1}$) позволяет предположить, что только часть КП в структуре связаны в димер. Спектр соединения со смешанной катионной подрешеткой $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ аналогичен спектру $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, что подтверждает их изоструктурность по данным рентгеноструктурного исследования.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных колебательных спектров позволяет достаточно однозначно сделать вывод о КЧ Sb в кристаллических решетках исследуемых соединений с островной структурой. Анализировать же строение полимерных анионных подрешеток сложнее. Главным отличием спектров соединений с полимерной структурой является наличие набора в спектрах полос в области валентных колебаний при $600\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ ($\nu \text{ SbF}$ концевые), полос при $350\text{-}410 \text{ см}^{-1}$ ($\nu \text{ SbF}$ мостиковые) и значительно возросшее количество полос в ИК-спектре, соответствующих деформационным колебаниям. По числу, форме и расщеплению полос валентных колебаний в ИК- и КР-спектрах можно

сделать вывод о КЧ Sb в кристаллической решетке комплексных фторидов сурьмы(III).

Список литературы

1. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 365 с.
2. Gillespie R. J., Nyholm R. S. Inorganic stereochemistry // Quart. Rev. Chem. Soc. – 1957. №11. – P. 339-380.
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. 14, №11– P. 1347-1363.
4. Adams C.J., Downs A.J. Features of the Co-ordination Chemistry of b-Metals. Part. I Antimony(III) Fluoride Complexes // J. Chem. Soc. (A). – 1971. – P. 1534-1542.
5. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III-V групп. – М: Наука, 1977. – 284 с.

**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ИЗ
КАТОДНОГО ОСАДКА**

Ф.А. Ворошилов

*Томский Политехнический университет
ул. Ленина 30, Томск, Россия, 634050*

Не ослабеваает интерес к поиску новых способов получения металлического титана, при которых возможно снизить себестоимость получаемого металла по сравнению с методом Кроля[1]. Одним из таких способом может стать фторидный метод электролитического получения титана из расплава фторидных солей щелочных металлов. Применение прямого электролиза некоторых солей титана сулит значительное снижение себестоимости. Суммарная стоимость передела будет складываться из стадии самого электролиза и стадии выделения порошка титана из катодного осадка с последующим переплавом и получением компактного металла. Предлагаемая для промышленности стадия отмывки от солей электролита с применением безводного фтористого водорода небезопасна по экологическим соображениям и требует использования специального коррозионностойкого оборудования[2].

Нами предлагается использовать для выделения металла из катодной «груши» способ электростатического разделения. Он основан на различии электрической проводимости компонентов смеси. Применяемое для сепарации оборудование достаточно широко используется для обогащения рудных концентратов и его номенклатура позволяет подобрать его под заданные параметры.



Рис1. Схема переработки катодного осадка.

Для проверки работоспособности данной схемы была собрана лабораторная установка, конструкция которой описанная в литературе[3]. Она состоит из следующих частей: узла подачи смеси, наклонной пластинки из оргстекла с вмонтированными в неё электродами, высоковольтного блока с регулировкой выходного напряжения и приемного узла, состоящего из нескольких емкостей. Были проведены опыты на модельных смесях с различной крупностью порошка титана. Поскольку в ходе экспериментов по электролизному получению титана были получены осадки содержащие не более 30% металла, то такое же соотношение и было выбрано для наших опытов. По крупности получаемый порошок титана состоит из частиц размером 30-50 мкм. Для моделирования процесса использовался порошок титана ПТОМ-2 с крупностью 0-40 мкм, а также стружка после опилования титанового прутка. Крупность стружки составляла 80-100 мкм. В качестве электролита для создания смеси брали фторид натрия марки чда. Размер частичек соли, измеренный с помощью электронного микроскопа, составил 60-80 мкм. Опыт проводился по следующей методике. На электроды подавалось заданное высокое напряжение от узла питания. Смесь из приемного узла с

массовым расходом 2 г/мин подавалась на пластинку из оргстекла. Угол наклонной плоскости изменялся в зависимости от условий опыта от 40 до 60 град. На выходе из установки разделяемые компоненты собирались в специальные прямоугольные емкости и анализировались на качество разделения.

Был проведен ряд экспериментов, в ходе которых были подобраны условия для наилучшего разделения смеси на отдельные компоненты по разной электрической проводимости. При неизменном массовом расходе для смеси с более мелким порошком титана они составили: напряжение на внутренних электродах 14 кВ, на внешних электродах 20 кВ, угол наклона 54 град. Для смеси, имеющей в своем составе более крупные частицы титана, параметры были такие: напряжение на внутренних электродах 12 кВ, на внешних 20 кВ. Угол наклона составил 46 град. Подбор условий был направлен на то, чтобы добиться степени разделения не менее 95 % в одну стадию. Выделенный порошок титана не содержал видимых под микроскопом частиц электролита, однако химический анализ показал, что содержание титана в пром продукте составило 96,8%. Очевидно, что при таком малом размере частиц смеси не удастся полностью провести разделение. Тем не менее, предложенный способ разделения является экономически выгодным, т.к. затраты на разделение составляют примерно 0,3 кВт на тонну, а степень разделения очень высока.

Цель дальнейших исследований – подбор параметров для разделения реального катодного осадка, полученного при различных условиях электролиза.

Список литературы

1. Червонный И.Ф., Листопад Д.А. Альтернативные технологии получения титана Запорожская государственная инженерная академия, выпуск 22, 2010 г.
2. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 184 с.
3. Лаврова И.В. Диэлектрическая сепарация твердых тел на наклонных плоскостях, Ученые записки Московского городского педагогического института, 1955, т.



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ РЕНИЯ

В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин

ФГУП «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ЛУЧ»
(ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»)

142100, ул. Железнодорожная, 24, г.Подольск, Московская обл.,
Россия

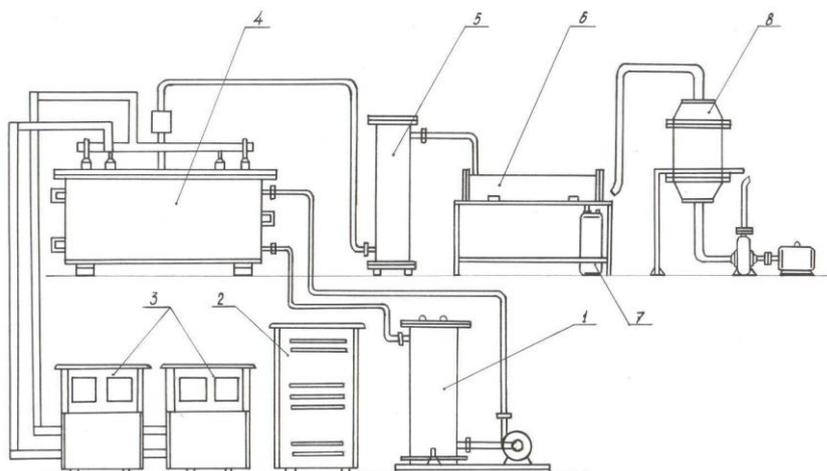
E-mail: yvi@istok.sialuch.ru

Перспективным методом получения вольфрам-рениевых сплавов является осаждение из газовой фазы, а именно совместное водородное восстановление фторидов этих металлов.

Получение гексафторида вольфрама в настоящее время осуществляется в промышленном масштабе. Сведения по процессу фторирования порошка рения практически отсутствуют или носят противоречивый характер.

Данная работа проводилась с целью исследования процесса фторирования металлического порошка рения.

Технологический процесс синтеза фторидов рения включает: получение фтора, фторирование порошка рения и конденсацию полученных фторидов (рисунок 1).

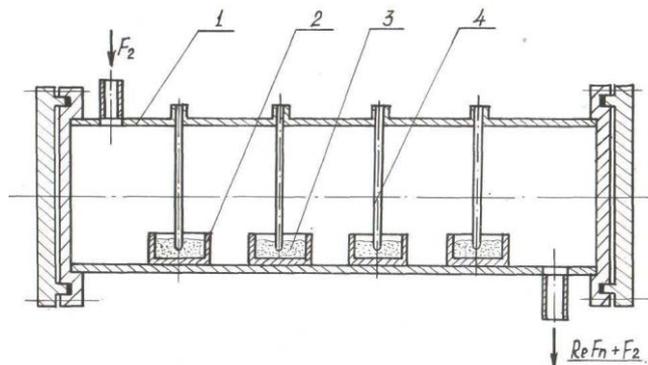


1 – термостат; 2 – автотрансформатор; 3 – выпрямитель; 4 – электролизёр; 5 – колонка; 6 – фторатор; 7 – конденсатор; 8 – фильтр.

Рисунок 1 – Лабораторная установка для получения фторидов рения.

Фтор получали электролизом расплава бифторида калия. От фтористого водорода фтор очищался пропусканием его через нагретый до 100 °С гранулированный фтористый натрий. Фторирование рения

проводилось в горизонтальном цилиндрическом реакторе из никеля диаметром 100 мм и длиной 1000 мм (Рисунок 2).



1 – корпус; 2 – лодочка; 3 – порошок рения; 4 – термопарный чехол.

Рисунок 2 – Реактор фторирования.

Расход фтора определялся токовой нагрузкой на электролизере и изменялся от 50 до 200 г/час (Рисунок 3).

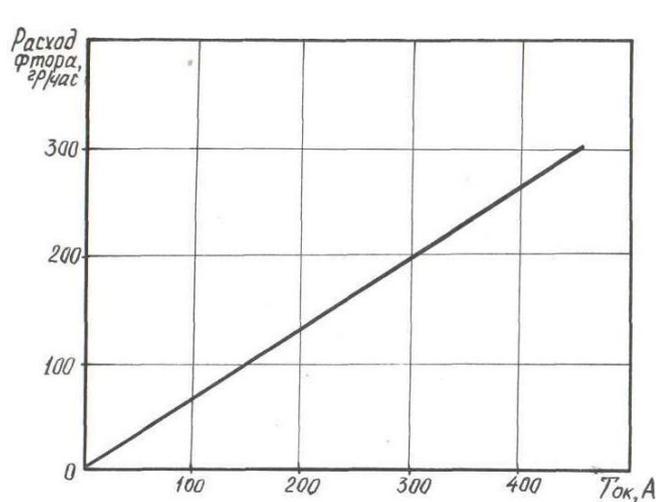


Рисунок 3 – Зависимость расхода фтора от токовой нагрузки на электролизере.

Температура процесса регулировалась изменением мощности нагревателя, размещенного с наружной стороны фторатора, и определялась хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в никелевый чехол. Во фторатор загружались от одной до четырех лодочек с площадью реакционной поверхности каждой $\sim 1 \text{ дм}^2$. Образующиеся продукты реакции улавливались в ёмкости из нержавеющей стали, охлаждаемые

жидким азотом. По окончании процесса из ёмкости отгонялся сконденсированный фтор и отбиралась проба для анализа на содержание в ней рения и фтора.

В качестве исходного сырья использовался порошкообразный мераллический рений марки Р-1 ТУ 48-4-195-87.

В работе исследовано влияние расхода фтора на скорость фторирования и степень его использования при температурах процесса от 200 до 600 °С и площади фторирования 1 дм².

В области низких расходов фтора скорость фторирования изменяется пропорционально количеству подаваемого фтора. При этом выход по фтору составляет для 200 °С 50%, а для 600 °С – 90%. При увеличении расхода фтора (более 75 г/час) происходит замедление скорости фторирования, причем данный эффект проявлялся в большей степени при температуре 200 °С. При больших расходах фтора скорость фторирования практически постоянна, а выход по фтору резко снижается от 90% до 40% при 600 °С и от 45% до 18% при 200 °С. Оптимальным режимом процесса для площади фторирования 1 дм² является температура 300 – 400 °С и расход фтора равный 100-120 г/ч, при которых достигается производительность 95 г/ч, при выходе по фтору 50-55 %.

Исследовано влияние площади реакционной поверхности на скорость процесса и степень использования фтора при температурах 200, 300, 400, 500 и 600 °С и постоянном расходе фтора, равном 200 г/ч. Показано, что увеличение реакционной поверхности от 1 до 4 дм² приводит к снижению удельной скорости фторирования, однако производительность процесса повышается с 60 до 130 г/ч для 200 °С и с 80 до 200 г/ч для 600 °С.

Обработка систематизированных данных по скорости фторирования рения в аррениусовских координатах позволила определить температуры перехода процесса из кинетической области в диффузионную при различных площадях фторирования и расходе фтора 200 г/ч.

Анализ фторидов рения показал, что во всех пробах фторид рения состоял из смеси гекса- и гептафторидов. Повышение температуры фторирования приводит к большему содержанию в смеси гептафторида рения.

Выводы.

1. Исследован процесс взаимодействия рения со фтором в интервале температур 200 °С до 600 °С.
2. Определено влияние расхода фтора, площади фторирования и температуры на производительность процесса и степень использования фтора. Максимальная производительность процесса составила 210 г/ч при температуре 600 °С и расходе фтора 200 г/ч, степень использования фтора при этом составила 60 %. Кажущаяся энергия активации процесса составила 25 ккал/моль.

3. Показано наличие двух облоостей протекания процесса, область их существования.
4. Определена зависимость состава фторидов рения от температуры. Показано, что в процессе фторирования образуется смесь гекса- и гептафторидов. Повышение температуры процесса приводит к увеличению содержания гептафторида рения в смеси и наоборот её понижение увеличивает количество гексафторида.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ РЕНИЯ МЕТОДОМ
ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА РЕНИЯ**

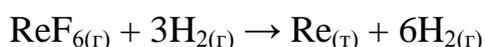
В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин

**ФГУП «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ЛУЧ»
(ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»)**

142100, ул. Железнодорожная, 24, г.Подольск, Московская обл., Россия

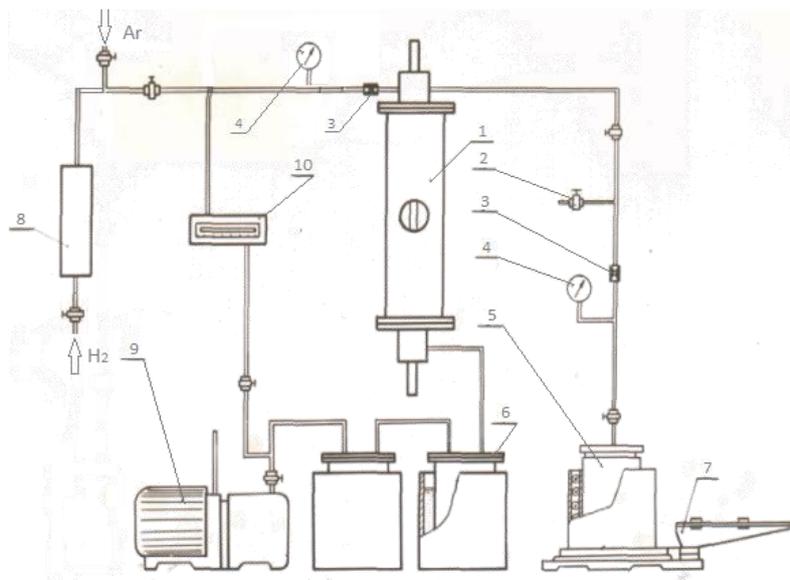
E-mail: vvi@istok.sialuch.ru

Взаимодействие газообразного гексафторида рения с водородом происходит по реакции :



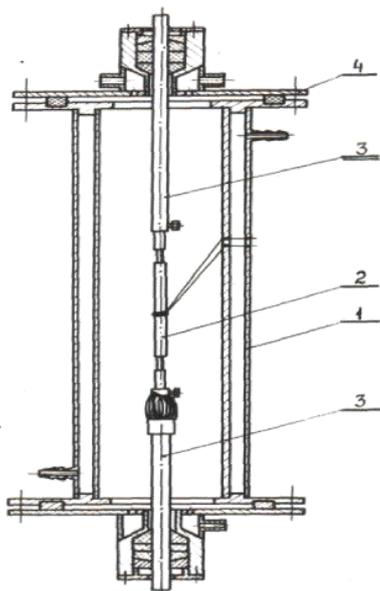
Исследование процесса гетерогенного восстановления гексафторида рения водородом проводилось на установке (рисунок 1), состоящей из реакционной камеры (1), источника гексафторида рения (5), очистителя баллонных газов (8), дозирования газообразных компонентов (3, 4), конденсаторов (6). В случае проведения экспериментов при пониженном давлении устанавливался форвакуумный насос (9) и оптический манометр (10) для измерения давления в камере.

Реакционная камера (рисунок 2) представляла собой вертикально расположенный цилиндр с водоохлаждаемой рубашкой (1) и двумя съемными фланцами (4), выполняющими одновременно роль смесителей. Медные токовводы (3) электроизолировались от реакционной камеры посредством фторопластовых и резиновых уплотнений. Для компенсации термического удлинения подложки, один из токовводов имел подвижный электрический контакт.



1 – реакционная камера; 2 – вентиль; 3 – капилляр; 4 – дифманометр; 5 – сосуд с ReF_6 ; 6 – конденсатор; 7 – весы; 8 - очиститель баллонных газов; 9 - форвакуумный насос; 10 – оптический манометр.

Рисунок 1 – Схема установки для получения рениевых осадков.



1 – корпус;
2 – подложка;
3 – токоввод;
4 – фланец.

Рисунок 2 – Схема реакционной камеры для получения рениевых осадков.

Реакционная камера (рисунок 2) представляла собой вертикально расположенный цилиндр с водоохлаждаемой рубашкой (1) и двумя съемными фланцами (4), выполняющими одновременно роль смесителей. Медные токовводы (3) электроизолировались от реакционной камеры посредством фторопластовых и резиновых уплотнений. Для компенсации термического удлинения подложки, один из токовводов имел подвижный электрический контакт. Очистка водорода от примесей кислорода, паров воды и пылевидных частиц проводилась на очистителе баллонных газов. (Точка росы $-70\text{ }^\circ\text{C}$).

Глубокая очистка гексафторида рения осуществлялась на высокоэффективных ректификационных колоннах.

Дозирование гексафторида рения и водорода проводилось с использованием расходомера, включающего в себя отградуированный капилляр и дифференциальный манометр. Газовая смесь, состоящая из гексафторида рения и водорода, подавалась сверху реакционной камеры. Непрореагировавший гексафторид рения и образующийся в результате реакции фтористый водород улавливались в двух последовательно соединенных конденсаторах, охлаждаемых жидким азотом.

Давление в системе поддерживалось в пределах (1÷1,5) кПа и измерялось оптическим манометром.

Средний состав газовой смеси, поступающий в реакционную камеру, рассчитывался по известному расходу водорода и убыли веса сосуда с гексафторидом рения. Измерение температуры осуществлялось хромель-алюмелевой термопарой. В качестве подложек использовались медные трубки диаметром 3 мм.

Скорость осаждения вольфрама определялась по изменению диаметра осадка до и после проведения процесса.

Экспериментальные результаты зависимости скорости осаждения рения от температуры, полученные в данной работе, представлены на рисунке 3.

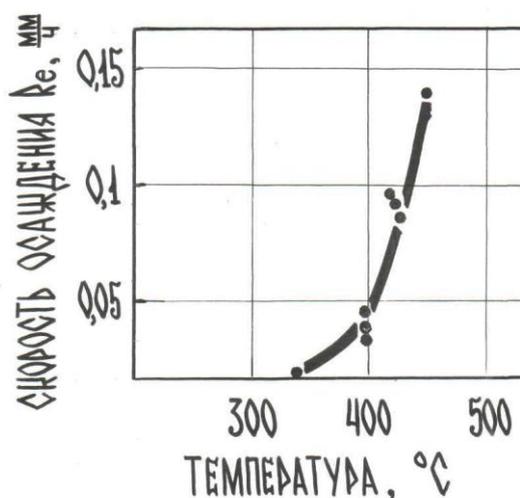


Рисунок 3 – Зависимость скорости осаждения рения от температуры подложки.

Как видно из приведенных данных, начальная температура осаждения рения составляет 350 °C. При повышении температуры выше 350 °C скорость осаждения рения экспоненциально возрастает, но уже при температуре > 450 °C взаимодействие гексафторида рения с водородом протекает в объеме с образованием мелкодисперсного порошка, темного цвета. Повышение содержания гексафторида рения в газовой фазе

увеличивает скорость осаждения рения, не изменяя ее функциональной зависимости, однако приводит к уменьшению температуры протекания объемной реакции.

В проведенной работе, при осаждении рения на наружную поверхность подложки Ø 3 мм, плотные осадки получили по всей длине (~250 мм) при скорости газового потока (0,4 - 0,5) см/с. Увеличение скорости газового потока значительно расширяет область получения плотных осадков рения. Это обстоятельство дает основание считать возможным получение плотных осадков рения на подложках значительно большего диаметра. Анализ структуры осадков показал, что в исследованном интервале температур и концентраций гексафторида рения в газовой фазе образуются три вида осадков: плотные столбчатые, слоистые и неплотные рыхлые. В области относительно низких температур и концентраций гексафторида рения кристаллизуются столбчатые плотные осадки. Повышение температуры процесса приводит к образованию слоистых осадков. Дальнейшее повышение вышеуказанных параметров сопровождается протеканием реакции в объеме и в приповерхностном слое подложки, на которой одновременно протекает гетерогенная реакция. В этих условиях образуются неплотные рыхлые осадки, представляющие собой смесь порошкообразного и компактного рения.

Микротвердость полученных осадков рения в исходном состоянии составила (600-650) кг/мм². После отжигов 1200 и 1800 °С в течении одного часа получены значения микротвердости (400-450) кг/мм² и (300-350) кг/мм² соответственно.



ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЫСШИХ ФТОРИДОВ РЕНИЯ

В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин

**ФГУП «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ЛУЧ»
(ФГУП «ИИИ НПО «ЛУЧ»)**

142100, ул. Железнодорожная, 24, г.Подольск, Московская обл., Россия

E-mail: vvi@istok.sialuch.ru

Высшие летучие фториды рения представляют большой интерес для получения высокочистых осадков металлического рения и его сплавов с вольфрамом методом водородного восстановления их фторидов. Однако в технической литературе практически отсутствуют или носят противоречивый характер сведения по синтезу и физико-химическим свойствам гекса - и гептафторидов рения. Для исследования системы ReF₆-

ReF₇ и изучения физико-химических свойств её компонентов использовали фториды, очищенные ректификацией. Все работы с фторидами рения, кроме их синтеза, выполнялись в аппаратах из кварцевого стекла.

Температуры ликвидуса в системе определяли визуально-политермическим методом. Установлено, что гекса- и гептафторид рения образуют диаграмму эвтектического типа с вырожденной эвтектикой со стороны ReF₆. В системе обнаружено полиморфное превращение ReF₇ при температуре ~ 24,5°C.

Теплота растворения ReF₇ в ReF₆, рассчитанная из тангенса угла наклона линии ликвидуса в координатах $\lg N - 1/T$ (где N – молярная доля ReF₇), составляет 13,2 ккал/моль. Температуры плавления чистых ReF₆ и ReF₇, составляют соответственно для ReF₆ 18,5°C, а для ReF₇ – 48,3°C.

Равновесие жидкость-пар данной системы изучали эбулиометрическим методом по точкам кипения в интервале давлений, несколько превышающем нормальное (от 760 до 1085 мм рт.ст.). Из данных эксперимента следует, что система ReF₆-ReF₇ практически идеальна. Температуры кипения чистых фторидов составили для ReF₆ 33,4°C, а для ReF₇ 72,2°C.

Используемые для исследований гексафторид рения (ReF₆) и гептафторид рения (ReF₇) синтезировали путём фторирования порошка рения марки Re-0. Для очистки от окислов и влаги порошок рения подвергали термической обработке в токе водорода при температуре 900-1000°C в течении двух часов. Фторирование рения проводили в горизонтальном цилиндрическом реакторе из никеля диаметром 100 мм и длиной 1 м. Были получены два продукта синтеза. Продукт синтеза при температуре фторирования 300°C и продукт синтеза при температуре фторирования 600°C.

В тех случаях, когда основным целевым продуктом должен быть ReF₆, а фторирование прошло слишком глубоко с образованием значительных количеств в смеси ReF₇, положение может быть исправлено добавлением к смеси металлического рения с переводом избыточного ReF₇ в ReF₆.

Исследование равновесия жидкость-пар в системе ReF₆-ReF₇ показывает, что их взаимное разделение и очистка методом ректификации может быть осуществлено очень эффективно.

В настоящей работе была проведена ректификация двух исходных продуктов. Ректификацию проводили при атмосферном давлении на тарельчато-ситчатых колоннах диаметром 30 мм из кварцевого стекла.

В первом опыте продукт синтеза при температуре фторирования 300°C ректифицировали на колонне с 15 реальными тарелками. Отбор фракций продолжался 8,5 часов. Продукт в основном состоял из ReF₆. Получено пять фракций очищенного ReF₆ (1-5 фракции). Отбор фракций

осуществлялся с флегмовыми числами (R): фракции 1-5 при R от 70 до 60; фракции 6-8 при R от 150 до 200; фракция 9 при $R \sim 20$; фракция 10 при R , близком к 1.

Во втором опыте продукт синтеза при температуре фторирования 600°C ректифицировали на колонне с 25 реальными тарелками. Отбор фракций продолжался 7 ч. Продукт преимущественно состоял из ReF_7 . Было получено четыре фракции очищенного ReF_7 (4-7 фракции). Отбор фракций осуществлялся с флегмовыми числами: фракции 1 при $R=200$; фракции 2-3 при R от 90 до 70; остальные фракции при R от 15 до 10.

Температурные кривые разгонок графически показаны на рисунке 1.

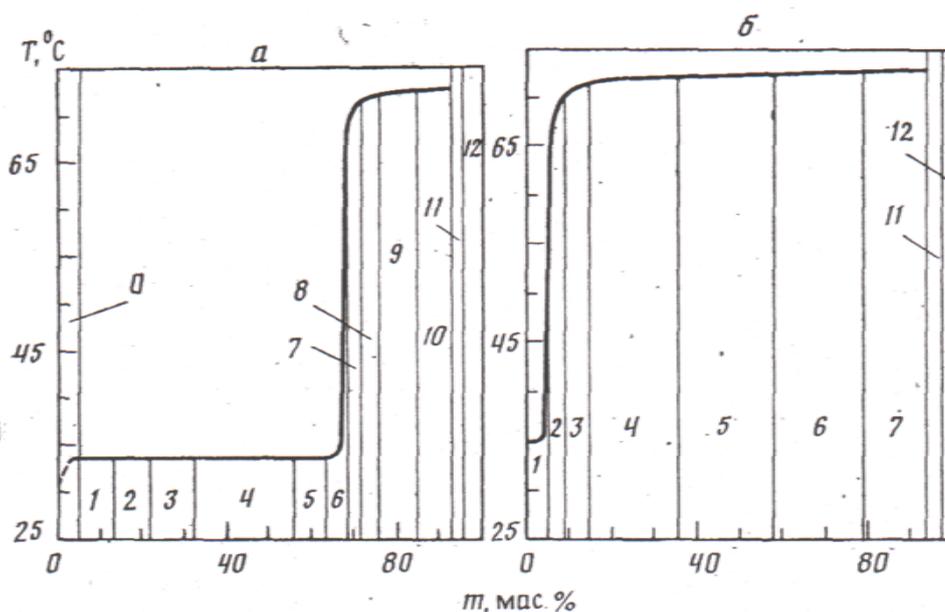
В настоящей работе были определены для жидких ReF_6 и ReF_7 плотность, вязкость и поверхностное натяжение на границе жидкость-пар в температурном интервале от температуры плавления фторидов до температур превышающих их нормальные температуры кипения на $20\text{-}40^\circ\text{C}$.

Экспериментальные данные по плотности, вязкости и поверхностному натяжению были обработаны методом наименьших квадратов и выражены соответствующими интерполяционными уравнениями:

Соединение	Уравнение	Пределы измерений, $^\circ\text{C}$	Квадратичная ошибка измерений
ReF_6	$\rho_{\text{ж}}=3,717-0,00587*t, \text{ г/см}^3$	18-76	$\Delta\rho_{\text{КВ}}=0,0025$
	$\lg\eta_{\text{ж}}=-0,945+261,4/t, \text{ спауз}$	20-76	$\Delta\eta_{\text{КВ}}=0,04$
	$\sigma=25,0-0,136*t, \text{ дин/см}$	20-76	$\Delta\sigma_{\text{КВ}}=0,1$
ReF_7	$\rho_{\text{ж}}=3,909-0,00488*t, \text{ г/см}^3$	50-96	$\Delta\rho_{\text{КВ}}=0,002$
	$\lg\eta_{\text{ж}}=-1,359+446,7/t, \text{ спауз}$	51-96	$\Delta\eta_{\text{КВ}}=0,005$
	$\sigma=28,8-0,086*t, \text{ дин/см}$	52-96	$\Delta\sigma_{\text{КВ}}=0,3$

Плотности жидкости составили $\rho_{\text{ж}}(\text{ReF}_6)=3.58 \text{ г/см}^3$ (при 22°C) и $\rho_{\text{ж}}(\text{ReF}_7)=3.65 \text{ г/см}^3$ (при 52°C).

Обработка экспериментальных данных по вязкости жидких ReF_6 и ReF_7 в координатах $1/\rho\text{-}1/\eta$ показала, что жидкие ReF_6 и ReF_7 являются неассоциированными жидкостями.



По оси абсцисс отложен массовый процент фракций от исходной загрузки, а по оси ординат температура отбора фракций. Головная фракция представлена нулевой зоной, кубовый остаток зоной 11, а потери зоной 12. *а* – ректификация продукта синтеза при температуре фторирования 300°C; *б* – ректификация продукта синтеза при температуре фторирования 600°C. Рисунок 1 – Температурная кривая разгонки смеси гекса- и гептафторидов рения.

Выводы

1. Синтезированы высшие фториды рения.
2. Проведено разделение и очистка гекса- и гептафторидов рения
3. Исследованы фазовые равновесия в системе гекса- и гептафторид рения.
4. Определены плотность, вязкость и поверхностное натяжение жидких гекса- и гептафторидов рения.
5. Разработана технология получения высокочистой монофракции гексафторида рения.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ:
ВЗГЛЯД ИЗ КУРЧАТОВСКОГО ИНСТИТУТА**

А.Ю. Гагаринский

А.Л. Шимкевич

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182 Москва, пл. Курчатова, 1
agagarin@kiae.ru

В докладе обсуждается фундаментальная роль химических технологий: промышленного производства урана, урана-235 (получение UF₄, UF₆, разделение изотопов), тепловыделяющих элементов для реакторов на тепловых и быстрых нейтронах и др., создание которых определило саму возможность развития ядерной энергетики.

Именно в этой области начинал свою научную деятельности член-корреспондент АН СССР Ю.В. Гагаринский, 100-летию со дня рождения которого посвящена настоящая конференция. Как отмечал академик В.А. Легасов, «его исследования термодинамических свойств галогенидов, оксидов и других соединений урана внесли заметный вклад в химию и технологию делящихся материалов для атомной энергетики».

Представленный в докладе краткий обзор появления и развития новых идей и направлений в ядерной энергетике от периода ее создания до наших дней завершается дорожной картой российских ядерных технологий до середины века, как она видится из Курчатовского института.

В реакторной части это следующие основные направления:

- реакторы на тепловых нейтронах в трех категориях мощностного ряда (большой, средней и малой мощности);
- реакторы на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями;
- новые концепции (жидкосолевые реакторы, ускорительно-управляемые системы, термоядерные источники нейтронов).

В области замыкающей части топливного цикла представлены:

- переработка ядерного топлива;
- производство смешанного уран-плутониевого топлива;
- окончательная изоляция РАО.

Обсуждаются химико-технологические проблемы, которые встают перед разработчиками различных направлений ядерно-технологического развития на современном этапе. В области водо-водяных энергетических реакторов это коррекция водно-химического режима при сверхкритических параметрах теплоносителя, создание и внедрение уран-плутониевого топлива (MOX, REMIX и др.).

Дальнейшее развитие направления быстрых реакторов с натриевым теплоносителем ставит задачи повышения пожаробезопасности корректировкой состава теплоносителя, а также исследования возможностей повышения плотности топлива (нитридное, металлическое и др.). Для свинцовоохлаждаемых реакторов проблема создания и доказательства работоспособности нитридного топлива дополняется необходимостью поддерживать окислительный потенциал теплоносителя в рабочем диапазоне температур.

Для перспективных жидкосолевых реакторов их эффективность как пережигателей долгоживущих радиоактивных отходов определяется оптимальным выбором топливной композиции. К тому же жидкая соль рассматривается как привлекательная альтернатива в качестве базовой среды для химической переработки отработавшего ядерного топлива.

Особый интерес представляет обоснованная еще в 70-х годах прошлого века идея гибридного термоядерного реактора «для производства делящегося вещества и электроэнергии», которая в последние годы обрела новую жизнь.

Производство нейтронов в термоядерном источнике с последующим их использованием для преобразования сырьевых материалов (уран-238 и торий-232) в делящиеся изотопы (Pu-239 и U-233) в жидкосолевом blankets представляется в перспективе очень серьезной альтернативой быстрым реакторам.

Использование термоядерного источника нейтронов и жидкосолевого blankets как глубоко подкритической ядерной системы может стать страхующим решением проблемы воспроизводства ядерного топлива.

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВО ФТОРОЦИРКОНАТНО-ФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

***В.К. Гончарук, В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, С.А. Сарин, В.Е. Силантьев,
И.Г. Масленникова***

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока,
159, 690022

E-mail: gon@ich.dvo.ru

Методами дифференциально-термического анализа (ДТА), ЯМР ^{19}F , MAS ЯМР ^{19}F и ^{31}P , малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследованы свойства стекол в системах $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3$ и $53\text{ZrF}_4\text{-30BaF}_2\text{-(17-x)NaPO}_3\text{-xMF}_3$ ($\text{M}=\text{Ga, In, Bi, } 1\leq x\leq 5$). Показано, что стекла состоят из фтороцирконатной и фосфатной подсистем. Температура кристаллизации фосфатной подсистемы T_{c2} снижается с увеличением добавок MF_3 . По данным МУРР

и ПЭМ стекла имеют глобулярную структуру с размерами частиц 50 – 560 Å. Фтороцирконатно-фосфатные стекла могут быть использованы как прекурсоры для получения новых функциональных материалов.

Фторофосфатные стекла являются технологически важными как потенциальные оптические материалы с низким линейным индексом рефракции, высоким числом Аббе, высоким пропусканием в инфракрасной и ультрафиолетовой области. Такие стекла используются в передаче оптических данных, сенсорных и лазерных технологиях [1-2].

Исследуемая система ZrF_4 - BaF_2 - $NaPO_3$ включает два стеклообразователя, отличающихся по составу и строению. Первый стеклообразователь – $BaZrF_6$ ($BaZr_2F_{10}$) – основа получения фтороцирконатных стекол, строение описывается в рамках кристаллитной модели [3]. Другой стеклообразователь – $NaPO_3$ – образует фосфатные стекла, строение которых рассматривается в рамках теории непрерывной неупорядоченной сетки (ННС) [4].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании стеклообразования и свойств смешанной фтороцирконатно-фосфатной системы, на основе которой могут быть получены новые функциональные материалы.

Согласно анализу данных ДТА и ЯМР ^{19}F , ^{31}P исследуемые стекла состоят из двух подсистем: фтороцирконатной и фосфатной. Исходя из термического поведения стекол и данных РФА, можно заключить, что при температуре первого экзоэффекта (T_{c1}) происходит кристаллизация фтороцирконатной подсистемы с формированием микрокристаллитов стеклообразователя $BaZrF_6$. При температуре второго экзоэффекта (T_{c2}) протекают два процесса – фазовый переход во фтороцирконатной подсистеме и кристаллизация фосфатной подсистемы с образованием $NaZr_2(PO_4)_3$, $Zr_{2.25}(PO_4)_3$. Надо отметить, что термическое поведение исследуемых стекол похоже на поведение фтороцирконатных стекол. Введение трифторидов металлов, также как и во фтороцирконатных системах [9], практически не влияет на температуру стеклования T_g , но в отличие от последних, оказывает существенное влияние на T_{c2} , понижая температуру кристаллизации фосфатной подсистемы (табл. 1).

Таблица 1. – Термические характеристики стекол в системе $53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-(17-x)NaPO}_3\text{-xMF}_3$ ($\text{M}=\text{Ga, In, Bi}$; $0 \leq x \leq 5$)

№	Состав стекла, мол. %	T_g	$T_{X_1}/T_{C_1}, ^\circ\text{C}$	$T_{X_2}/T_{C_2}, ^\circ\text{C}$	$T_{X_1}-T_g$
1	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}17\text{NaPO}_3$	282	331/347	430/446	49
2	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}16\text{NaPO}_3$	283	344/364	398/413	61
3	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}14\text{NaPO}_3$	279	335/357	375/391	56
4	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}13\text{NaPO}_3$	281	331/351	366/379	50
5	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}16\text{NaPO}_3$	276	328/357	369/389	52
6	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}16\text{NaPO}_3$	283	340/354	430/441	57
7	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}14\text{NaPO}_3$	288	340/355	391/418	52
8	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}12\text{NaPO}_3$	283	338/358	391/411	55
9	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}16\text{NaPO}_3$	280	335/352	407/436	55
10	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}14\text{NaPO}_3$	279	342/353	397/404	63
11	$53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}12\text{NaPO}_3$	280	336/363	380/388	56

Небольшие добавки фторидов трехвалентных металлов также не оказывают существенного влияния на спектры ЯМР ^{19}F и природу динамических процессов в исследуемых стеклах (рис. 1,2). Значения полуширины и второго момента для стекол с добавками InF_3 и GaF_3 несколько выше, чем для стекол с BiF_3 (вероятно, за счет вклада анизотропии экранирования ионов фтора, входящего в координацию этих металлов), однако начальная температура сужения линии ЯМР практически одинакова для всех исследованных составов стекол. Оценка энергии активации диффузионного процесса для всех исследованных стекол равна 0,51 eV.

Введение NaPO_3 в состав фтороцирконатного стекла не оказывает существенного влияния на температуру появления ионных движений в его фторидной подрешетке. Можно, тем не менее заметить, что по сравнению с фтороцирконатным стеклом простого состава $60\text{ZrF}_4\text{-}40\text{BaF}_2$ [5], диапазон перехода от локальных движений к трансляционным становится более протяженным.

Сравнение спектров MAS ЯМР ^{19}F исследованных стекол со спектрами стекла состава $60\text{ZrF}_4\text{-}40\text{BaF}_2$ (рис. 3а) позволяет прийти к выводу, что сетка, образованная полиэдрами ZrF_n^{4-n} практически не претерпевает изменений в составе фтороцирконатно-фосфатного стекла, поскольку ХС мостиковых атомов фтора остается тем же (-23 м.д.), хотя сигнал от концевых атомов (ХС = 2 м.д.) незначительно смещен в область слабого магнитного поля (ХС = 9 м.д.). Анизотропия химического экранирования фтора, соответствующего сигналу с ХС 2 м.д. достаточно высока, что проявляется в несимметричном распределении интенсивностей боковых линий от вращения образца. Этот факт позволяет сопоставить соответствующий сигнал концевым атомам фтора.

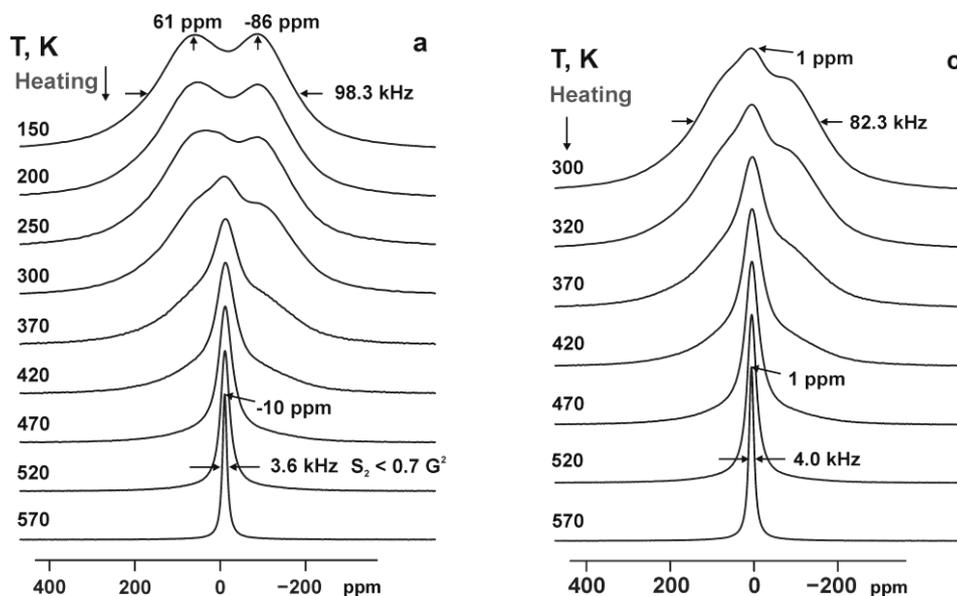


Рис. 1. Температурные трансформации спектров ЯМР ^{19}F стекол состава: (a) $53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}17\text{NaPO}_3$, (c) $53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}14\text{NaPO}_3\text{-}3\text{BiF}_3$.

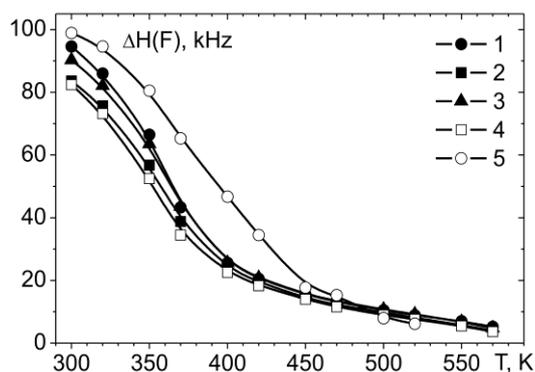


Рис. 2. Температурные зависимости $\Delta H(\text{F})$ спектров ЯМР ^{19}F стекел состава: $53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}12\text{NaPO}_3\text{-}5\text{MF}_3$ $M = \text{Ga}$ (1), Bi (2), In (3), $53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}17\text{NaPO}_3$ (4) и $53\text{ZrF}_4\text{-}30\text{SnF}_2\text{-}17\text{NaPO}_3$ (5).

Соотношение интенсивностей мостиковых и концевых атомов фтора стекол, содержащих NaPO_3 , и стекла $60\text{ZrF}_4\text{-}40\text{BaF}_2$ на основании данных MAS ЯМР ^{19}F можно считать одинаковым, что дает основание утверждать, что атомы циркония не связаны с атомом кислорода метафосфат-ионов, и, следовательно, фторидная и фосфатная сетки исследованных стекол относительно независимы.

В спектрах высокого разрешения ЯМР ^{19}F стекол, содержащих AlF_3 и BaF_2 , сигнал группировки AlF_6^{3-} имеет ХС -120 м.д. в области относительно слабого магнитного поля (рис. 3, а), что соответствует литературным данным [6]. Вместе с этим, аналогичного сигнала от группировки GaF_6^{3-} в исследованных стеклах не зафиксировано.

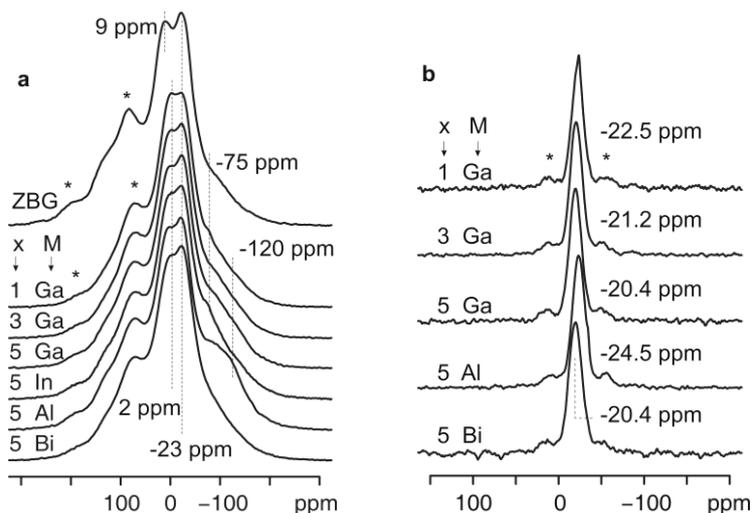


Рис. 3. Спектры MAS ЯМР ^{19}F (а) и MAS ЯМР ^{31}P (б) стекол состава $53\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2-(17-x)\text{NaPO}_3-x\text{MF}_3$ и $60\text{ZrF}_4-40\text{BaF}_2$ glass (ZBG). Звездочками отмечены боковые линии от вращения образца.

Исследованные стекла характеризуются сдвигом сигнала MAS ЯМР ^{31}P (-20.4...-24.5 м.д), соответствующим фосфору, связанному с двумя мостиковыми атомами кислорода (Q^2) [7], несколько смещенным в область сильного магнитного поля (рис.3, б). Так как сигнала в области 0 м.д. не наблюдается, можно заключить, что степень деполимеризации полифосфатных цепочек в исследованных стеклах низка. Соответствующие боковые линии в спектрах MAS ЯМР стекол имеют равную интенсивность и, следовательно, позиция фосфора характеризуется тензором химического экранирования, близким к изотропному, а тетраэдр PO_4 мало искажен.

Таблица 2. – Размеры частиц стекол по данным МУРР и ПЭМ

Состав стекол, мол. %	МУРР			ПЭМ	
	D_{max}	$R_g, \text{Å}$	Form фактор	$D, \text{Å}$	Форма
NaPO_3		Нет	–	–	–
$53\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2-$	340	$150,3 \pm$	сферический	65-320	глобула
$53\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2-$	375	$172.9 \pm$	сферический	70-450	глобула
$53\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2-$	370	$171.0 \pm$	сферический	–	–
$53\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2-$	–	–	–	50-400	глобула
$53\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2-$	380	$184.9 \pm$	сферический	60-450	глобула
$53\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2-$	368	$170.5 \pm$	сферический	–	–
$53\text{ZrF}_4-30\text{SnF}_2-$	–	–	–	100-560	глобула
$53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-$				200-500	глобула
$4\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-$ 20NaF (ZBLAN)	–	52.4 ± 1.6	–	[8Ошибка! Закладка не	

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния МУРР указывают на наличие в образцах стекол частиц, близких к сферической форме (табл. 2). ПЭМ подтверждают глобулярную структуру исследуемых стекол. Диаметр глобул сопоставим с размером частиц, определенным МУРР методом. Найденные размеры глобул находятся в хорошем соответствии с размерами нанопор фтороцирконатных стекол (200-500 Å) [8] и размерами негомогенностей стекла ZBLAN (20-172 Å) [9], определенными атомно-силовым микроскопом.

Исследованы свойства стекол в смешанной фтороцирконатно-фосфатной системе, включающей два разных по природе стеклообразователя. Строение стекол представлено двумя типами подсистем – кристаллитными образованиями фтороцирконатной подсистемы и неупорядоченной сеткой фосфатной подсистемы, которые сосуществуют независимо. Эти подсистемы кристаллизуются при разных температурах. Микроструктура стекол имеет глобулярное строение, характерное для фтороцирконатных стекол. Диаметр частиц составляет порядка 50-560 Å. Наличие диффузии ионов фтора в рассматриваемых стеклах позволяет предположить, что данные стекла могут быть отнесены к высокотемпературным ионным проводникам. Существует вероятность подбора условий направленной кристаллизации для получения смешанной оптической нанокерамики, в которой нанокристаллы фтороцирконатных стекол будут внедрены в матрицу фосфатного стекла.

Эта работа поддержана грантом ДВО РАН № 15-1-3-016.

Список литературы

1. K.K. Kumar, C.K. Jayasankar // J. Mol. Struct. 2014. V. 1074. P. 496-502.
2. R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink // Science. 1999. V. 283. P. 663–666.
3. С.П. Габуда, В.К. Гончарук, В.Я. Кавун, С.П. Куликов, Г.Т. Петровский // Доклады Академии наук СССР. 1987. 296. С. 1150-1153.
4. W.H. Zachariasen // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3841.
5. В. Я. Кавун, В.И. Сергиенко. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.
6. T.J. Kiczanski, J.F. Stebbins // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 306. P. 160-168.
7. G.L. Tumer, R.J. Kirkparick, S.H. Risbud, et. al. // Am. Ceram. Soc. Bull. 1987. 66. P. 656.
8. R. Mathai, G.H. Frischat // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 260. P. 175-179.
9. Е.Ю. Михтеева, Е.Г. Савчук, Е.А. Тарарако, Е.Б. Меркулов, В.К. Гончарук // Ж. структ. химии. 2005. Т. 46. С. 1125-1127.

**ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА
УГОЛЬНЫХ АНОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ФТОРА**

Дамм Ю.П., Лавренова Е.А., Жеронкина О.Г., Софронов В.Л.

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65

Среднетемпературный электролизер комплектуется 24 анодами, изготовленными из коксовых пластин. Анодный комплект комплектуется анодами со схожими электрофизическими характеристиками. В течение года на ремонт выводится порядка 40% электролизеров. Причиной этого в основном является нарушение целостности анодов примерно через 3000 часов работы электролизёра. На энергоёмкость процесса электролитического получения фтора, непроизводительные потери ценного реагента, фтороводорода, и содержание в получаемом фторе посторонних газообразных примесей в виде химических соединений фтора, водорода, кислорода и азота большое влияние оказывают нестабильность напряжения электролиза, температура электролита и концентрация в нем фтороводорода. Стабильность названных параметров зависит от многих факторов, таких как токовые нагрузки, расход охлаждающей воды, проходящей через электролизер и ряда других, в том числе зависящих от индивидуальных особенностей каждого электролизера. К этим особенностям относятся качество анодных пластин, определяемое их пористостью, удельной электропроводностью и шероховатостью их поверхности.

В докладе будут приведены способы контроля эксплуатационной стойкости анодного материала еще до эксплуатации с целью предотвращения отказа электролизера с малым пробегом из-за разрушения анодов. Так же проведен анализ качества угольных анодов на приборе Термоанализатор SDTQ600 благодаря, которому определялась качественная характеристика анода.

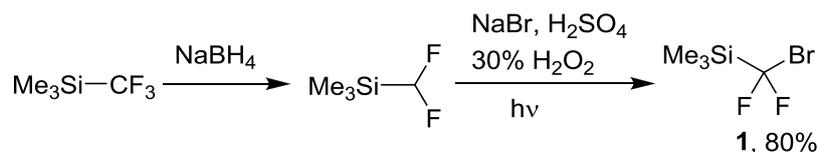
НОВЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ДИФТОРКАРБЕНА

А.Д. Дильман, В.В. Левин

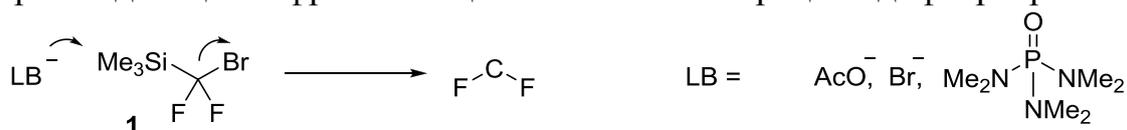
Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 47.
E-mail: dilman@ioc.ac.ru

Реакции, в которых принимает участие дифторкарбен, открывают возможности для получения широкого спектра фторорганических соединений. Однако жесткость условий на стадии генерации дифторкарбена существенно ограничивает область применения дифторкарбена.

Нами разработана серия новых методов, основанных на использовании (бромдифторметил)триметилсилана **1**. Этот реагент получается из легкодоступного трифторметил-замещенного силана в две стадии — восстановление боргидридом натрия с последующим бромированием при действии NaBr/H₂O₂ при освещении видимым светом [1]. В настоящее время силан **1** продается несколькими компаниями (в том числе в России — компанией ПиМ-Инвест).



Силан **1** может служить предшественником дифторкарбена в очень мягких условиях. При действии слабоосновных активаторов (оснований Льюиса, LB) таких как ацетат-анион, бромид-анион, или гексаметилфорттриамид, происходит атака по атому кремния, сопровождающаяся фрагментацией силана и генерацией дифторкарбена.

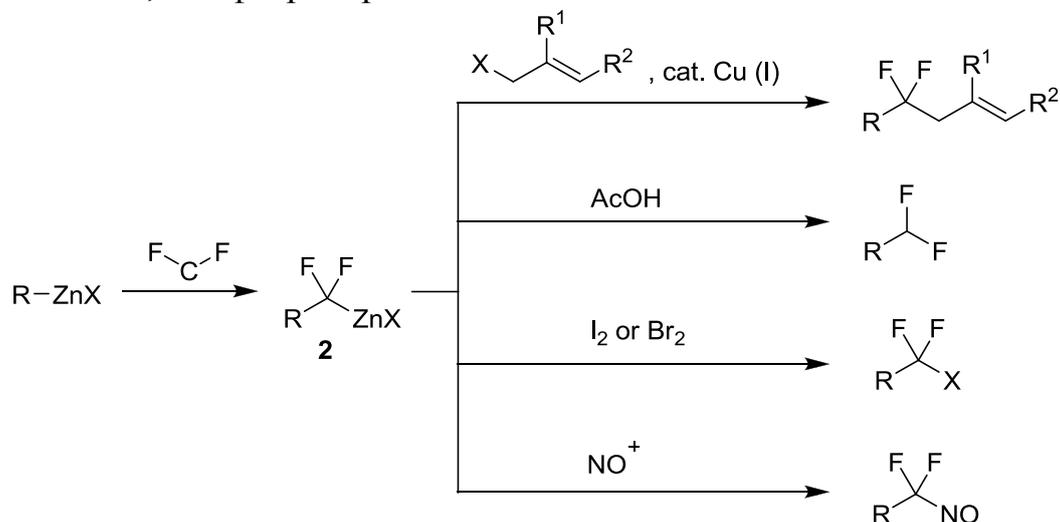


Используя этот метод, мы разработали серию новых реакций для получения соединений с CF₂-фрагментом. Так, мы предложили общий подход для сборки фторорганических соединений из трех компонентов — нуклеофила, дифторкарбена и электрофила.

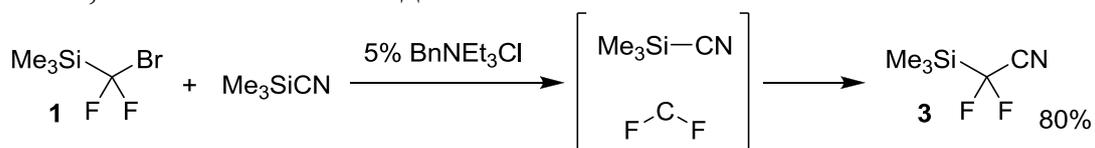


В частности, при взаимодействии цинкорганических реагентов с дифторкарбеном происходит генерация α,α-дифторзамещенный цинкорганических реагентов **2**, которые обладают умеренной стабильностью и были охарактеризованы методом ЯМР. Реагенты **2** могут реагировать с различными электрофилами [2]. При взаимодействии с аллилгалогенидами при катализе комплексами меди происходит реакций

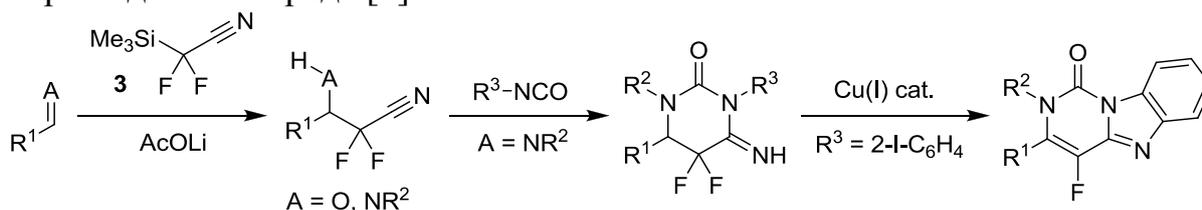
кросс-сочетания. При протонировании связи C-Zn кислотой получают соединения с CHF₂-группой. При галогенировании образуются соединения с CF₂Br и CF₂I фрагментами. При действии нитрозирующей системы получают α,α-дифторнитрозосоединения.



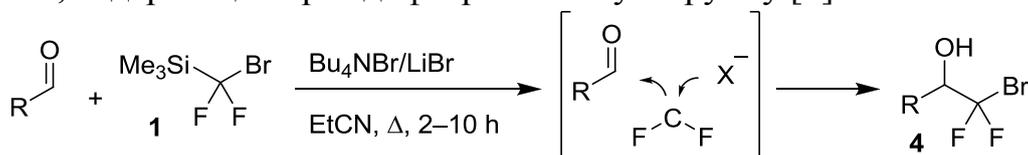
При взаимодействии силана **1** с триметилсилицианидом образуется новый фторкремниевый реагент — силан **3**. Формально в этом процессе происходит внедрение дифторкарбена по связи кремний-углерод, однако, вероятно, механизм этой стадии является более сложным.



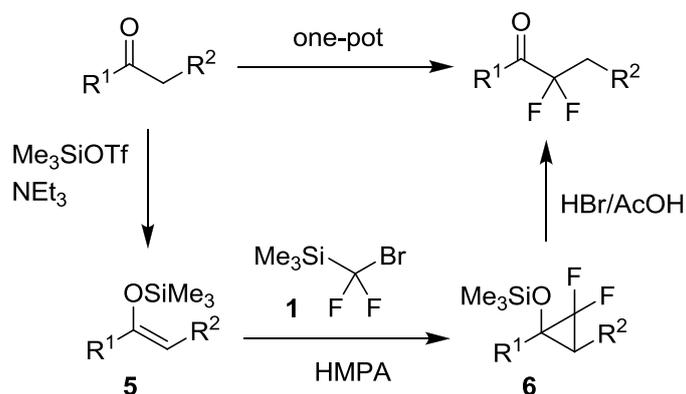
Силан **3** взаимодействует с карбонильными соединениями и иминами, давая продукты присоединения, на основании которых могут быть получены различные фторсодержащие гетероциклические соединения пиримидинового ряда [3].



Силан **1** вступает в реакцию с альдегидами при действии бромида тетрабутиламмония и лития при нагревании в пропониитриле. Предположительно, реакция включает промежуточное образование дифторкарбена, который взаимодействует с бромид-анионом и карбонильной группой. В результате реакции получают соединения спирты **4**, содержащие бромдиформетильную группу [4].



Недавно мы предложили удобный метод дифторгомологизации карбонильных соединений, основанный на использовании дифторкарбена [5]. Вначале карбонильная группа трансформируется в силиленолят **5**, который затем подвергается дифтор-циклопропанированию при действии силана **1** и гексаметилфортриамида (НМРА). При последующей обработке циклопропана **6** кислотой происходит раскрытие трехчленного цикла с образованием дифторкетона. Вся последовательность стадий может быть проведена в одной реакционной колбе без выделения промежуточных продуктов.



Список литературы

1. Kosobokov, M. D.; Dilman, A. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5850.
2. Levin, V. V.; Zemtsov, A. A.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 917. (b) Zemtsov, A. A.; Kondratyev, N. S.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 818. (c) Smirnov, V. O.; Struchkova, M. I.; Arkhipov, D. E.; Korlyukov, A. A.; Dilman, A. D. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11819.
3. Kosobokov, M. D.; Struchkova, M. I.; Arkhipov, D. E.; Korlyukov, A. A.; Dilman, A. D. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *154*, 73. (b) Кособоков, М. Д.; Стручкова, М. И.; Дильман, А. Д. *Изв. Акад. Наук., Сер. хим.*, **2014**, 549.
4. Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3784.
5. Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 760.

ФТОРИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА.

И.А. Екимова^{1,2}, Т.С. Минакова¹, В.М. Бузник¹, В.В. Козик¹

Национальный исследовательский Томский государственный
университет¹, г. Томск

Томский государственный университет систем управления и
радиоэлектроники², г. Томск

E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Фториды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и магния находят все большее применение в разных отраслях науки и техники. Наиболее важной и обширной областью применения фторидов магния, кальция, стронция и бария является оптическая промышленность. Интерес с целью использования фторидов в качестве подложек катализаторов обусловлен их физико-химическими и механическими свойствами: хорошая термическая стабильность, относительно высокая твердость, термохимическая устойчивость [1]. Фториды ЩЗМ и магния успешно применяются для изготовления активных и пассивных элементов фотоники, при конструировании технических устройств [2]. Разностороннее изучение свойств фторидов металлов важно и с позиций развивающихся фторидных технологий.

Цель данной работы – систематическое изучение кислотно-основных и адсорбционных свойств поверхности фторидов щелочноземельных металлов и магния, выяснение влияния природы металлов и неметаллов, входящих в состав исследуемых соединений, на поверхностные свойства образцов.

В качестве объектов исследования были выбраны коммерческие марки образцов: (1) – *фторид магния* (ГОСТ 7204-77, марка “хч”); (2) – *фторид кальция* (ТУ 6-09-5335-88, марка “хч”); (3) – *фторид стронция* (ТУ 6-09-1434-77, марка “осч”); (4) – *фторид бария* (ГОСТ 7168-80, марка “хч”).

Для идентификации образцов использовали рентгенофазовый анализ, который показал, что все исследуемые образцы фторидов ЩЗМ соответствуют структуре MeF_2 и содержат фазы соответствующих фторидов. Чистоту образцов, наличие в них примесных включений определяли эмиссионным спектральным анализом. Концентрация примесей, присутствующих во фторидах составила 10^{-3} – 10^{-4} %. Определение удельной поверхности образцов проведено методом БЭТ с использованием хроматографической и автоматизированной (TriStar 3020) сорбционных установок [3]. В качестве газов-адсорбатов были выбраны аргон и азот, сорбционные опыты проводились при температуре жидкого азота. Величина удельной поверхности составляла от 3 до $18 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1).

При изучении дисперсности и распределения размеров твердых частиц был использован лазерный экспресс-анализатор LA-950. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что у фторида магния (1) диапазон размеров частиц составляет примерно от 3 до 200 мкм с преобладанием частиц с диаметром 20 мкм. В случае фторида кальция (2) в порошке преобладают частицы с размером ≈ 100 мкм, а для фторида стронция (3) – ≈ 40 мкм. У фторида бария (4) преобладают частицы двух размеров (≈ 10 и 150 мкм). Электронно-микроскопические исследования образцов проводили методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (Philips SEM 515) [3]. Анализ РЭМ-изображений позволил заключить, что образцы фторида магния имеют уплощенный вид (таблитчатый, чешуйчатый), хотя имеются и участки с хлопьевидными кристаллами; в случае фторида кальция имеются четко выраженные кристаллы уплощенного вида, хотя содержатся также участки с хлопьевидными кристаллами; у BaF_2 наблюдается рыхлая губчатая структура; образцы фторида стронция в отношении морфологии поверхности имеют наиболее четкую структуру, но также наблюдается наличие кристаллов уплощенного таблитчатого типа. Для изучения пористой структуры MeF_2 применяли адсорбционный метод, основанный на использовании уравнения Кельвина (Томсона) [4]. В качестве адсорбатов были выбраны пары воды и бензола. Установлено, что исследуемые порошки представляют собой полидисперсные системы, относятся к мезопористым сорбентам с большим преобладанием мелких мезопор.

Исследования с помощью комплекса рН-метрических методов позволили установить различия кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности образцов MeF_2 . Кислотно-основные центры их поверхности могут быть представлены льюисовскими кислотными центрами (Me^{2+}), льюисовскими основными центрами (MeO^- , F^- , O^{2-}), бренстедовскими ОН-группами разного характера, остаточными молекулами HF и карбонатными поверхностными группами. С целью регистрации и дифференциации кислотно-основных центров поверхности был использован индикаторный метод, сущность которого описана в [4]. Для фторида магния в спектре распределения центров адсорбции (РЦА) наблюдается пять пиков при pK_a : -0,29; 3,46; 6,4; 7,3; 9,45; наличие размытого максимума при $\text{pK}_a = 0,8-2,5$ и подъем правой части спектра РЦА при $\text{pK}_a > 12,8$. Поверхность фторида стронция характеризуется набором интенсивных полос в спектре РЦА с $\text{pK}_a = -0,29; 6,4; 7,3$; наличием размытых максимумов при $\text{pK}_a = 2,5 \div 5$ и $9,45 \div 13,13$ и подъемом правой части спектра (область кислотных центров Льюиса). Поверхность фторида бария характеризуется набором центров: $\text{pK}_a = -0,29; 1,3; 5; 7,15; 8,8; 9,45$; наличием максимумов при $\text{pK}_a 2,5 \div 4,1$ и $12 \div 16,8$. В случае

фторида кальция спектр РЦА схож со спектром для MgF_2 , но сдвинут в сторону кислотных центров. Изучение кислотно-основных свойств поверхности образцов комплексом указанных методов позволило образцы расположить в следующем порядке по увеличению основности поверхности: $BaF_2 < CaF_2 < SrF_2 < MgF_2$.

Весовым адсорбционным методом изучена адсорбция паров воды на образцах фторидов ЩЗМ и магния, предварительно вакуумированных ($P \approx 10^{-4}$ Па) при комнатной температуре в течение 24 часов. После проведения опыта образец откачивался в вакууме при $T_{комн}$ в течение 4 часов, затем он подвергался термовакуумированию при 573 К в течение 4 часов ($P \sim 10^{-4}$ Па). После этого вновь проводился эксперимент с адсорбатом. Изотермы адсорбции для всех образцов фторидов ЩЗМ и магния формально относятся к IV типу изотерм адсорбции по классификации Брунауэра. В интервале относительных давлений 0,05–0,35 изотермы описываются уравнением БЭТ. Полученные значения константы уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$) и величины ёмкости монослоя a_m приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Некоторые параметры, рассчитанные из изотерм адсорбции паров воды на фторидах ЩЗМ и магния

MeF_2		MgF_2 (1)	CaF_2 (2)	SrF_2 (3)	BaF_2 (4)
$S_{уд}, м^2/г$		18	6	11	3
$a_m,$ ммоль/ $м^2$	298 К	0,13	0,45	0,15	0,50
	573 К	0,28	0,59	0,31	0,86
$C_{БЭТ}$	573 К	9,0	3,5	5,1	24,7
$K_{Г}$	573 К	0,6	0,5	0,5	0,7
K	573 К	1,9	1,4	1,7	2,4

Примечание – $S_{уд}$ - удельная поверхность, определённая методом низкотемпературной адсорбции азота; a_m - ёмкость монослоя при разных температурах вакуумирования, рассчитанная на 1 $м^2$ адсорбента по уравнению БЭТ; $C_{БЭТ}$ - константа уравнения БЭТ; $K_{Г}$ - константа уравнения Генри; K - константа из изотерм адсорбции в относительных координатах; 298 К и 573 К - температуры вакуумной обработки образцов

Из таблицы 1 видно, что количество адсорбированного вещества при заполнении монослоя увеличивается с повышением температуры предварительной обработки. Это свидетельствует об удалении с поверхности ранее адсорбированных газов и паров, что приводит к увеличению гидроксирования. При малых заполнениях поверхности фторидов ЩЗМ и магния была рассчитана константа уравнения Генри ($K_{Г}$ в таблице 1). Подчинение изотерм адсорбции уравнению БЭТ, а также отнесение их к IV типу для фторидов ЩЗМ и магния свидетельствует о полимолекулярной адсорбции. В начальной части кривые изотерм имеют

выпуклую форму, т.е. взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно сильное (значения $S_{\text{БЭТ}}$ в табл. 1). Из изотерм адсорбции в относительных координатах были рассчитаны коэффициенты K , свидетельствующие о характере структуры изучаемых адсорбентов и энергии взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью пористого тела. Наибольшее взаимодействие молекул воды с поверхностью изучаемых сорбентов, определенное по выпуклости начальной части кривых изотерм и величинам K (табл. 1), наблюдается для BaF_2 (4) и уменьшается в ряду MgF_2 (1) – SrF_2 (3) – CaF_2 (2). На всех образцах фторидов ЩЗМ и магния, предварительно вакуумированных при 298 К, изотермы адсорбции и десорбции не совпадали во всем интервале относительных давлений. Однако при нагревании образцов фторидов в вакууме при 323 К в течение 0,5 часа достигалось возвращение изотермы в начальное положение. Рассчитанные дифференциальные теплоты адсорбции для образцов фторидов ЩЗМ и магния различались незначительно. Наблюдается некоторое увеличение теплот адсорбции в ряду фторидов CaF_2 (2) \rightarrow BaF_2 (4) \rightarrow SrF_2 (3) \rightarrow MgF_2 (1). Наиболее сильное взаимодействие паров воды с поверхностью фторида магния обусловлено присутствием сильных кислотных центров Льюиса по данным ИК-спектроскопии по адсорбции CO [3].

На основании проведенных исследований и расчетов, а также имеющихся литературных данных на примере частично дегидратированной поверхности фторидов щелочноземельных металлов предложены обобщенные модели адсорбции паров воды [5]. Представления по этим моделям предполагают существование как первичных адсорбционных центров для фторидов (Me^{2+} , O^{2-} , F^-), так и вторичных центров, которыми являются адсорбированные на MeF_2 молекулы воды и (или) ионы гидроксила. На нескольких кристаллических плоскостях были рассмотрены конфигурации водородно-связанных взаимодействий с поверхностным ионом фтора и показана возможность F^- участвовать в связывании молекул воды через мостики. Молекулярная адсорбция H_2O возможна также на плоскости (100) фторидов ЩЗМ и магния, причем молекула воды располагается на вакансии иона фтора и водороде, связанном с соседним ионом F^- .

Фторид магния является одним из сырьевых материалов, используемых для получения оптической керамики. Прозрачность поликристаллической керамики зависит от многих факторов: химического состава исходного сырья, условий прессования, наличия примесей и пористости керамики, гранулометрического состава и структуры кристаллитов [5, 6]. Существующие технические условия для фторида магния как полупродукта для оптической керамики не всегда позволяют с высокой степенью надежности контролировать пригодность фторида

магния для изготовления качественной оптической керамики. Поэтому, кроме учета технологических условий процесса изготовления керамики, необходимо изучение поверхностных свойств исходного сырья, в частности, кислотнo-основных.

При изучении поверхностных свойств образцов фторида магния «для оптической керамики», полученных карбонатным способом, обнаружена определенная закономерность в изменении кислотнo-основных свойств поверхности разных партий MgF_2 и качеством оптической керамики, изготовленных из тех же партий. Это дает возможность контролировать качество сырьевого материала и определять его пригодность для получения поликристаллических оптических материалов по параметрам, характеризующим кислотнo-основные свойства поверхности сырья.

Список литературы

1. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М. : Физматлит, 2003. 592 с.
2. Щеулин А.С. Голографические среды на основе кристаллов со структурой флюорита с центрами окраски / А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин. – СПб. : ИТМО, 2009. 127 с.
3. Екимова И.А. Физико-химические свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и систем на их основе : дис. ... канд. хим. наук. / И.А. Екимова – Томск, 2011. 169 с.
4. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел / Т.С. Минакова. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
5. Минакова Т. С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства: Монография / Т. С. Минакова, И. А. Екимова. – Томск: Издательство Томского государственного университета, 2014. – 148 с.
6. Разработка физико-химических принципов формирования границы раздела фаз (термодинамика, адсорбция, синтез): Отчет НИР (заключит.) / Том. гос. ун-т; N ГР 01.9.10045676; Томск, 1990. 119с.

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРФТОРПОЛИМЕРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ, В БЛИЖНЕМ ИК И
ТЕРАГЕРЦОВОМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДИАПАЗОНАХ.**

А.А. Жаров²⁾, М.С. Китай¹⁾, И.Б. Коновалова²⁾, С.И. Молчанова¹⁾, М.М. Назаров¹⁾, В.И. Соколов¹⁾

¹⁾Институт проблем лазерных информационных технологий РАН, г.Москва, г.Троицк; ²⁾Институт органической химии РАН, г.Москва

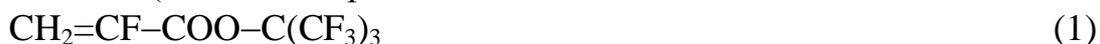
E-mail: MKitai@mail.ru

В последние годы, в оптоэлектронике, полимеры все чаще используются в качестве материалов, с помощью которых создаются устройства, предназначенные для передачи электромагнитных волн на сравнительно небольшие расстояния (порядка нескольких сантиметров/дециметров). Использование этих полимеров является актуальным в т.н. ИК «телекоммуникационных диапазонах» (примеры: S

диапазон $\lambda < 1460 \div 1530$ нм, С диапазон $\lambda < 1530 \div 1595$ нм), а также в терагерцовом диапазоне ($\nu < 0.25 \div 2.5$ ТГц). Естественно, такое применение полимеров делает необходимым уменьшение, насколько возможно, поглощения в соответствующих диапазонах длин волн.

Согласно [1], для синтетических полимеров, основное поглощение в ближнем ИК диапазоне связано с обертонами валентных колебаний водорода во внутримолекулярных связях. Для полимеров актуальны связи С-Н, N-H и O-H. Так обертон валентного колебания С-Н колебания (переход $0 \rightarrow 2$), как раз приходится на С телекоммуникационный ИК диапазон. Поэтому для возможного уменьшения поглощения полимеров в рабочих диапазонах спектра, используют фторированные материалы [2]. Т.к. частоты валентных колебаний С-Ф связей сильно отличаются от соответствующих частот С-Н связей, то длины волн обертонов колебаний смещены в другие области спектра.

Однако, в «нормальных» (традиционных) условиях, не удастся провести полимеризацию мономеров, в молекулах которых полностью отсутствуют атомы водорода. Для специально синтезированных полимеров, содержащих фтор и/или хлор удастся уменьшить коэффициент поглощения (для мономера



до значения $\alpha=0.14$ дБ/см на $\lambda=1539$ нм и для мономера



до значения $\alpha=0.1$ дБ/см на $\lambda=1550$ нм [3]). При этом на длинноволновом краю С телекоммуникационного диапазона коэффициент поглощения α возрастает до 5-7 дБ/см [3]. Линии поглощения на $\lambda \geq 1595-1597$ нм – это обертон валентных колебаний водорода в связях CH_2 .

Из работ А.А.Жарова и его учеников [4,5] известно, что при воздействии высокого давления, удастся провести реакцию полимеризации перфторированных мономеров, которые вообще не содержат атомы Н. К таким полимерам, в частности, относится исследованный нами полигексафторпропилен (ПГФП)



В традиционных условиях полимеризация с получением ПГФП идет чрезвычайно медленно [6]. Известно, что у этого полимера низкая адгезионная способность, однако, она примерно в 1.5 раза выше, чем у полифторакрилата и полифторметакрилата [7]. Для ПГФП характерны изотактические структуры. У него сравнительно высокая температура стеклования (порядка 150°C , плотность 2.08 г/см³ [8]). Спектры пропускания образца ПГФП в УФ, видимой и ближней ИК области (толщина образца $d=6.5$ мм) изображены на рис.1 и рис.2.

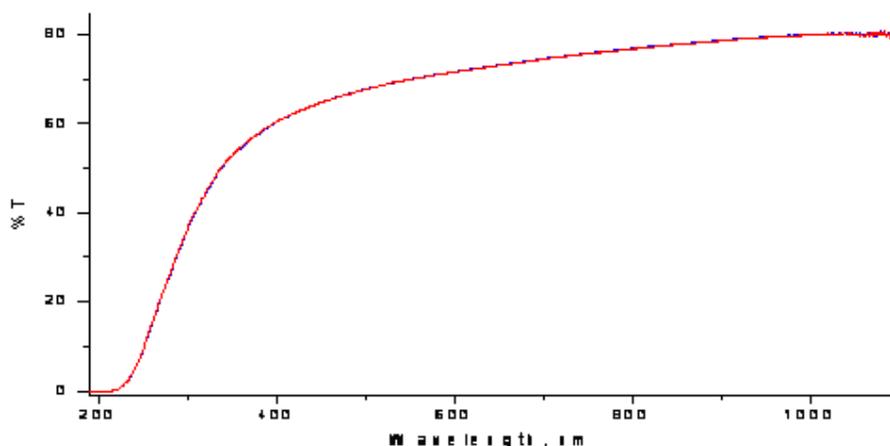


Рис. 1.

Спектр пропускания образца ПГФП в УФ и видимой областях спектра (в процентах)

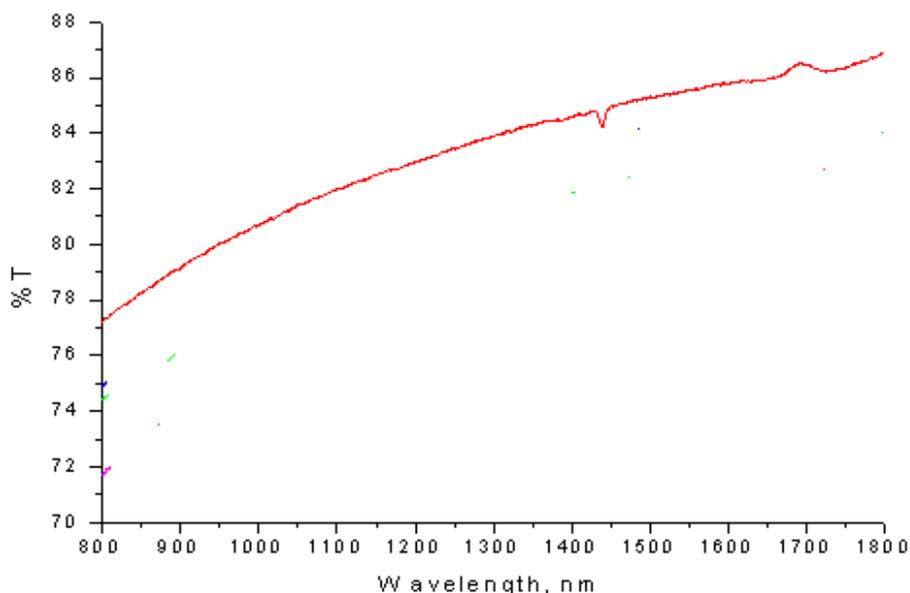


Рис.2.

Спектр пропускания образца ПГФП в ближнем ИК диапазоне длин волн (в процентах).

Из рис.2 видно, что для ПГФП, на длине волны $\lambda=1439$ нм, (центр телекоммуникационного ИК диапазона E), имеется небольшой пик поглощения $\alpha=0.53$ дБ/см. Судя по графику 2, вне этой длины волны, поглощение существенно меньше.

Коэффициент рефракции ПГФП в видимом диапазоне частот сравнительно мал $n_{\text{ПГФП}}=1.33$.

В терагерцовом (ТГц) диапазоне частот ситуация принципиально другая. Обзор поглощения органических материалов в этом диапазоне представлен в [9]. В нем, а также в [10,11] указывается, что для полимеров в ТГц превалирует поглощение, обусловленное водородными связями, там,

где они существуют. Сравнительно малое поглощение реализуется только в полимерах, содержащих только (С и Н), либо (С и F) атомы. К последним относится и исследуемый нами ПГФП.

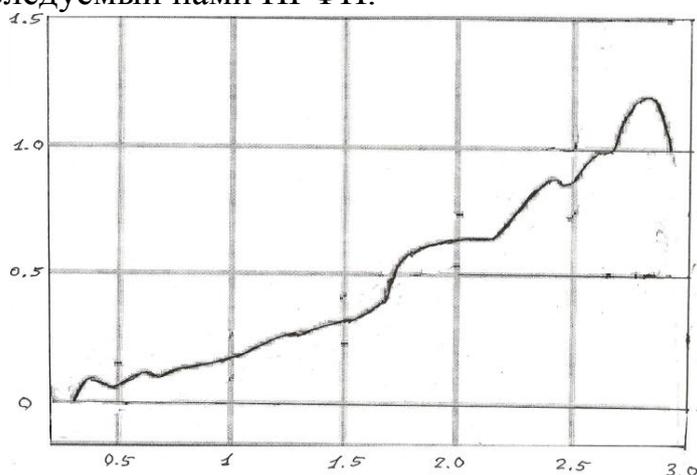


Рис.3.

Зависимость коэффициента поглощения ПГФП (в см^{-1}) от частоты в ТГц.
Коэффициент преломления полимера в этом диапазоне $n \approx 1.29 \div 1.3$.
Работа поддержана грантом РФФИ № 14-29-08265.

Список литературы

1. D.A.Burns, E.W.Ciurczak "Handbook of Near-Infrared Analysis", CRC Press, (2008); p.531.
2. I.V.Fedotov, A.A.Lanin, A.B.Fedotov, V.Y.Panchenko, A.M.Zheltkov, V.I.Sokolov, A.S.Akhmanov "Ultrafast multiplex broadband in the switching in the infrared with a fluorinated polymer", Laser Physics Letters, v.7, #9, p.657, (2010).
3. V.E. Boyko, S.I. Molchanova, A.V. Sin'ko, V.I. Sokolov, A.A. Tyutyunov, E.V. Khaidukov, S. M. Igumnov "Synthesis of pergalogenated tert-butyl-a-fluoroacrylates and their optic characteristic data", Fluorine Notes, #6, p.7, (2014)
4. А.А.Жаров «Реакционная способность мономеров и других органических соединений в твердой фазе при высоком давлении и деформации сдвига», Высокомолекулярные соединения, серия А+Б, т.46, №9, с.1613, (2004).
5. Д.И.Москвин, А.А.Жаров, А.О.Чижов «Кинетика и механизм реакции теломеризации и полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях», Доклады Академии Наук, т.416, №2, с.216-219, (2007).
6. <http://chem21.info/info/529384/>
7. <http://chem21.info/page/207085139149195003133029077017041162039040031020/>
8. А.А.Жаров, И.А.Гузьева «Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях», Известия Академии Наук, серия химическая, №6, с.1199-1205, (2010).
9. E.P.J.Parrot, J.A.Zeitler "Terahertz Time-Domain and Low-Frequency Raman Spectroscopy of Organic Materials", Applied Spectroscopy, v. 68, #1, p.1-25, (2015).
10. М.С.Китай, М.М.Назаров, В.И.Соколов и др. «Всероссийская конференция «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», сб. тезисов, с.36, (2012).
11. М.С.Китай, М.М.Назаров и др. «Структурно-чувствительные максимумы в спектрах поглощения полимеров в терагерцовой области частот», Известия ВУЗов «Радиофизика», т.LVII, №12, с. 984-994, (2014).

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА И ЕГО
ПЕРФТОРАЛКИЛ- И ПЕНТАФТОРФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ
С СО В СРЕДЕ SbF₅**

Я. В. Зонов^{а,б}, В. М. Карпов^а, В. Е. Платонов^а

^аНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО
РАН

пр. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия

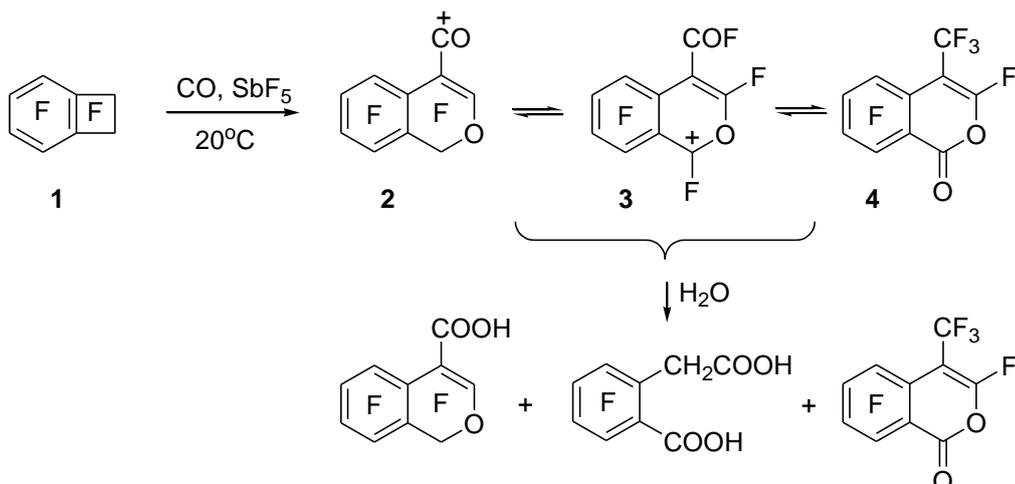
E-mail: yzonov@nioch.nsc.ru

^бНовосибирский государственный университет
ул. Прирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия

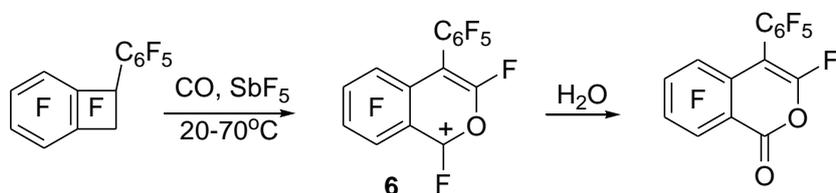
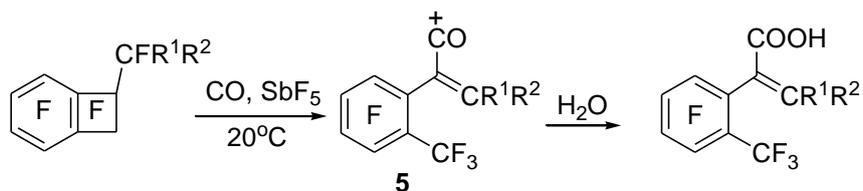
В углеводородном ряду известно большое число примеров карбонилирования спиртов, алкилгалогенидов, алкенов и других соединений в кислотных системах, протекающих через присоединение молекулы СО к катионам, генерируемым различными способами из этих соединений. В то же время, несмотря на большое разнообразие реакций полифторированных катионов, примеры их вовлечения в реакцию карбонилирования в литературе отсутствуют. Известны лишь примеры протекания обратной реакции – декарбонилирования фторированных ацилгалогенидов под действием кислот Льюиса. Так, например, фторангидриды трифторуксусной или перфторфенилуксусной кислот под действием SbF₅ количественно теряют СО с образованием CF₄ и C₆F₅CF₃ соответственно. Такая ситуация, вероятно, обусловлена термодинамическими факторами, сдвигающими равновесие реакции карбонилирования в сторону исходных соединений.

Нами найдено, что карбонилирование перфторбензоциклобутена и его перфторалкил- и пентафторфенилпроизводных в среде SbF₅ протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении СО. При этом первоначальный продукт карбонилирования, находящийся в равновесии с исходным соединением, претерпевает необратимые трансформации, затрагивающие четырехчленный цикл, что позволяет достичь полной конверсии субстрата.

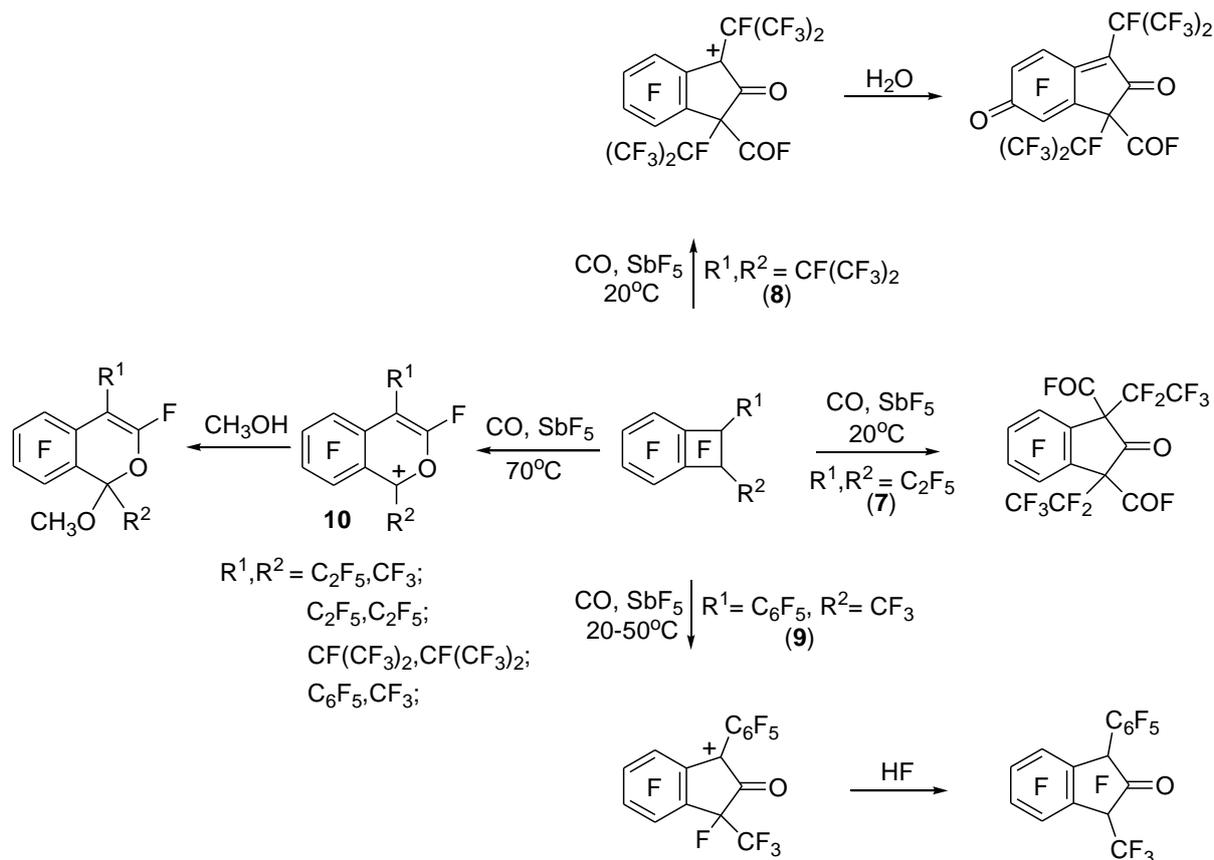
Так, перфторбензоциклобутен (**1**) в системе СО–SbF₅ присоединяет две молекулы СО, давая равновесную смесь соединений **2–4**. Реакция с СО–SbF₅ изомерных перфторметилбензоциклобутенов с трифторметильной группой в ароматическом кольце протекает по аналогичному пути. Карбонилирование проходит региоселективно по CF₂-группе, расположенной в мета-положении относительно CF₃-группы.



Перфторированные 1-алкилбензоциклобутены при взаимодействии с CO-SbF_5 подвергаются монокарбонилированию по замещенному положению четырехчленного цикла, давая арилалкеноильные катионы **5**. В то же время в реакции перфторфенилбензоциклобутена образуется соль изохроменильного катиона **6**.



1,2-Дизамещенные перфторбензоциклобутены в реакции с CO-SbF_5 при 20°C дают производные индан-2-она. При этом перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутен (**7**) присоединяет три молекулы CO , в стерически более затрудненном перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутене (**8**) карбонилирование останавливается после присоединения двух молекул CO , в то время как перфтор-1-метил-2-фенилбензоциклобутен (**9**) присоединяет лишь одну молекулу CO . При увеличении температуры реакции 1,2-дизамещенных полифторбензоциклобутенов с CO-SbF_5 до 70°C , продуктами взаимодействия оказываются соли изохроменильных катионов **10**.



Таким образом, в работе изучено поведение перфторбензоциклобутена и ряда его перфторированных алкил- и фенил-производных под действием монооксида углерода в присутствии SbF_5 . Обнаружено, что данные соединения вступают в тандемную реакцию карбонилирования/раскрытия четырехчленного цикла. Найденные превращения являются первым примером карбонилирования перфторированных органических соединений.

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
СТЕКЛОЛ В СИСТЕМЕ $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{PbO-PbF}_2\text{-EuF}_3$**

*Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Гончарук В.К.,
Масленникова И.Г.*

Институт химии ДВО РАН
gor_dvo@mail.ru

В настоящем сообщении представлены результаты изучения колебательных спектров стекол $(100-x-y)\text{TeO}_2\text{-xPbO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\text{-yPbF}_2\text{-0,5EuF}_3$ ($x=42,5\text{-}30$ мол. %, $y=5\text{-}25$ мол. %) с целью получения информации о строении стекол данной системы и выявление влияния дифторида свинца на структурные и кристаллизационные характеристики стекол данной системы. С этой целью были получены составы стекол с практически постоянным соотношением $\text{TeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5\text{PbO}$ - 1,23-1,3, но существенным изменением содержания в стекле PbF_2 : от 5 до 25 мол%.

Выявлено что добавление в систему 5 мол % PbF_2 приводит к заметным изменениям формы как КР, так и ИК спектров.

Анализ спектров КР в области расположения колебаний фосфатных группировок ($800\text{-}1250\text{ см}^{-1}$) обсуждаемой системы показал общую тенденцию уменьшения интенсивности высокочастотной полосы в области $1160\text{-}1150\text{ см}^{-1}$ с увеличением содержания в системе PbF_2 . При содержании $\text{PbF}_2 \geq 20$ мол% во всех спектрах эта полоса не просматривается, исчезает не только плечо в этой области, но даже перегиб. Эта полоса, согласно [1, 2], а характеризует колебания $\square_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$, и ее исчезновение и наблюдаемый при этом рост интенсивности полосы, отвечающей за колебания $\text{P}-\text{O}$ ($1050\text{-}1040\text{ см}^{-1}$), указывает на то, что дифторид свинца способствует уменьшению числа немостиковых двойных связей в структуре. То же следует и из ИК спектров обсуждаемой системы.

Таким образом можно сказать, что дифторид свинца оказывает модифицирующее влияние на строение стеклообразной сетки в целом, т.е. и теллуридных, и фосфатных группировок.

Положение бозонного пика нечувствительно к содержанию в составе стекла дифторида свинца. Более того оно остается постоянным и при изменении содержания стеклообразующих компонентов. В выбранной нами системе соотношение $\text{TeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5\text{PbO}$, как уже отмечалось практически не изменяется, и средний порядок в стекле, по-видимому, формируется именно этими компонентами. Это позволяет сделать важный вывод: в стекле формируется смешанная стекольная сетка, размер области среднего порядка которой, в диапазоне рассматриваемых составов, сохраняется, несмотря на происходящие внутри стеклообразной сетки изменения.

Для анализа кристаллизационного процесса выбрано стекло с содержанием PbF_2 - 25мол %. На ДСК кривой для такого стекла просматривается один пик кристаллизации при $464,5^\circ\text{C}$. Однако, согласно данным РФА, при термообработке данного стекла при 500°C кристаллизуются только фосфатные фазы, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Наличие на дифрактограмме небольшого аморфного гало, указывает на сохранение при этом некоторого количества стеклофазы.

В ИК спектре наиболее сильные изменения наблюдаются в области расположения полос, характеризующих фосфатные группировки. Область полос, характеризующих теллуритные группировки, не показывает существенных изменений. То же самое показывают спектры КР, из чего следует, что кристаллизация происходит в области расположения фосфатных группировок. Разрушение стеклообразной сетки, тем не менее происходит и существенно, на что указывают сильные изменения спектра КР в области расположения бозонного пика.

При выдержке образца в течение 1 часа при температуре 500°C бозонный пик трансформируется в группу узких полос, обычно наблюдаемых для кристаллических образцов, и, как и ожидалось, появление кристаллических фаз хорошо заметно в спектре КР в области расположения полос, характеризующих колебания как фосфатных, так и теллуритных группировок.

Дальнейшее прогревание образца, ведет к плавлению образца, но при охлаждении на рентгенограмме на фоне большого числа кристаллических рефлексов, вновь появляется аморфное гало. При этом на ДСК кривой при 338°C появляется перегиб, соответствующий новому стеклообразованию. Возможно, именно здесь кроется ответ на естественно возникающий вопрос: почему ни в одной из кристаллических фаз не выявлено фторидных соединений. Можно предположить, что эти компоненты остаются в аморфной части, переходя в новую стеклофазу при последующем прогреве.

Список литературы

1. I.E. Aракova, V.K. Goncharuk, I.G. Maslennikova, I.G. Polyakova, A.V. Anan'ev, L.V. Maksimov, T.S. Markova, O.V. Yanush, Medium Range Order and Physicochemical Properties of Glasses in Terms of the Constant Stoichiometry Grouping Concept, Glass Phys. Chem. 36 (6) (2010) 637-651.
2. K. El-Egili, H. Doweidar, Y.M. Moustafa, I. Abbas, Structure and some physical properties of $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ glasses, Physica B 339 (2003) 237-245.

**НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОРМЫ ПТФЭ.
МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ**

^аИгнатьева Л.Н., ^бБузник В.М.

^аИнститут химии ДВО РАН, Владивосток,
просп. 100-летия Владивостока, 159,

^бВсероссийский Институт авиационных материалов, Москва
E-mail ignatieva@ich.dvo.ru

Несмотря на то, что политетрафторэтилен (ПТФЭ) на настоящий момент является широко используемым материалом, потребности современных технологий диктуют необходимость улучшения его эксплуатационных характеристик путем модифицирования и получения новых продуктов на его основе. С этой целью к ПТФЭ применяют различные способы обработки: тепловые, механические, радиационные, лазерные и др. В результате обработки получают новые фторполимеры, в том числе низкомолекулярные формы ПТФЭ. Такие материалы нашли применение, что предопределило интерес к изучению их строения комплексом экспериментальных физико-химических методов. Экспериментальные исследования фторполимеров часто сопряжены с рядом трудностей, связанных с чувствительностью объектов к внешним воздействиям, определяющей разнообразие их молекулярного строения, вариацией молекулярного веса макромолекул и ограниченности применения ряда методов для полимеров. В такой ситуации полезным оказывается применение квантово-химических расчетов, моделирующих фрагменты полимера или непосредственно низкомолекулярный полимер, молекулы которого состоят из десятка атомов. В Институте химии ДВО РАН разработан и запатентован порошок УПТФЭ (торговая марка «Форум»), полученный при обработке ПТФЭ пиролитическим методом [1]. Выявленные возможности разделения порошка на фракции различного молекулярного веса [2] послужили предпосылкой тонкого разделения материала на низкомолекулярные фракции и их дальнейшего исследования. Проведенные исследования показали, что фракции, выделяемые от 50 до 100°C, характеризуются в целом пленочным строением, парафиноподобным фазовым составом и слоистой упаковкой. Каждую из фракций можно выделить и использовать как самостоятельный материал, используя специфические для каждой фракции термические свойства и особенности морфологии (наличие пор, волокон, слоев). Весь блок фракций, выделенных при 50-100°C, можно рассматривать как семейство парафинов, отличающихся кристаллическим строением. В настоящем докладе представлены результаты исследования молекулярного строения выделенных при температурах 50 □ □ 100°C низкомолекулярных

фракций УПТФЭ, с использованием методов ИК-спектроскопии, ЯМР и квантовой химии.

В целом ИК-спектры УПТФЭ и фракций, выделенных при температурах 50-100°C, показывают большое сходство с ИК-спектром стандартного ПТФЭ. В спектрах присутствуют все полосы, характерные для ИК-спектра ПТФЭ, но, помимо этого наблюдаются отсутствующие в ИК-спектре ПТФЭ полосы при 1786, 985 см⁻¹. Эти полосы, в соответствии с данными квантово-химических расчетов модельных молекул C_nF_{2n} и C_nF_{2n+2} отнесены к колебаниям концевых -CF=CF₂ и боковых -CF-CF₃ групп.

Методом хромато-масс-спектрометрии выявлено изменение состава полученных фракций [3]: в образце, выделенном при 50°C, преобладают молекулы с 7-8-ю фторуглеродными фрагментами, число фрагментов растет по мере возрастания температуры выделения фракции. В 100°-ной фракции преобладают молекулы с 12-13-ю фрагментами и цепей с числом фрагментов ниже 10 практически нет.

Расчетным путем показано, что наблюдаемые изменения интенсивностей полос в ИК-спектрах фракций связаны с изменением длины цепи полимеров C_nF_{2n}.

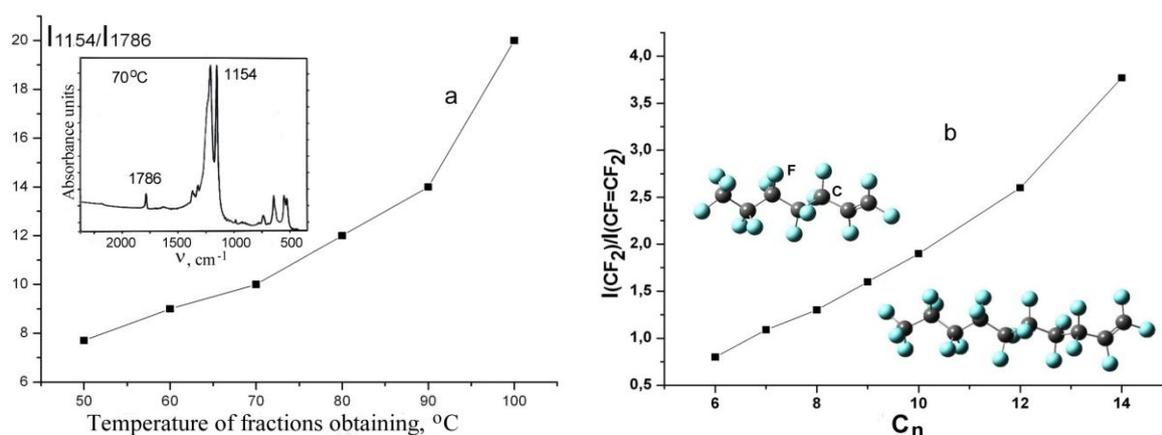


Рис. Зависимость отношения пиковых интенсивностей полос при 1154 см⁻¹ и 1786 см⁻¹ в ИК спектрах фракций, выделенных при разных температурах: а -экспериментальные значения, б – расчетные значения для неразветвленных молекул C_nF_{2n}.

ЯМР¹⁹F спектры образцов, обсуждаемой серии, отличаются от спектров исходного материала ПТФЭ, который характеризуется одиночным сигналом в области 120-122 м.д. Такой сигнал, наряду с целой серией других, менее интенсивных сигналов, присутствует в ЯМР¹⁹F спектрах обсуждаемых образцов. Интерпретация спектров сделана на основании результатов квантово-химических расчетов ЯМР¹⁹F цепочечных и разветвленных молекул C_nF_{2n} и C_nF_{2n+2}. Обсуждается

возможность использования ЯМР-спектров для идентификации длины цепи, образований боковых трифторметильных групп, разветвлений и перекрещиваний цепей в фторуглеродных молекулах C_nF_{2n+2} .

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.К. Цветникову за предоставление материала УПТФЭ-ФОРУМ для получения обсуждаемых в работе образцов.

Список литературы

1. Способ переработки политетрафторэтилена: П. 1775419 РФ. МКИ6 С08J 11/04/ Цветников А.К., Уминский А.А..
2. Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение) / В.М. Бузник, В.М. Фомин, А.П. Алхимов и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
3. L.N. Ignatieva, O.M. Gorbenko, V.G. Kuryavyi, N.N. Savchenko, A.D. Pavlov, D.V. Mashtalyar, V.M. Bouzник, Characteristics of the structure and properties of low-temperature fractions recovered from the powder ultradispersed polytetrafluoroethylene by sublimation, Journal of Fluorine Chemistry 156 (2013) 246–252.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА РУТИЛЬНОЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ИЗ РАСТВОРОВ СОДЕРЖАЩИХ ФТОРАММОНИЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ТИТАНА

А.С. Кантаев, А.Л. Лаптур

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, akantaev@tpu.ru

Диоксид титана существует в виде нескольких кристаллических модификаций. В природе можно встретить анатаз, рутил и брукит. Брукит промышленно не производится и в природе встречается редко. Анатазная форма также существенно уступает по производству рутильной, так как хуже рассеивает свет и менее атмосферостойка. Наибольший коммерческий интерес представляет рутил. Рутильный диоксид примерно на 30% лучше рассеивает свет (лучше укрывистость), чем анатазный, поэтому последний используется гораздо реже. К тому же, анатаз менее атмосферостоек, чем рутил.

Диоксид титана рутильной формы получить достаточно просто, нужно лишь подобрать рутилизирующую добавку, которая обеспечит более легкую перекристаллизацию анатаза в рутил при более низкой температуре, однако имеется недостаточно данных о применении рутилизирующих добавок для фторсодержащих растворов. Получение [1] рутила из раствора фтораммонийных комплексных солей титана (ФКСТ) по реакции аммиачного гидролиза требует прокалики гидратированного диоксида титана ГДТ при температуре более 1000° С. По фтораммонийной

технологии трудно получить чистый гексафторотитанат аммония (ГФТА), т.к. образуется смесь ФКСТ. При проведении сублимационного разделения железистой и титановой составляющих при высокой температуре 750-800° С происходит пылеунос железистой составляющей ильменита. Содержание Fe_2O_3 в количестве 0,003 % масс придает пигменту желтоватый цвет. Поэтому при осаждении ГДТ следует обратить внимание на образование рутильной формы и уменьшить осаждение железистой составляющей. Известно, что свежесаждаемые гидроксиды – это сорбенты [2]. Сорбцию трехвалентного железа на поверхности ГДТ можно снизить его восстановлением до Fe^{2+} . Также известно, что присутствие иона F^- снижает рутилизацию, но стабилизирует анатазную форму и повышает температуру прокаливания ГДТ.

Для изучения процесса получения диоксида титана рутильной формы кристаллической модификации необходимо было исследовать влияние следующих рутилизирующих добавок:

1. Рутилизация AlCl_3 (2-% раствор);
2. Рутилизация $\text{Al} + \text{HCl}$;
3. Рутилизация $\text{Zn} + \text{HCl}$;
4. Рутилизация $\text{Zn} + \text{HCl}$ с добавлением гидроксиды титана ($\text{Ti}(\text{OH})_2$) в качестве центров кристаллизации;
5. Добавление окислов ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и др, для связывания F^- иона.

В результате, полученные образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S и атомно-эмиссионного анализа (АЭА) на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo.

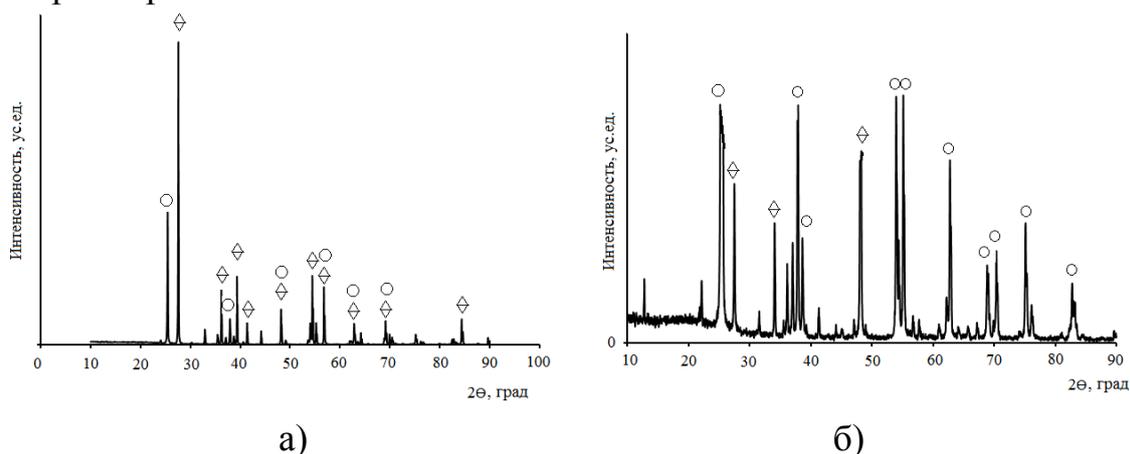


Рис. 1. Рентгеннограммы образцов №4 – а) и №5 – б): ◊ – TiO_2 (рутил), ○ - TiO_2 (анатаз).

Результаты исследований образцов с помощью АЭА показали, что в TiO_2 , полученного в опыте №1 содержание Fe и Al составило 0,24 % и 0,64 % соответственно, а содержание Ti составило 59,90 %; по опыту №2

содержание Fe = 0,09 % , Al = 1,95 % и Ti = 59,98 %. По результатам проведения РФА выявлено, что рутилизирующие добавки №3 и №4 в наибольшей степени способствуют получению диоксида титана рутильной формы кристаллической решетки. В опыте №5 добавление Cr₂O₃ и SiO₂ не способствует получению рутильной формы TiO₂.

Список литературы

1. Андреев А.А., Дьяченко А.Н, Крайденко Р.И. Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 9. – С. 13–17.
2. Смирнова В.В. Влияние структуры, свойств и обработки поверхности на сорбционную активность диоксида титана // Современные проблемы науки и образования. 2012. №5; URL: www.science-education.ru/105-6958

ВЫДЕЛЕНИЕ Тi-ПОРОШКА ИЗ СМЕСИ ФТОРИДНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Карелин, А.Н. Страшко, Е.В. Сорокина

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»
e-mail: sorokina_katya92@mail.ru

В результате электролитического выделения порошкообразного титана [1, 2] из расплава фторидных солей образуется катодный осадок, состав основных компонентов которого приведен в в табл. 1.

Таблица 1. Состав основных компонентов катодного осадка, образующегося при электролитическом выделении титана

Элемент	Содержание, % мас.
Ti	42,50
LiF	28,75
KF	27,03
NaF	1,72

Для того, чтобы получить чистый титановый порошок, его необходимо отмыть от: фторидных солей электролита (FLiNaK) – LiF, KF, NaF; комплексных титансодержащих солей (образующихся при поглощении тетрафторида титана); микропримесей, вносимых за счет исходного титансодержащего сырья и солей фторидного электролита, а также за счет коррозии материала оборудования.

Для этого необходимо найти и апробировать эффективный способ отмывки титанового осадка, полученного путем электролиза из фторидных расплавов.

Для решения этой задачи были предложены два способа отмывки:

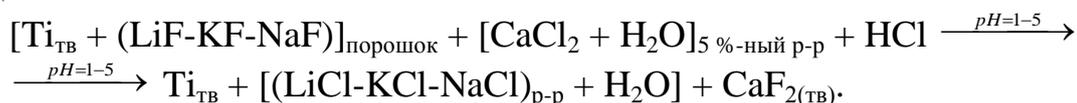
1) растворение предварительно измельченного катодного осадка в неорганических кислотах с последующей фильтрацией, сушкой и упаковкой «кислотная отмывка»;

2) отмывка катодного осадка безводным HF с последующей его регенерацией.

Отмывку электролитических порошков титана *по первому способу* от фторидных солей электролита выполняли по следующей методике.

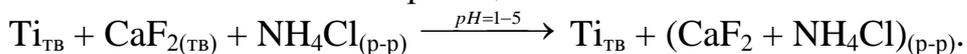
Куски электролитического титана, находящиеся в смеси с фторидным электролитом, механически измельчали на роторной мельнице, а затем тщательно истирали в агатовой ступке. При истирании титансодержащих порошков они не должны загрязняться дополнительными примесями.

1. Растертый порошок сначала отмывали 5 %-ным раствором хлорида кальция в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10 по реакции:



2. Образовавшуюся пульпу фильтровали на бумажном фильтре через воронку Бюхнера и отделяли осадок.

3. Полученный осадок отмывали от образовавшегося фторида кальция в 30 %-ном растворе хлорида аммония в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10 по реакции:



4. Пульпу, образовавшуюся в результате растворения осадка, фильтровали на бумажном фильтре через воронку Бюхнера или декантацией отделяли осадок.

5. Осадок титана с примесями солей промывали еще 2 раза по вышеприведенной методике (п.п. 1-4).

6. Затем полученный титансодержащий осадок промывали в 15-17 %-ном растворе HCl, затем деионизированной водой до нейтрального pH, а пульпу отфильтровывали или разделяли декантацией. Порошок Ti высушивали при 80-90 °С.

7. Отбирали пробу и герметично упаковывали ее в заранее подготовленный контейнер (пробирку, бюкс или полиэтиленовый пакет).

Предложенная методика была опробована в лабораторных условиях. Потери титана при отмывке не превысили 0,5 %. Это обусловлено особенностями проведения процесса отмывки, при которых фторидные соли электролита хорошо растворяются в неорганических кислотах, а титановый порошок практически нерастворим в них.

При проведении отмывки порошков титана от электролита установлено, что образующиеся суспензии практически не фильтруются, а при центрифугировании увеличивается трудоемкость отделения осадка от

раствора и происходит потеря значительной части осадка при его снятии с поверхности пробирки, в которой происходит центрифугирование. Поэтому, в основном, порошок и раствор разделяли методом декантации (отстаивания). Этим также объясняется низкий выход порошка титана в процессе отмывки.

В ходе отработки режимов отмывки также установлено, что из-за большой твердости титанового порошка происходит сильное истирание термостойких стаканов и загрязнение порошков титана примесями. В частности стаканы из стекла “Пирекс” содержат до 12 % мас. V_2O_3 и другие примеси. Для того, чтобы такого загрязнения не происходило все стаканы из термостойкого стекла были заменены на кварцевые стаканы.

Показано, что содержание примесей в полученном по фторидной технологии и отмытом кислотным способом титановом порошке значительно меньше, чем в титановой губке, синтезированной методом Кролла. В процессе электролиза использовались различные материалы электродов: сталь-3, нержавеющая сталь 12X18H10T, никель НП-2, титан ТГ-90, графит и др. Электролитический порошок титана, в котором содержание примесей было минимальным, получен при использовании катодов из титана марки ТГ-90. Причина этого состоит в том, что при использовании катодов из титана исключена возможность механического загрязнения синтезированного титанового порошка пленками из материала катода.

Несмотря на то, что при «кислотной» отмывке качество получаемых титановых порошков высокое, однако для такой отмывки необходимы значительные количества химических реагентов, которые невозможно регенерировать и вернуть в процесс отмывки. Поэтому «кислотный» способ отмывки может использоваться в лабораторных условиях для получения опытных партий титанового порошка.

Для проведения отмывки в промышленных условиях необходим *принципиально новый метод*, позволяющий провести регенерацию используемого реагента и таким образом минимизировать количество отходов, а также снизить себестоимость титанового порошка.

В связи с тем, что катодный осадок после проведения процесса электролиза состоит из фторидных солей электролита (FLiNaK) в смеси с титановым порошком, то следует ожидать, что наилучшим растворителем этих солей является безводный HF. Для NaF и KF существуют диаграммы плавкости $MeF \cdot xHF$ (Me – Na, K) изображенные на рис. 3 и 4 [3, 4].

Образование $NaF \cdot HF$ наблюдается в широкой области температур (20-250 °C) при условии, что давление HF в исходном газе выше равновесного давления HF над $NaF \cdot HF$ при выбранной температуре. Чаще всего процесс проводят при 100 °C в соответствии с уравнением:



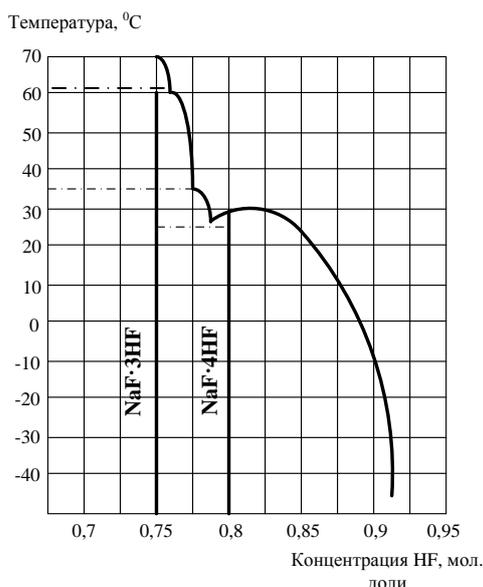


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы NaF-HF

Давление паров HF над расплавом KF·HF определяется соотношением KF и KF·HF над твердым KF·HF, но оно не зависит от степени его разложения. При 206-327 °С давление HF над твердым KF·HF значительно ниже, чем над NaF·HF в тех же условиях. Поэтому KF является более эффективным поглотителем HF, чем NaF.

Растворимость LiF, NaF и KF в безводном HF приведена на рис. 5, 6 и 7 [5].

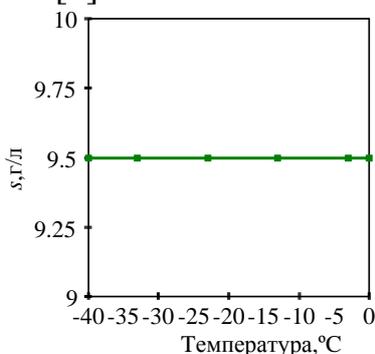


Рис. 5. Растворимость LiF в HF

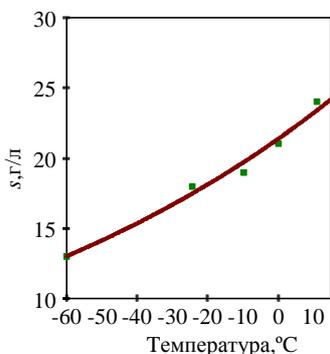


Рис. 6. Растворимость NaF в HF

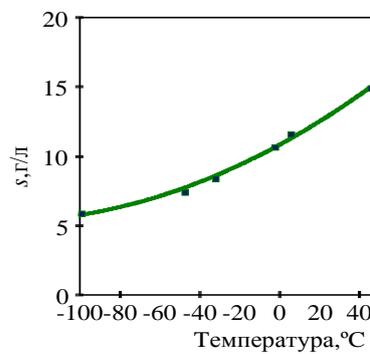
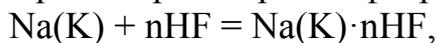


Рис. 7. Растворимость KF в HF

Отмывку катодного осадка безводным HF проводили при (-20 °С), при этой температуре давление паров HF составляет примерно 3-5 %.

Процесс растворения фторидов K и Na протекает по реакции:



где n – количество молей HF в зависимости от температуры процесса.

Титановый порошок, полученный в процессе отмывки безводным HF, удовлетворяет требованиям ГОСТ 17746-96 к содержанию примесей в титане в марки ТГ-90 [6].

Список литературы

1. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Исследование процесса фторирования рутилового концентрата. // Цветные металлы. – 2012. – № 1. – С. 38-42.
2. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н., Дубровин А.В. Синтез высокочистых титановых порошков электролитическим методом из фторидных расплавов. // Цветные металлы. – 2012. – № 7. – С. 68-72.
3. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975. – 240 с.
4. Галкин Н.П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Госатомиздат, 1961. – 348 с.
5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости, Т. 1. Бинарные системы. Кн. 2. – М.-Л.: издательство Академии наук СССР, 1962. – 1961 с.
6. ГОСТ 17746-96. Титан губчатый. Технические условия.
<http://standartgost.ru/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2%2017746-96>.

**ТЕЛОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА: РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ,
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА.**

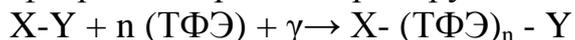
Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куц, В.М. Бузник

ФГБУП Институт проблем химической физики РАН,

142432, г. Черноголовка, Московская обл. пр. ак. Семенова, д.1, Россия

E-mail: kir@icp.ac.ru

Синтез фтортеломеров – одно из направлений фторполимерной химии, предполагающее использование растворных технологий в применении фторполимерных материалов. Радиационное облучение растворов тетрафторэтилена (ТФЭ) в различных растворителях (X-Y) при комнатной температуре приводит к образованию растворов низкомолекулярных фторполимеров контролируемого состава:



В качестве растворителей (телогенов), выполняющих роль передатчика цепи, в данной работе использованы ацетон, этилацетат, фреоны, галогензамещенные углеводороды и бензолы. Получены новые теломеры ТФЭ с концевыми группами (X,Y): C₄H₉, C₄H₈Cl, CH₂Cl, CHCl₂, Cl, H, CH₃, COCH₃, CH₂COCH₃, Br, C₆H₅, C₆F₅, CF₃CCl₂ и длиной цепи **n**, которая существенно зависит от исходной концентрации ТФЭ, его растворимости в растворителе и составляет от нескольких до сотен звеньев ТФЭ. Они представляют собой коллоидные растворы, которые разбавляются растворителем до необходимой концентрации, что позволяет использовать традиционные жидкофазные технологии.

Изучение кинетики процесса позволило оценить эффективность процесса в зависимости от условий проведения реакции (выбор растворителя, концентрация ТФЭ, доза облучения). Наиболее эффективно реакция протекает во фторированных растворителях (фреоны, фторированные спирты), далее следуют галогензамещенные

углеводороды и бензолы, затем ацетон, этилацетат. Свойства теломеров (термостабильность, растворимость и др.), которые определяют перспективы их применения, зависят от длины цепи и концевых групп. Молекулярная структура, состав, морфология, термостабильность полученных теломеров изучены методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, АСМ, ДТГА, элементного анализа. Показано, что фрагменты молекул растворителя входят в состав теломеров в качестве концевых групп, теломеры имеют более аморфное строение по сравнению с ПТФЭ, длина цепи теломеров в ацетоне, хлористом бутиле, этилацетате составляет 5-15 звеньев ТФЭ, а во фреоне 20-300. Теломеры во фреонах, гексафторизопропанол, пентафторхлорбензоле имеют термостабильность сравнимую с ПТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00398).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА.

Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куц, В.М. Бузник

ФГБУП Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка, Московская обл. пр. ак. Семенова, д.1, Россия
E-mail: kir@icp.ac.ru

Перспективы практического применения теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) связаны с возможностью использования растворных технологий, снимающих ограничения в применении политетрафторэтилена. Радиационно-синтезированные теломеры ТФЭ представляют собой коллоидные растворы, позволяющие применить жидкофазные технологии. Получены растворы теломеров ТФЭ в ряде растворителей, изучены их свойства, проведены исследования по их использованию в различных направлениях, некоторые из них приведены ниже.

Разработаны физико-химические основы гидрофобизации полиэфирных текстильных материалов, проведены испытания стойкости покрытия к реальным эксплуатационным воздействиям. Показано, что при нанесении нано- или ультратонкой пленки достигается высокая степень гидрофобности (краевые углы смачивания, водопоглощение и др.).

Предложен метод создания гидрофобных стеклополимерных композиционных материалов на основе теломеров ТФЭ и активированной стеклоткани. Технология изготовления включает следующие стадии: предварительная обработка стеклоткани, пропитка ее раствором теломеров и прогрев. Оценена перспективность использования теломеров,

полученных в различных растворителях, отработаны режимы нанесения раствора теломеров ТФЭ.

Разработана технология модификации антифрикционных эпоксидных углепластиков методом нанесения пленки теломеров ТФЭ на углеродную ткань. Проведено исследование структуры модифицированного материала, его механических и трибологических характеристик. Установлено, что модификация углепластика теломерами ТФЭ приводит к изменению его износостойкости по сравнению с исходным материалом.

- Получены нанокомпозиты ZnO и CeO₂ с полиэтилметакрилатом и теломерами ТФЭ. Показано, что композиты на основе теломера ТФЭ характеризуются равномерным распределением наночастиц в матрице. Установлено, что оптические характеристики наночастиц в композитах остаются стабильными в течение длительного (более 1 года) времени.

На основе теломеров тетрафторэтилена и полититаната калия получен новый композиционный материал трибологического назначения, может быть успешно применен в качестве присадки к смазочным маслам. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00398).

**1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ
АРИЛНИТРИЛОКСИДОВ К ПОЛИФТОРИРОВАННЫМ
ЦИКЛОГЕКСА-2,4-ДИЕНОНАМ
И БИЦИКЛО[2.2.2]ОКТА-2,5-ДИЕНОНАМ**

В.Н.Ковтонюк, Ю.В.Гатилов

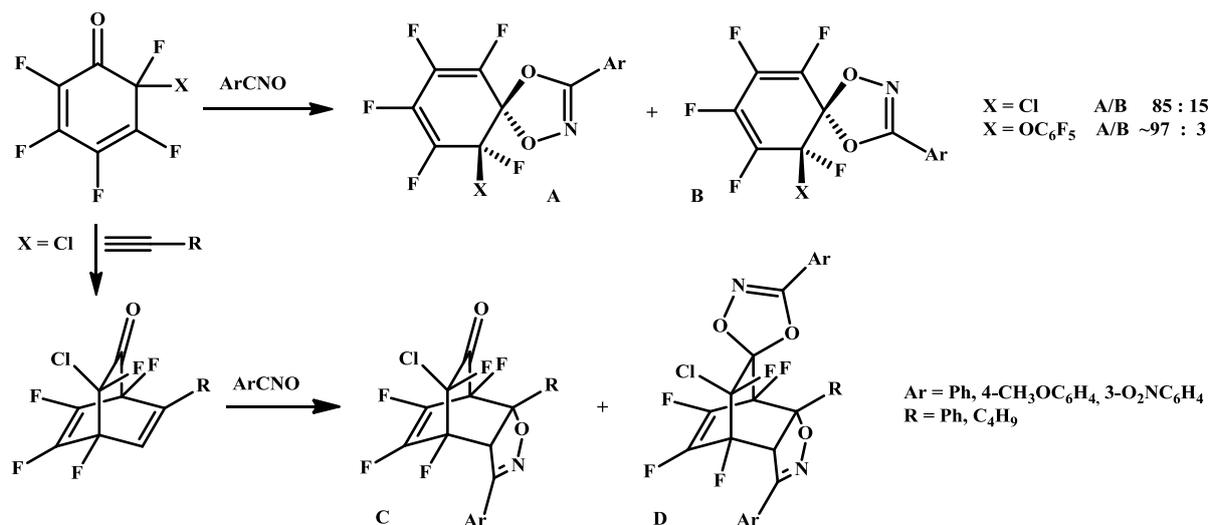
Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9; e-mail:

kovtonuk@nioch.nsc.ru

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения хиноидных соединений часто используются в синтезе различных гетероциклических соединений. Ранее нами было показано, что 1,3-диполярное циклоприсоединение диазометана и фенилдиазометана к полифторированным циклогекса-2,4-диенонам осуществляется как по карбонильной группе, так и по FC=CF связи. При этом изменение полярности растворителя позволяет варьировать направление реакции [1]. В отличие от этого 1,3-диполярное циклоприсоединение арилнитрилоксидов к полифторированным циклогекса-2,4-диенонам идет с высокой стереоселективностью исключительно по карбонильной группе диенона с образованием смеси диастереомерных фторсодержащих 3-арил-1,4-диокса-2-азаспиро[4,5]дека-2,6,8-триенов [2]. Причина такой стереоселективности связана, вероятно, с экранированием C=O группы

достаточно объемным атомом хлора, находящимся у соседнего sp^3 -гибридного атома углерода полифторированного циклогекса-2,4-диенона, по сравнению с атомом фтора. Это должно приводить к преимущественной атаке арилнитрилоксидом со стороны атома фтора с образованием соответственно диастереомера **A**, что действительно подтверждено методом РСА для одного из соединений ($X = Cl$, $Ar = 4-BrC_6H_4$). Замена атома хлора на более объемную пентафторфенокисьную группу приводит к возрастанию стереоселективности.



Фторсодержащие бицикло[2.2.2]окта-2,5-диеноны, образующиеся при взаимодействии полифторированных циклогекса-2,4-диенонов с различными ацетиленами, имеют в составе две несопряженные $C=C$ связи с заместителями разной электронной природы и карбонильную группу, что делает их удобным субстратом для исследования относительной реакционной способности $C=C$ и $C=O$ связей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. Взаимодействие арилнитрилоксидов с полифторированными бицикло[2.2.2]окта-2,5-диенонами осуществляется последовательно по не содержащей атомов фтора $C=C$ связи и карбонильной группе. Реакции протекают с высокой регио- и стереоселективностью с образованием на первой стадии, трициклического *эндо*-продукта (**C**). Взаимодействие арилнитрилоксида с карбонильной группой соединения (**C**) также приводит к образованию одного из возможных диастереомеров (**D**). Глубина протекания реакции зависит от электронной природы заместителей в арилнитрилоксидах.

Список литературы

1. Kovtonyuk V.N., et al, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. **2000**, 1929.
2. Ковтонюк В.Н., Гатилов Ю.В., *Журн. орган. Химии*, **2013**, Т. 49, Вып. 8, С. 1230-1235.

**НЕВОДНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ
РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ИЗ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Е.К. Копкова, М.А. Муждабаева, П.Б. Громов

Федеральное бюджетное учреждение науки Институт химии и
технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН) г. Апатиты,
Россия

e-mail: kopkova@chemy.kolasc.net.ru,

Известные варианты технологических схем переработки ниобо-танталовых минералов, относящихся к трудно вскрываемому сырью, связаны с применением повышенных (более 100°C) температур, продолжительным (более 10 ч) процессом вскрытия, значительными материальными потоками, расходами реагентов и энергоресурсов. В то же время известно, что процессы разложения в гетерогенной системе «твердое-органический растворитель» с заменой воды как среды протекания химической реакции на органический реагент (метод сольвометаллургии) позволяют не растворять исходный минеральный продукт полностью, а воздействовать на него определенным органическим растворителем, содержащим минеральную кислоту, и непосредственно переводить целевой компонент в органическую фазу.

Авторами показана возможность применения сольвометаллургического метода для разложения и извлечения ниобия и тантала из тантало-ниобатного минерального сырья Мурманской области: лопарита (ЛК) Ловозерского месторождения, перовскита (ПК) Африкандского месторождения, плюмбомикролита (ПМК) Плоскогорского амазонитового месторождения центральной части Кольского полуострова, а так же из пирохлора (ПРХ) - крупнейшего по запасам ниобия Белозиминского месторождения апатито - редкометалльного сырья. По химическому составу исследуемые минералы представляют собой комплексное редкометалльное сырье, содержащее наряду с титаном, танталом и ниобием радионуклиды уранового и ториевого ряда.

Лопарит $(Ca,Na,Ce)(Na,Ce)_3(Ti,Nb)_2Ti_2O_{12}$ представляет собой перовскитоподобный минерал, кубическая структура которого идентична структуре кубической модификации перовскита $CaTiO_3$. К группе перовскита близки по химическому составу минералы плюмбомикролит $Pb_{1.8}(Ta,Nb)_2O_6(F,OH)$ и пирохлор $NaCaNb_2O_6$, основной ниобийсодержащий минерал.

В качестве неводного растворителя был использован высокомолекулярный одноатомный алифатический спирт н-октанол, хорошо экстрагирующий фтороводородную кислоту и являющийся эффективным реагентом для экстракционного выделения ниобия и тантала. Фтороводородная кислота в сольвопроцессе является как вскрывающим, так и комплексообразующим реагентом, позволяющим уже на стадии разложения отделить фторокомплексные соединения ценных металлов от нерастворимых фторидов, в том числе радионуклидов уранового и ториевого ряда, входящих в структуру исследуемых минералов. Неводный растворитель для сольворазложения получали путем двукратной обработки н-октанола 50%-ной фтороводородной кислотой. Концентрация HF в октанольном экстракте достигала 120-130 г/л. Установлено, что реакция взаимодействия исследуемых минералов ПК, ЛК, ПРХ, ПМК с фтороводородным октанольным экстрактом является экзотермической. При начальной температуре экстрактата $20 \pm 2^\circ\text{C}$ без внешнего подвода тепла температура в реакционной зоне повышалась на $20 - 35^\circ\text{C}$. Выделенного тепла оказалось достаточно для быстрого и глубокого разрушения кристаллической решетки ПК, ЛК, ПРХ при извлечении основной массы редких металлов в течение 20 – 30 мин (таблица). По данным РФА основу твердофазного остатка от разложения составляют CaF_2 (ПК, ПРХ), LnF_3 (ЛК) либо PbF_2 (ПМК).

Таблица Извлечение редких металлов из концентратов фтороводородным октанольным экстрактом (CHF_3 .ф.=135 г/л; Т:Ж=1:10, $t_{\text{н}} = 20^\circ\text{C}$, крупность <70 мкм)

№ опыта	Концентрат	$T_{\text{max}}^\circ\text{C}$ в пульпе	τ , ч	Общее извлечение редких металлов из концентрата, %.			содержание редких металлов в отмытом кеке, мас. %.				
				Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	ThO_2	U
1	ПК	55	0.5	86.9	83.0	79.0	0.249	0.016	21.6	-	-
2	ЛК	49	0.5	96,7	94,9	86,7	0,4	0,05	7,7	0.97	0.027
3	ПРХ	39	0.5	96.1	93.3	72.8	3.06	0.038	2.5	0.49	0.21
4	ПМК	26	5.0	94.2	92.4	54.2	1.41	3.54	1.2	0.067	0.67

Взаимодействие ПМК, отличающегося от остальных минералов высоким содержанием Ta_2O_5 (27.6%), с октанольным фтороводородным экстрактом протекает с меньшей скоростью и, как показали кинетические исследования, для извлечения из ПМК 94.2 % Nb_2O_5 и 92.4 % Ta_2O_5 необходимо увеличить продолжительность сольвопроцесса до 5 ч (опыт 4). Температура реакционной среды при этом возрастала лишь на 4 - 6 $^\circ\text{C}$. Для объяснения этого явления было изучено взаимодействие индивидуальных чистых оксидов TiO_2 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , составляющих основу исследуемых минералов, с фтороводородным октанольным экстрактом. Результаты показали, что наиболее легко и полно (на 96%) растворяются TiO_2 , Nb_2O_5 -

на 83.6%, а Ta_2O_5 лишь на 23.6% . При этом максимальный экзотермический эффект с повышением температуры реакционной среды до 45 °С отмечался при взаимодействии фтороводородного октанольного экстракта с TiO_2 , в случае Nb_2O_5 и Ta_2O_5 температура повышалась лишь до 26°С. Поэтому наиболее эффективно в неводной среде разлагаются минералы, характеризующиеся высоким содержанием TiO_2 (37.4 – 51.2 мас. %) - ПК и ЛК. Более высокую химическую устойчивость ПМК к действию фтороводородного октанольного экстракта, очевидно, можно связать со значительным содержанием в нем Ta_2O_5 .

Установлено, что при неводном разложении ЛК и ПК TiO_2 на 79–86.7% переходит в жидкую фазу. При этом его состояние в сольвосистеме определяется концентрацией в исходных минералах СаО. Повышенное его содержание в ПК (31 мас.%) приводит к снижению концентрации титана за счет образования гидратированной комплексной соли $CaTiF_6 \cdot 2H_2O$, что ухудшает условия дальнейшей экстракции Nb и Ta. С этим связано невысокое прямое извлечение редких металлов из ПК в экстракт - 65% Nb_2O_5 и 70 % Ta_2O_5 при соэкстракции титана - 6%. Лопаритовый концентрат отличается от перовскита не только более высоким содержанием редких металлов, но и низким по сравнению с ПК содержанием СаО - 4.35 мас. %. Это приводит к снижению потерь с ним как фтороводородной кислоты, выделяющейся из октанольного экстракта, так и титана(IV). При этом в сольвопроцессе ЛК водная фаза пульпы характеризуется высокой концентрацией фторотитановых кислот типа H_2TiOF_4 , $HTiF_5$, $H_2TiF_6TiO_2$, необходимых, как известно, для высокого извлечения в органическую фазу Nb и Ta. Поэтому для ЛК извлечение в октанольную фазу достигало 94.0% Nb_2O_5 и 94.2% Ta_2O_5 при соэкстракции Ti – 31.8%. При неводном разложении ПРХ и ПМК экстракция Nb(V) и Ta(V) протекала из чисто фторидных пульп, в которых отсутствуют другие минеральные кислоты, и в сравнимых условиях прямое извлечение в экстракт достигало, %: 90.8 - 90.9 по Nb_2O_5 и 82.6 – 83.2 по Ta_2O_5 при соэкстракции TiO_2 8.8%(ПРХ).

Полученные результаты показывают перспективность применения для переработки титано-тантало-ниобатного сырья сольвометаллургического метода, позволяющего интенсифицировать процесс за счет снижения энергозатрат и совмещения операций разложения и эффективного экстрагирования редких металлов с полным отделением радионуклидов на стадии разложения. По ряду технологических параметров этот метод может успешно конкурировать с традиционными приемами гидрометаллургии.

**ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ
ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Т.Ю. Кумеева, Н.П. Пророкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, ул. Академическая, д. 1
kumeevat@mail.ru

Изменить качественные характеристики текстильных материалов и придать им новые, ранее не присущие свойства можно, используя поверхностное модифицирование. Оно может быть представлено как получение сверхтонкого поверхностного слоя, обладающего свойствами, отличными от свойств основного материала. В данном исследовании объектом поверхностного модифицирования, направленного на придание повышенной гидрофобности, являлась полиэфирная (ПЭФ) ткань. ПЭФ текстильные материалы широко применяются в различных сферах человеческой деятельности, так как имеют сравнительно невысокую стоимость и обладают рядом ценных потребительских свойств.

Придание водоотталкивающих свойств текстильным материалам является одним из важных, широко используемых методов специальной заключительной отделки. Любой текстильный материал, даже состоящий из гидрофобных синтетических нитей, обладает достаточно высокой поверхностной энергией, обеспечивающей смачиваемость его поверхности водой. Для предотвращения смачивания необходимо на поверхности каждой нити, образующей ткань, сформировать новую поверхность, обладающую пониженной, по сравнению с исходной, поверхностной энергией. При этом должны сохраниться воздухо- и паропроницаемость волокнистого материала, обеспечивающие комфортность его использования.

Основным показателем гидрофобности является краевой угол смачивания (Θ) – угол между касательной к поверхности капли жидкости в точке соприкосновения трех фаз (твердой, жидкой и газообразной) и поверхностью твердого тела, измеренный внутри жидкой фазы, который должен превышать 90° . В настоящее время предметом особого внимания исследователей являются высокогидрофобные материалы (ультрагидрофобные - $\Theta > 120^\circ$ и супергидрофобные $\Theta > 150^\circ$). На практике снижения поверхностной энергии тканей добиваются за счет обработки их специальными препаратами-гидрофобизаторами, наиболее эффективными из которых являются фторированные углеводороды. Однако достигаемый за счет применения препаратов эффект, особенно на синтетических тканях, обладает недостаточной устойчивостью.

В настоящей работе для придания ПЭФ материалу свойств гидрофобности применяли теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ), синтезированные в ацетоне и хлористом бутиле в Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка.

При проведении синтеза в ацетоне образуется смесь гомологических низкомолекулярных соединений состава



Значение коэффициента n зависит от условий проведения реакции (исходной концентрации мономера в растворителе) и изменяется в пределах 3 – 20 [1].

При проведении радиационно-инициированной теломеризации в хлористом бутиле основным продуктом теломеризации тетрафторэтилена является

$C_4H_8Cl(C_2F_4)_{n-1}CF_2CF_2H$. Кроме того, образуется небольшое количество



Среднее число звеньев в теломере n возрастает от 7 до 16 при увеличении концентрации мономера в растворе от 7 до 22% (масс.).

Нанесение растворов теломеров ТФЭ на ПЭФ материал осуществляли аэрозольным способом или окунанием. Факт образования на поверхности ткани фторсодержащего покрытия подтверждали методом ИК спектроскопии (МНПВО). Результаты энергодисперсионного анализа тканей модифицированных теломерами ТФЭ позволяют заключить, что приповерхностный слой волокон характеризуется незначительным содержанием фтора. Это является доказательством очень малой толщины сформированных на волокнах фторсодержащих покрытий. О морфологии сформированного покрытия судили по результатам, полученным методом атомной силовой микроскопии.

Оценено гидрофобизирующее действие на полиэфирную ткань теломеров ТФЭ, синтезированных в ацетоне и хлористом бутиле, имеющих близкую длину цепи (Таблица 1). Анализ значений краевых углов смачивания свидетельствует, что его величина зависит от типа используемых теломеров ТФЭ, отличающихся концевыми группами. Наибольшее возрастание Θ достигается в случае использования теломеров, синтезированных в хлористом бутиле. Теломеры ТФЭ, синтезированные в хлористом бутиле, не содержат концевых карбонильных групп, в отличие от теломеров, синтезированных в ацетоне [2]. Как показано в работе [3], при использовании в качестве телогена ацетона между концевыми группами теломеров – продуктов реакции – образуются водородные связи, которые и повышают значение поверхностной энергии вещества. По-видимому, вследствие этого краевой угол смачивания ткани,

модифицированной раствором теломеров ТФЭ в ацетоне, увеличивается в меньшей степени.

Таблица 1

Характеристики гидрофобности ПЭФ ткани в зависимости от вида модификатора (нанесение окунанием)

Поверхностное содержание препарата г/м ²	Краевой угол смачивания, град.		Время впитывания водяной капли, мин.		Водопоглощение, %
	До деформационного воздействия	После деформационного воздействия	До деформационного воздействия	После деформационного воздействия	
Обработка раствором теломеров ТФЭ в ацетоне					
0,47	127 ± 2	133 ± 2	16	> 30	18 ± 0,2
Обработка раствором теломеров ТФЭ в хлористом бутиле					
0,68	133 ± 2	138 ± 2	> 30	> 30	10 ± 0,2

Чтобы выделить вклад, вносимый в значения краевых углов смачивания структурой теломерного покрытия, анализировали изображения модифицированных растворами теломеров ТФЭ объектов с минимальной шероховатостью – ПЭФ пленок, рис. 1.

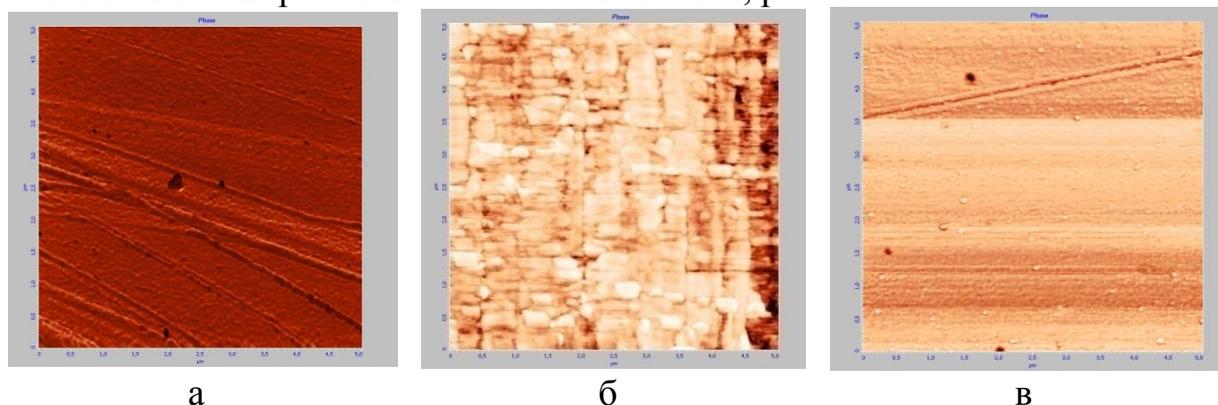


Рис. 1. Изображения поверхности ПЭФ пленки (5x5 мкм):

а - исходной;

б - модифицированной теломерами ТФЭ, синтезированными в ацетоне;

в - модифицированной теломерами ТФЭ, синтезированными в хлористом бутиле

Подробный анализ изображений свидетельствует, что в случае использования раствора, синтезированного в ацетоне (рис. 1б), покрытие характеризуется неоднородностью, дефектностью структуры. На поверхности присутствуют формирования размером до 0,5 мкм. По всей видимости, именно из-за несовершенной структуре формируемого

покрытия не удается в достаточной степени снизить величину водопоглощения текстильного материала после модификации (Таблица 1).

Высокоточным методом, основанным на цифровой обработке видеоизображения сидящей капли при поддержании постоянного давления паров тестовой жидкости, измерены углы смачивания для ПЭФ пленки и ткани, модифицированной теломерами тех же типов (Таблица 2).

При сопоставлении результатов АСМ исследования с краевыми углами смачивания модифицированной пленки, приведенными в таблице 2, видно, что высокая шероховатость покрытия обеспечивает наибольший прирост краевого угла смачивания пленки.

Таблица 2

Краевые углы смачивания ПЭФ пленки и ткани в зависимости от вида модификатора

Вариант обработки	Краевой угол смачивания пленки, град	Краевой угол смачивания ткани, град
Исходный материал	$73,8 \pm 6,5$	-
Раствор теломеров ТФЭ в ацетоне	$95,8 \pm 1,5$	$137,0 \pm 1,7$
Раствор теломеров ТФЭ в хлористом бутиле	$90,2 \pm 4,1$	$140,7 \pm 4,7$

Выше было показано, что синтезированные в ацетоне теломеры ТФЭ обладают более высокой, по сравнению с синтезированными в хлористом бутиле, поверхностной энергией. Следовательно, отмеченный при их использовании максимальный прирост краевого угла смачивания на поверхности пленки свидетельствует, что более существенное влияние на степень гидрофобности оказывает шероховатость формируемого покрытия, а не природа концевых групп.

При формировании покрытия на ткани, напротив, главную роль играют сложная геометрическая структура ткани и химический состав концевых групп теломеров.

Для оценки пластичности модифицирующей пленки были проведены измерения жесткости образцов пленок теломеров, синтезированных в ацетоне и хлористом бутиле. Были получены пленки равной толщины на стеклянной подложке. Исследование проводили с помощью атомно-силового сканирующего зондового микроскопа. Полученные данные свидетельствуют, что пленка, сформированная на основе теломеров в ацетоне, имеет меньшую жесткость по сравнению с пленкой из теломеров в хлористом бутиле. Следовательно, увеличение времени впитывания капли после деформационного воздействия для теломеров ТФЭ из ацетона (Таблица 1) может быть обусловлено перераспределением более мягкого материала покрытия.

Краевые углы смачивания, измеренные на модифицированной ткани, после проведения испытаний, традиционных для объектов текстильной химии, свидетельствуют о высокой устойчивости покрытий, сформированных теломерами ТФЭ. Следовательно, адгезия покрытия к подложке достаточно высокая.

Таким образом, теломеры ТФЭ, синтезированные в ацетоне и хлористом бутиле, обеспечивают придание ПЭФ ткани высоких краевых углов смачивания. В зависимости от типа телогена формируются покрытия, обладающие различной степенью равномерности и дефектности. Наиболее равномерное и бездефектное покрытие формируется из раствора теломера ТФЭ, синтезированного в хлористом бутиле.

Список литературы

1. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров при постоянной концентрации тетрафторэтилена в ацетоне // Химия высоких энергий. – 2009. – Т.43. – №6. – С. 512-515.
2. Радиационная теломеризация тетрафторэтилена в растворе хлористого бутила / Г.А. Кичигина, Д.П. Кирюхин, П.П. Куш, А.И. Большаков // Химия высоких энергий. – 2011. – Т.45. – №1. – С. 40-45.
3. Ким И.П., Шульга Ю.М., Шестаков А.Ф. Применение ИК спектроскопии для исследования строения теломеров тетрафторэтилена в ацетоне и их межмолекулярного взаимодействия // Химия высоких энергий. - 2011. - Т. 45.- №1 - С. 46-50.

**О ЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМОВ ФТОРА И КИСЛОРОДА В
РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОКСОФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**

Н.М. Лапташ, А.А. Удовенко

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: laptash@ich.dvo.ru

Считается, что в разупорядоченных структурах оксофторидных соединений различить атомы кислорода и фтора методом рентгеновской дифракции практически невозможно из-за близости их ионных радиусов и рассеивающего фактора [1]. Действительно, многие оксофторидные соединения переходных металлов, включающие полярные псевдо-октаэдрические MO_xF_{6-x} ($x = 1-3$) анионы, образуют кристаллические структуры, в которых не наблюдается какого-либо фтор-кислородного (О/Ф) упорядочения благодаря наличию большого числа локальных конфигураций аниона, как в случае семейства кубических оксофторозельпасолитов $A_2^+B^+M^{IV}O_3F_3$ ($A, B =$ щелочной металл; $M = Mo, W$; пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [2]. Такой беспорядок не позволяет локализовать атомы О и F и найти истинную геометрию полиэдра. Однако мы установили, что в случае динамического разупорядочения оксофторидных анионов

становится возможным идентифицировать О и F атомы на локальном уровне и определить реальную геометрию полиэдра. В процессе динамических реориентаций центральный атом смещается из центра октаэдра по направлению к ребру, грани или вершине, что приводит к его разупорядочению по кубооктаэдру, кубу или октаэдру соответственно (Рис. 1). Такое смещение центрального атома позволяет найти реальную геометрию полиэдра, где О и F атомы идентифицируются за счет присутствия различий в расстояниях М–О и М–F связей (Рис. 2). При охлаждении подобные соединения претерпевают фазовые переходы типа порядок-беспорядок с довольно большими значениями изменения энтропии. Оксофторовольфрамат аммония (двойная соль) $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 = (\text{NH}_4)_3[\text{WO}_2\text{F}_4]\text{F}$ представляет уникальный случай фазового перехода от динамического беспорядка к статическому между двумя кубическими модификациями ($Pm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$) при 275 К, при этом статический беспорядок не позволяет различить атомы фтора и кислорода в виду большого числа локальных ориентаций. Однако при незначительном их количестве (две-три) возможно идентифицировать О и F атомы на локальном уровне, как в случае ромбического оксофторомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ [3] с тремя возможными статическими ориентациями *cis*- MoO_2F_4 октаэдра при низкой температуре.

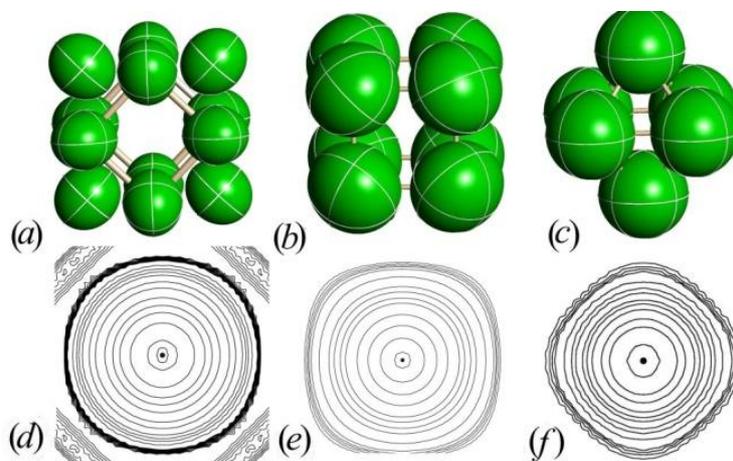


Рисунок 1. Динамическое смещение центрального атома М из центра октаэдра MX_6 и его разупорядочение по кубооктаэдру, кубу или октаэдру для $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$ (a), $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (b) и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (c) соответственно и соответствующие профили электронной плотности (d, e, f).

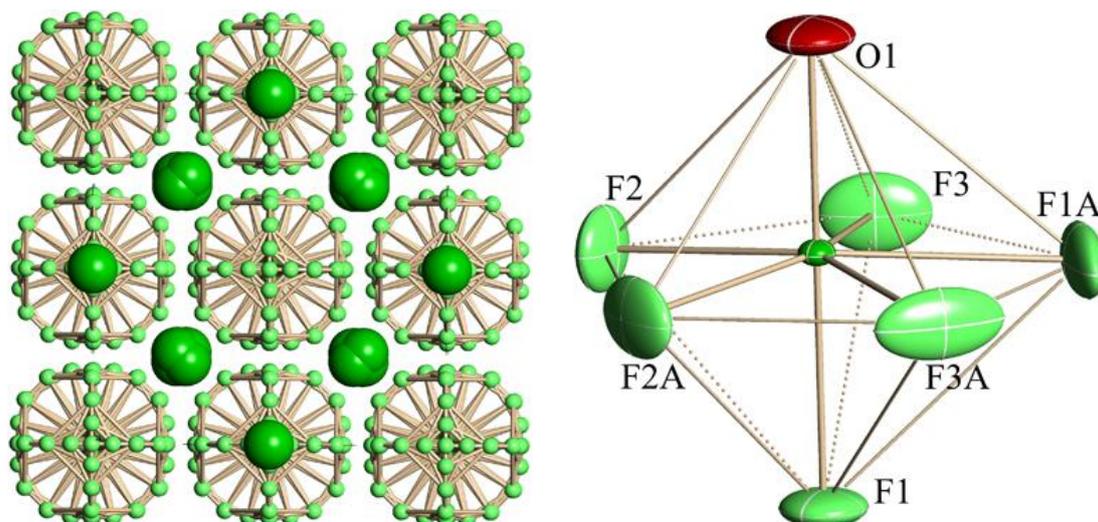


Рисунок 2. Разупорядоченная кристаллическая структура и координационный полиэдр TaOF₆ в оксофтороэльпасолите Rb₃TaOF₆ (d Ta–O = 1.763(3), Ta–F1 = 2.072, Ta–F1A = 1.925, Ta–F2 = 2.09, Ta–F3 = 1.98 Å).

Список литературы

1. С.К. Blakely, J.D. Davis, S.R. Bruno *et al.*, *J. Fluorine Chem.* **2014**, 159, 8–14.
2. R.L. Withers, F.J. Brink, Y. Liu, L. Norén, *Polyhedron* **2007**, 26, 290–299.
3. А.А. Udovenko, А.Д. Vasiliev, N.M. Laptash, *Acta Cryst.* **2010**, B66, 34–39.

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ ДИФЕНИЛ- И ДИПИРИД-3-ИЛ-ДИСЕЛЕНИДЫ КАК РЕАГЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

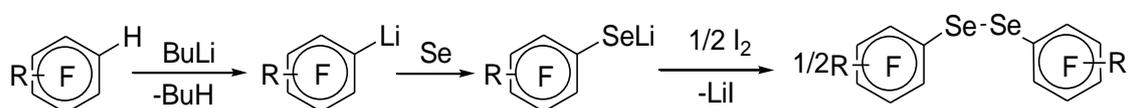
А.Г. Макаров, А.Ю. Макаров, И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.В. Зибарев

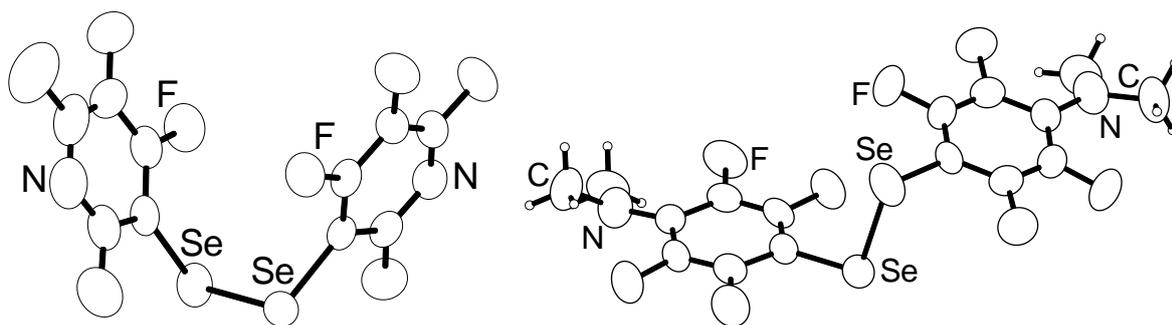
Новосибирский институт органической химии им Н.Н. Ворожцова СО
РАН, Россия

630090, г.Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 9

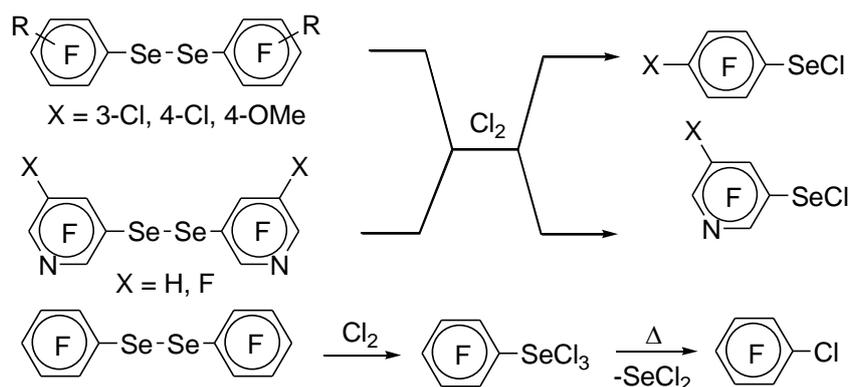
E-mail: mag@nioch.nsc.ru

Диселениды находят разнообразное применение в органической химии [1,2] и биохимии [3,4]. Полифторированные (гетеро) ароматические производные изучены сравнительно слабо. В данной работе новые полифторированные дифенил- и дипирид-3-ил- диселениды получены однореакторным методом, исходя из соответствующих (гетеро) аренов. Строение ряда продуктов подтверждено РСА.

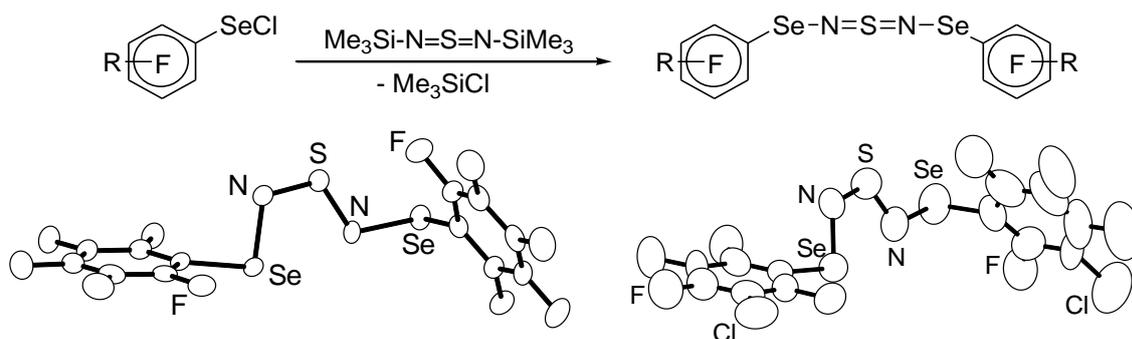




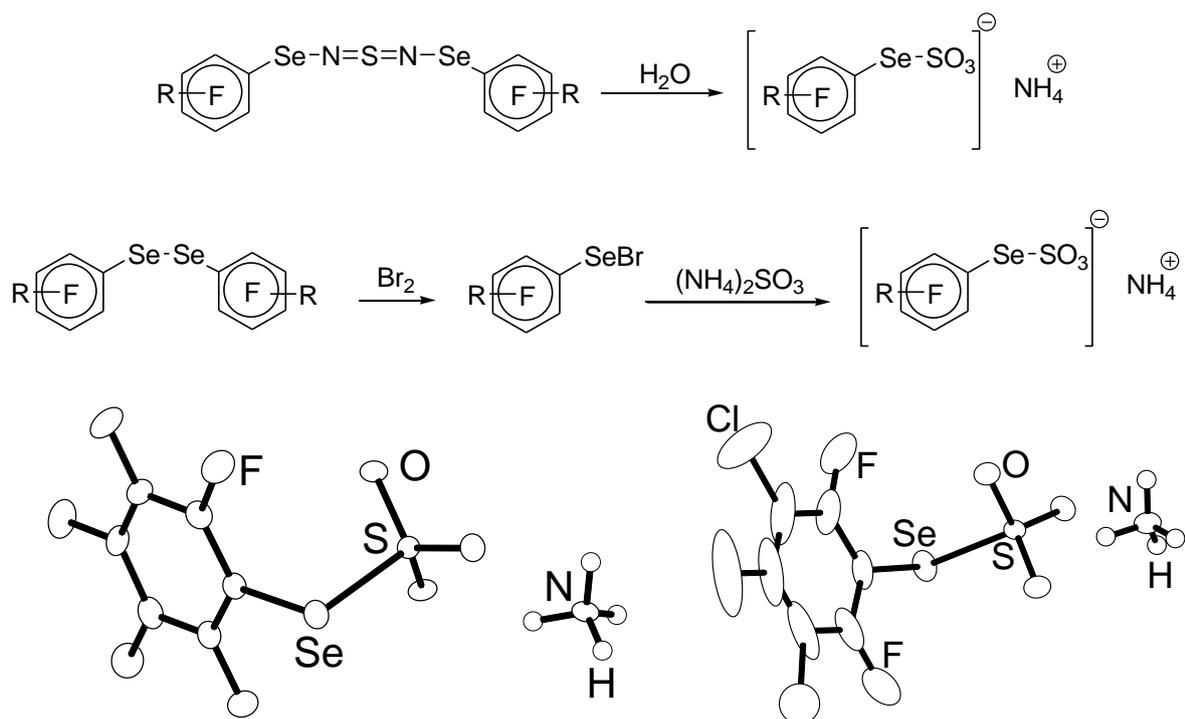
Из полученных диселенидов с использованием Cl_2 или SO_2Cl_2 синтезированы соответствующие селененилхлориды, строение которых подтверждено РСА и ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{77}Se). Декафтордифенилдиселенид с избытком хлора образует термически нестабильный селененилтрихлорид, диселениды с замещенными фенильными и пиридинскими группами – селененилхлориды с количественным выходом.



Полифторированные селененилхлориды – удобные агенты для введения селена в органические молекулы. В частности, реакцией полифторированных селененилхлоридов с бис(триметилсилил)диимидом серы $(\text{Me}_3\text{SiN=})_2\text{S}$ синтезированы низкомолекулярные аналоги полимерного нитрида серы $(\text{SN})_x$ $[(-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-)_{x/2} \leftrightarrow (= \text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}-)_{x/2}]$ – единственного аутентичного полимерного металла и сверхпроводника:

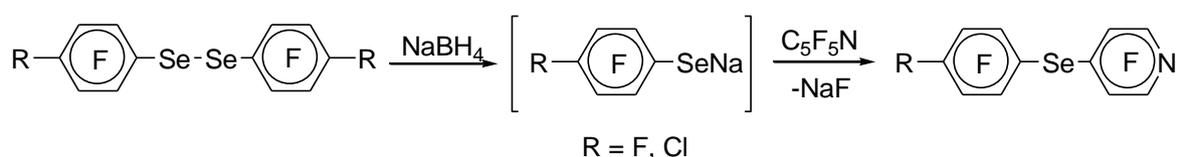


В условиях диффузии паров воды в раствор соединений Ar-Se-N=S=N-Se-Ar в гексане образуются селеновые аналоги солей Бунте, охарактеризованные PCA. Углеводородные Se-соли Бунте представлены в литературе всего несколькими примерами, фторуглеродные Se-соли Бунте до настоящей работы были неизвестны. Второй способ получения селеновых аналогов солей Бунте с полифторированными заместителями – реакция селенилбромидов ArSeBr с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

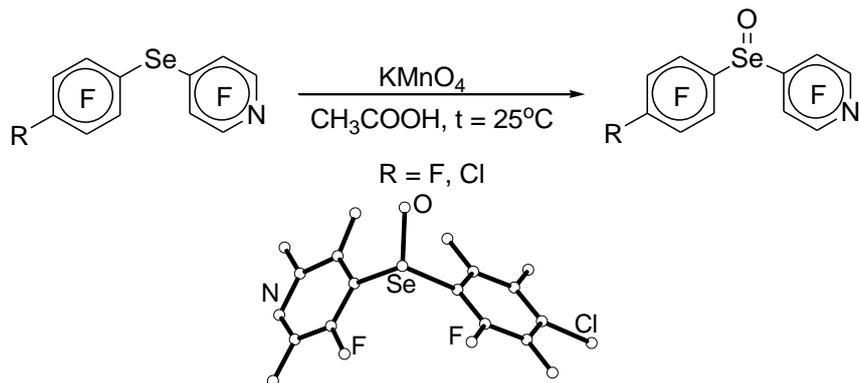


При выдерживании Se-солей Бунте в растворе ацетонитрила при комнатной температуре они медленно разлагаются с образованием соответствующих диселенидов ArSeSeAr.

Восстановление полифторированных диселенидов приводит к соответствующим селенолятам, использованным без выделения в реакциях с различными электрофильными реагентами, например:



Окислением несимметричных селенидов с полифторированными заместителями получены хиральные селеноксиды, проявляющие окислительные свойства. Окисление полифторированных селенидов идет в более жестких условиях, по сравнению с углеводородными аналогами.



Список литературы

1. Organoselenium Chemistry. Synthesis and Reactions. Wirth T., Ed., Wiley-VCH, 2011.
2. Freudendahl D.M., Shahzad S.A., Wirth T. Recent advances in organoselenium chemistry // Eur. J. Org. Chem. – 2009. – V. 2009. – N 11. – P. 1649-1664.
3. Johansson L., Gafvelin G., Arner E.S.J. Selenocysteine in proteins-properties and biotechnological use // Biochim. Biophys. Acta – 2005. – V. 1726. – N 1. – P. 1-13.
4. Roussyn I., Briviba K., Masumoto H., Sies H. Selenium-containing compounds protect DNA from single-strand breaks caused by peroxynitrite // Arch. Biochem. Biophys. – 1996. – V. 330. – P. 216-218.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ**

***Е.В. Малыхин,^a Т.А. Ваганова,^a А.И. Плеханов,^b
С.Л. Микерин,^b А.Э. Симанчук^b***

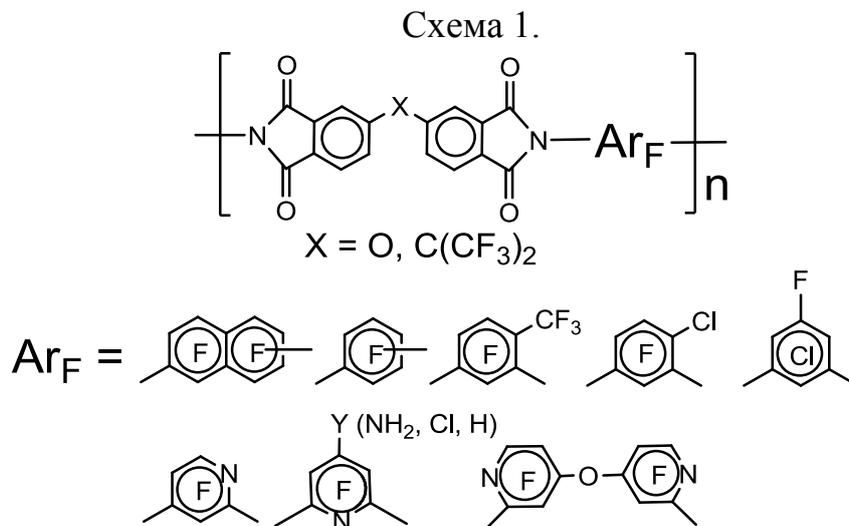
^a Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО
РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, E-mail:
malykhin@nioch.nsc.ru

^b Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090,
Россия, г. Новосибирск, пр. Коптюга, 1.

Высокофторированные полиимиды (ПИ) являются перспективными материалами для современных высокотехнологичных приложений благодаря превосходным оптическим характеристикам (широкому диапазону пропускания и высокой прозрачности), термостабильности (высоким температурам стеклования и потери массы), низким диэлектрическим константам и влагопоглощению.

Нами ранее были разработаны специальные методики синтеза полиимидов, содержащих в основной цепи полифторароматические фрагменты с бензольным, нафталиновым, пиридиновым остовами (схема 1), и исследовано влияние структурных факторов на ключевые свойства полимеров [1-4]. Это послужило основой для их целенаправленного использования в газоразделительных слоях, полимерных

электрооптических материалах, эпоксиимидных диэлектрических покрытиях.



Полиимиды широко применяются в газоразделительной технике, в частности, как прекурсоры при получении карбонизованных мембранных материалов. В работе [3] изучен контролируемый пиролиз полиимидов, содержащих пиридиновый фрагмент с различными заместителями. Охарактеризовано влияние структуры, природы заместителей (H, F, Cl, NH₂) и температуры на динамику элементного состава и выход материала при пиролизе (рис. 1). Определены условия последовательного селективного элиминирования различных гетероатомов для получения карбонизованных материалов различного состава, что может использоваться для регулирования пористой наноструктуры мембран и разделительных слоев.

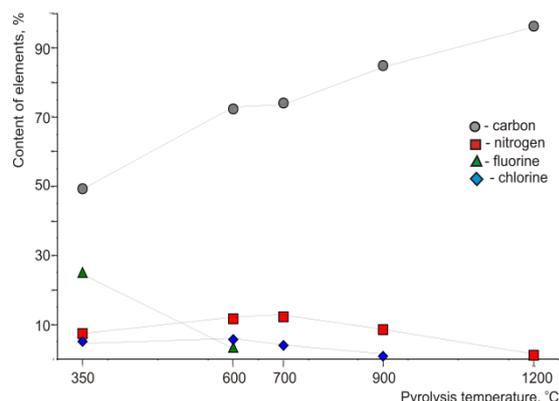


Рис. 1. Динамика элементного состава ПИ при пиролизе.

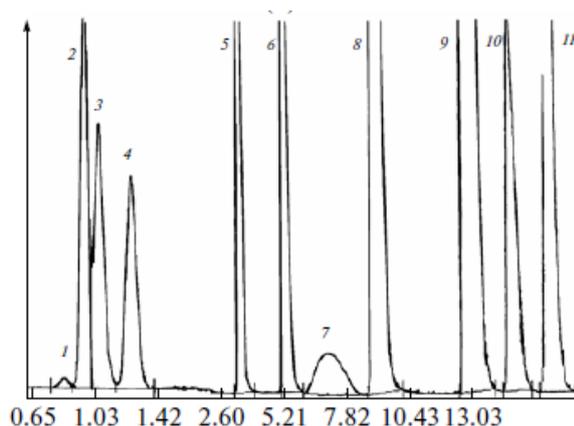


Рис. 2. Хроматограмма разделения постоянных газов и углеводородов: водород (1), кислород + азот (2), оксид углерода (3), метан (4), этан (5), этилен (5), CO₂ (7), пропан (8), пропилен (9), ацетилен (10), *n*-бутан и C₁–C₁₀ (11).

Высокофторированный
диаминогексафторнафталина

ПИ на основе 2,7-
и диангида 2,2-бис(3',4'-

дикарбоксифенил)гексафторпропана использован для модифицирования диатомитового носителя Хромосорба Р NAW и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5, 6]. Методами термогравиметрии, элементного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и газовой хроматографии исследовано влияние содержания ПИ и условий термообработки на текстурные, адсорбционные и хроматографические свойства модифицированных сорбентов. Получен высокоэффективный слой с преобладанием мезопор, позволяющий разделять постоянные газы, насыщенные и ненасыщенные углеводороды при совместном присутствии и превосходящий по селективности известные ГХ-сорбенты (рис. 2).

Полифторароматические ангидрид-терминированные олигоимиды на основе тетрафторфенилен- и гексафторнафтилендиаминов применены в качестве модификаторов-отвердителей эпоксидной смолы DGEBA (схема 2) [7, 8]. С использованием ДМА, механических и диэлектрических испытаний изучено влияние полифторированных имидных компонентов на свойства эпоксидных полимеров, в первую очередь, на термомеханические и диэлектрические характеристики (рис. 3 и 4). Впервые получены фторсодержащие эпоксидноимидные матрицы для нанокompозитных электроизоляционных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик – тепло- и термостойкостью, механической прочностью и модулем упругости, гидрофобностью и диэлектрической проницаемостью.

Схема 2.

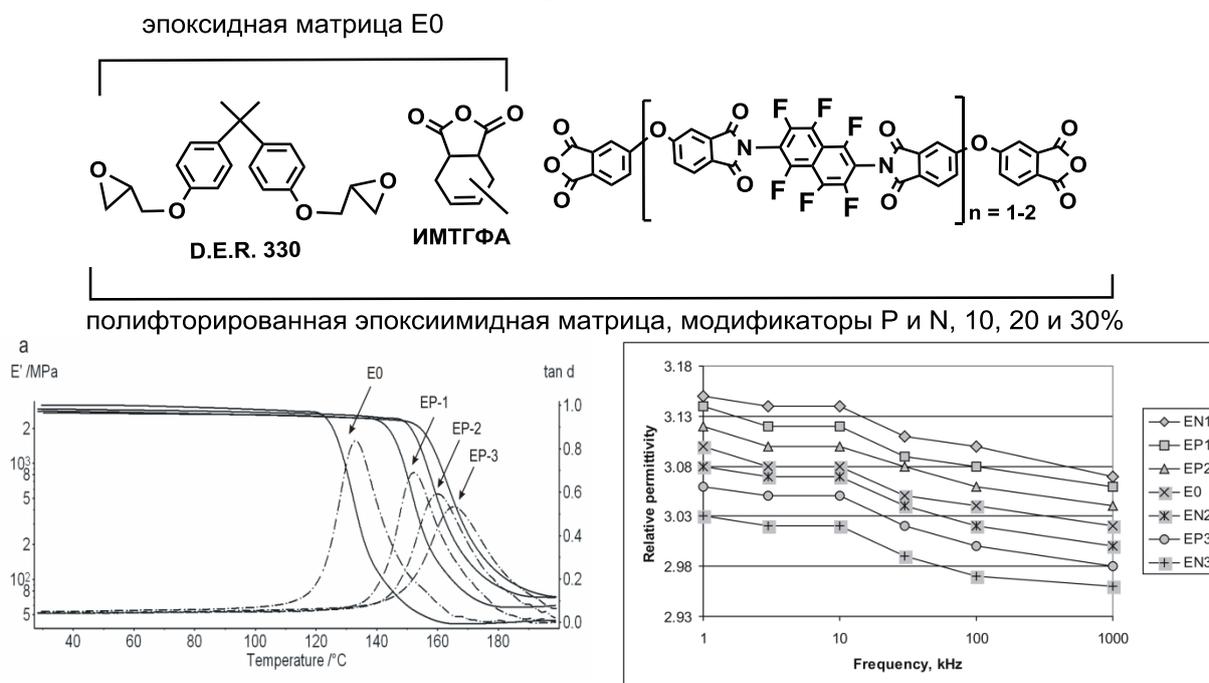


Рис. 3. Модуль упругости (E' – сплошная линия) и фактор механических потерь ($\tan \delta$ – пунктир) модифицированных эпоксидных полимеров как функции

Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость ϵ модифицированных эпоксидных полимеров как функция частоты.

температуры.

ПИ на основе гексафторнафтилендиаминов и со-полиимиды на основе смеси этих диаминов с оксидианилином (70:30) использованы в качестве матриц для электрооптического полимерного материала. Предложен подход, основанный на совмещении твердофазной поликонденсации преполимера, содержащего хромофор (краситель Disperse Red 1, DR1), и полинга (наведения поляризации хромофоров внешним электрическим полем) (рис. 5).

Раствор преполимера получали по методике [1] при 70 °С и растворяли в нем необходимое количество DR1. Формирование тонкого слоя хромофорсодержащих образцов (0.4 – 0.9 мкм) на подложке осуществляли центрифугированием. Полинг хромофорсодержащих образцов производили в поле коронного разряда 6-6.5 кВ при разрядном промежутке 1 см. Предельное напряжение разряда определялось током через образец (не более 2 мкА). Температуры нагрева в процессе полинга не превышали 160 °С – порога разрушения активного хромофора [9]. Описанным методом получены долговременно стабильные ориентированные полиимидные пленки с высокими (25%) концентрациями активного хромофора DR1. Характерное значения квадратичного нелинейного коэффициента d_{33} , измеренное методом генерации второй гармоники, составило 70 пм/В, что находится на уровне лучших хромофорсодержащих систем с ковалентным присоединением активного хромофора [9, 10].

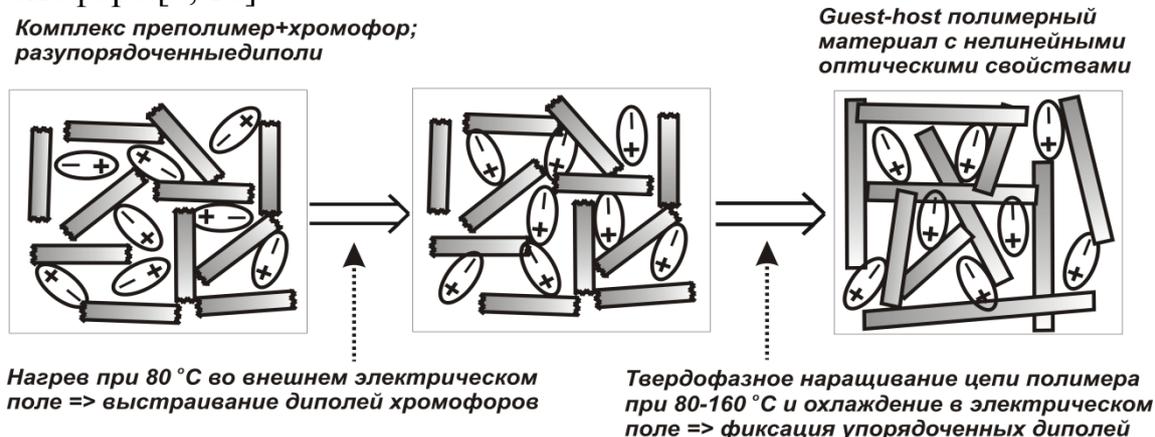


Рис. 5. Способ получения электрооптического материала guest-host типа.

Экспериментально показано, что предложенный подход способен обеспечить получение органического электрооптического материала guest-host типа с рекордно высокой температурой стеклования (250-300 °С), и, следовательно, высокой температурно-временной стабильностью нелинейно-оптических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ офим 14-29-08134.

Список литературы

1. I.K. Shundrina, T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, E.V. Karpova, V.V. Koval, Yu.V. Gerasimova, E.V. Malykhin / Synthesis and characterization of polyimides based on novel isomeric perfluorinated naphthylenediamines // *J. Fluor. Chem.* – 2009. – V. 130. – P. 733-741.
2. I.K. Shundrina, T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, E.V. Karpova, E.V. Malykhin / Synthesis and properties of organosoluble polyimides prepared from novel monomer hexafluoro-2,4-toluenediamine // *J. Fluor. Chem.* – 2011. – V. 132. – P. 207-215.
3. I.K. Shundrina, T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, E.V. Malykhin / Synthesis and characterization of novel fluorinated pyridine-based polyimides // *J. Fluor. Chem.* – 2013. – V. 149. – P. 57-64.
4. I.K. Shundrina, T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, E.V. Karpova, I. Yu. Bagryanskaya, E.V. Malykhin / Synthesis and characterization of the first perfluoroaromatic polyimide of the AB-type // *J. Fluor. Chem.* – 2012. – V. 135. – P. 129-136.
5. Е. Ю. Яковлева, И. К. Шундринa, Т. А. Ваганова / Особенности разделения неорганических и органических соединений на модифицированном фторированном полиимидом оксиде алюминия // *Журн. Анал. Хим.* – 2013. – Т. 68. – № 12. – С. 1171-1178.
6. Е. Ю. Яковлева, И. К. Шундринa, Е. Ю. Герасимов, Т. А. Ваганова / Формирование разделительных слоев в условиях термотренировки адсорбентов, модифицированных фторированным полиимидом // *Журн. Физ. Хим.* – 2014. – Т. 88. – № 3. – С. 508-516.
7. T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, M.M. Mitasov, E.V. Malykhin / Synthesis of polyfluoroaromatic oligoimides with terminal anhydride groups — modifiers-hardeners of epoxy resins // *Fluorine notes.* – 2013. – V. 6(91). – URL http://notes.fluorine1.ru/public/2013/6_2013/letters/index.html
8. T.A. Vaganova, T.A. Brusentseva, A.A. Filippov, E.V. Malykhin / Synthesis and characterization of epoxy-anhydride polymers modified by polyfluoroaromatic oligoimides // *J. Polym. Res.* – 2014. – 21:588. DOI 10.1007/s10965-014-0588-z
9. A. I. Gorkovenko, A. I. Plekhanov, A. E. Simanchuk, A. V. Yakimanskiy, G. I. Nosova, N. A. Solovskaya, N. N. Smirnov / Temperature dependence and the dispersion of nonlinear optical properties of chromophore-containing polyimide thin films // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 116. – № 22. – 223104. dx.doi.org/10.1063/1.4904194
10. A.V. Yakimansky, G.I. Nosova, N.A. Solovskaya, N.N. Smirnov, A.I. Plekhanov, A.E. Simanchuk, A.I. Gorkovenko / Dispersion of quadratic nonlinearity of polarized films of chromophore-containing polyimides in the range of resonance absorption // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 510. – № 4-6. – P. 237-241.

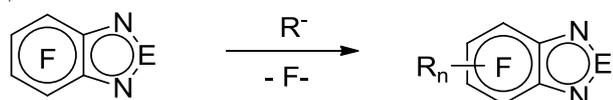
**СИНТЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ
ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ 2,1,3-БЕНЗОТИА/СЕЛЕНАДИАЗОЛОВ**

***Т.Ф. Михайловская, А.Г. Макаров, А.Ю. Макаров,
И.Ю. Багрянская, А.В. Зибарев***

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

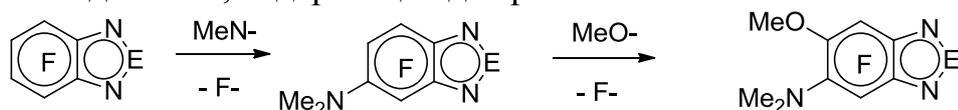
Высокий синтетический потенциал и разнообразные полезные свойства 2,1,3-бензотиа/селенадиазолов определяют неослабевающий интерес химиков к этому классу веществ. Малоизученные полифторированные 2,1,3-бензотиа/селенадиазолы [1,2] являются перспективными не только с точки зрения фундаментальной химии. На их основе возможен направленный синтез различных новых фторсодержащих полифункциональных соединений и потенциально биологически активных веществ [3,4].

Нами последовательным нуклеофильным замещением фтора в 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиа/селенадиазолах под действием NaOMe и HNMe₂ получены их ранее неизвестные моно-, ди-, три- и тетра-замещенные производные. Выходы аналитически чистых веществ варьировались от 57 до 90 %.



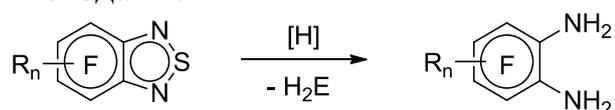
E = S, Se; R = MeO, Me₂N; n = 1-4;

Постадийной реакцией получены новые дизамещенные 2,1,3-бензотиа/селенадиазолы, содержащие два различных заместителя:



E = S, Se

Восстановление синтезированных 2,1,3-бензотиа/диазолов позволило получить ранее неизвестные 1,2-диаминобензолы, труднодоступные или недоступные другими методами:



R = OMe, Me₂N

Строение полученных веществ подтверждено аналитическими и спектральными методами (ЯМР ^1H и ^{19}F , т.д.) и рентгеноструктурным анализом (РСА), некоторые примеры приведены на рис. 1.

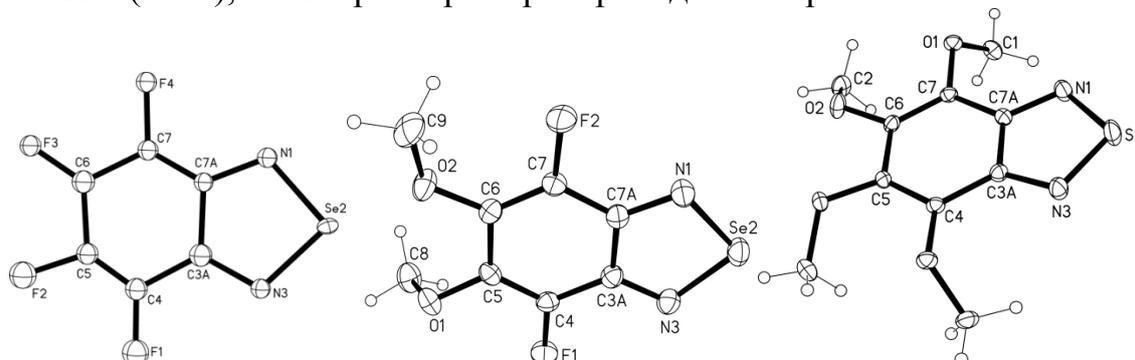


Рисунок 1. Строение некоторых 2,1,3-бензотиа/селенадiazолов по данным РСА

Список литературы

1. Zibarev A.V., Miller A.O. Cyclic arylenazachalcogenenes. Part III. Synthesis of polyfluorinated 2,1,3-benzothia(selena)diazoles // Journal of Fluorine Chemistry.- 1990. – V. 50. – P. 359-363.
2. Makarov A.G., Selikhova N. Yu., Makarov A.Yu., et. al., New fluorinated 1,2-diaminoarenes, quinoxalines, 2,1,3-arenothia(selena)diazoles and related compounds // Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – V. 165. – P. 123-131.
3. Mueller K., Gouverneur V. (Eds.). Molecular Medicine and Medicinal Chemistry. Vol. 6: Fluorine in Pharmaceuticals and Medicinal Chemistry: From Biophysical Aspects to Clinical Applications, World Scientific. – 2012.
4. Tressaud A., Haufe G. (Eds.). Fluorine and Health. Molecular Imaging, Biomedical Materials and Pharmaceuticals, Elsevier: Amsterdam. – 2008.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА VF_2 И VPh_2 КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ 6,7-ДИФТОР-8- ГИДРОКСИХИНОЛИНА

Т.Н. Мошкина¹, Э.В. Носова¹, Г.Н. Липунова², В.Н. Чарушин²

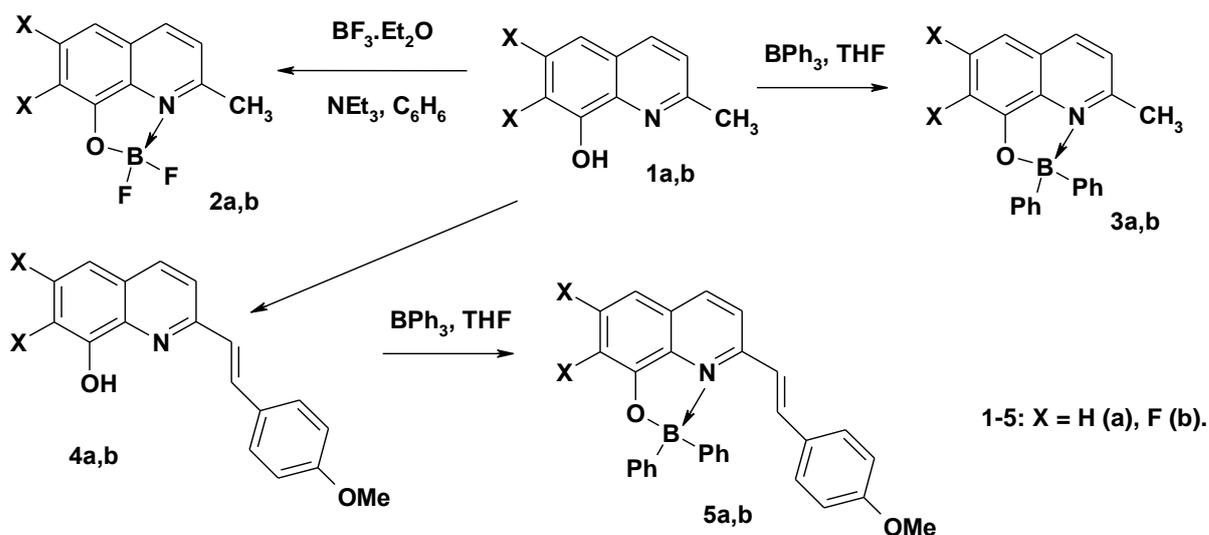
¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, ул. Мира 19, e-mail: emily74@rambler.ru

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22.

Наряду с комплексами N,N-лигандов, таких как BODIPY, в настоящее время интенсивно изучаются комплексы на основе N,O-лигандов в качестве флуоресцентных красителей [1]. Нами синтезированы новые VF_2 и VPh_2 комплексы с пятичленным борхелатным циклом на основе 2-метил-8-гидроксихинолина, 2-метил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолина и их 2-стирильных аналогов. Структура соединений **2**, **3**, **5** подтверждена

данными ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{11}B , масс-спектров, для **3a** и **5a** получены данные РСА.

Соед.	λ_{abs} (нм)	λ_{em} (нм)	ϕ , %	Стоксов сдвиг (нм)	Соед.	λ_{abs} (нм)	λ_{em} (нм)	ϕ , %	Стоксов сдвиг (нм)
2a	303	392	0.5	89	3b	359	480	29	121
2b	318	479	2.5	161	5a	371, 339	546	8.5	175
3a	379	502	18.2	123	5b	365, 333	514	3	149



Наличие атомов фтора в бензольном кольце хинолина дифторборатного комплекса **2a** приводит к существенному смещению полосы испускания в длинноволновую область. Переход от дифторборатных комплексов **2** к их дифенилборатным комплексам **3** сопровождается значительным повышением квантового выхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00340).

Список литературы

1. R. Z. Ma, Q. C. Yao, X. Yang, M. Xia. *J. Fluorine Chem.* **2012**, 137, 93–98.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОКСИ- И ТИИРАНОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С.А. Налетько, Т.И. Горбунова, А.Я. Запезалов,

М.Г. Первова, К.А. Плотникова, М.С. Топорова, В.И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20

E-mail: naletko@ios.uran.ru

Наибольший интерес для исследований химических свойств алкилзамещенных окси- и тиранов представляют их реакции с нуклеофильными и электрофильными реагентами, приводящие к региоселективному раскрытию циклического фрагмента и образованию новых соединений с различными функциональными группами [1-5]. Эти процессы подробно изучены для гетероциклов, содержащих нефторированные заместители. В последние годы также исследованы взаимодействия фторалкилсодержащих глицидиловых эфиров с нуклеофильными реагентами [6-8]. С электрофилами их реакционная способность и аналогичных по строению тиранов изучена недостаточно.

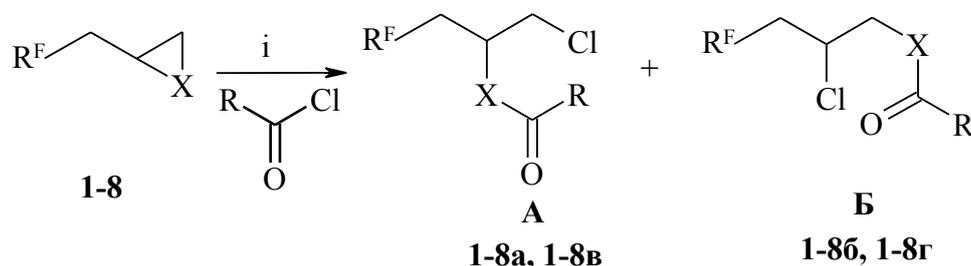
Целью настоящей работы является исследование взаимодействий фторалкилсодержащих глицидиловых эфиров и их серосодержащих гетероаналогов с хлорангидридами карбоновых кислот.

Известно, что взаимодействия окси- и тиранов с хлорангидридами карбоновых кислот, реализованные при атмосферном давлении, катализируются кислотами Льюиса [9, 10]. Результатами реакций обычно являются смеси двух изомеров, образованных в результате нормального и аномального раскрытия циклического фрагмента. Для смещения равновесия процесса с целью повышения его селективности необходимо использовать более жесткие условия. Так, взаимодействие трифторметилтирана с ацетилхлоридом, проведенное в автоклаве при 100 °С в течение 10 ч, приводит к получению 1-(трифторметил)-2-хлорэтилтиоацетата с умеренным выходом (38 %) [11]. Однако введение в окси- и тираны других заместителей также может оказать влияние на направление раскрытия трехчленного гетероцикла. Так, в работе [12] показано, что при взаимодействии алкил- и алкенилзамещенных тиранов с ацилхлоридом в присутствии катализатора CoCl_2 преимущественно образуются продукты нормального раскрытия тиранового цикла (70-76 %), а при использовании фенилзамещенного тирана в результирующей смеси изомеров преобладает продукт аномального раскрытия цикла (55 %).

В качестве объектов исследования в настоящей работе использованы фторалкилсодержащие оксираны **1,3,5,7** и их серосодержащие гетероаналоги **2,4,6,8** (Схема 1), синтезированные по известным методикам [1, 13, 14]. Их реакции с хлорангидридами карбоновых кислот проведены

при атмосферном давлении в среде хлористого метилена в присутствии безводного CoCl_2 аналогично данным из работы [12].

Схема 1.



i : CH_2Cl_2 , CoCl_2 , $T_{\text{комн.}}$;

$\text{R}^{\text{F}} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{X}=\text{O}$ (1), $\text{X}=\text{S}$ (2); $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}$, $\text{X}=\text{O}$ (3), $\text{X}=\text{S}$ (4);

$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}$, $\text{X}=\text{O}$ (5), $\text{X}=\text{S}$ (6); C_4F_9 , $\text{X}=\text{O}$ (7), $\text{X}=\text{S}$ (8).

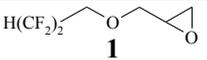
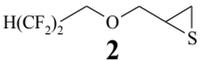
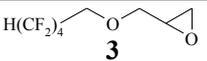
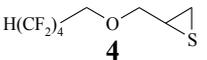
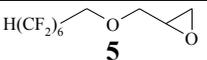
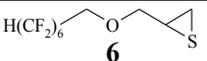
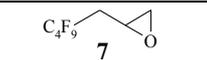
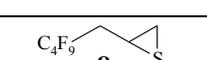
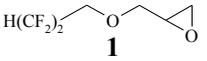
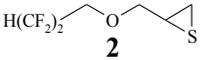
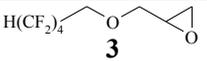
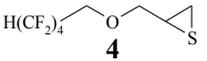
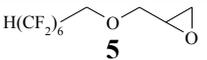
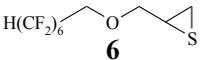
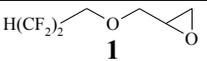
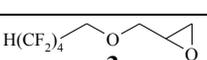
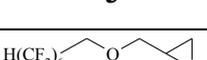
$\text{R} = \text{CH}_3$ (а, б); C_3H_7 (в, г)

Проведенные исследования показывают, что во всех случаях результатами взаимодействий соединений **1-8** с хлорангидридами уксусной и масляной кислот являются смеси двух изомеров **A** и **B** с преобладанием продуктов нормального раскрытия гетероциклов (структура **A**). Конверсия исходных соединений **1-8** определена методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) (Таблица, примеры №№ 1-14). Идентификация изомеров проведена также с использованием ГХ-МС (электронная ионизация, 70 эВ), по результатам которой зарегистрированы масс-спектры всех синтезированных соединений, и установлены различия фрагментаций структур **A** и **B**. Соотношения изомеров **A** и **B** в выделенных смесях определены на основании спектров ЯМР ^1H , зарегистрированных в CDCl_3 (Таблица, примеры №№ 1-14).

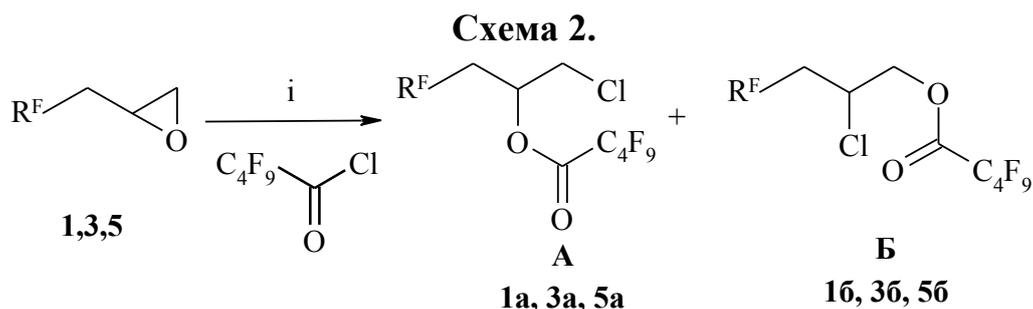
Данные о соотношениях изомеров, синтезированных с применением соединений глицидилового типа **1-6**, соответствуют тем результатам, которые получены ранее для нефторированных аналогов [1, 12], а использование в аналогичных реакциях окси- **7** и тирана **8** способствует значительному увеличению выхода продуктов нормального строения **A** (Таблица, примеры №№ 7, 8).

В отличие от хлорангидридов нефторированных кислот использование в качестве электрофила хлорангидрида перфторвалериановой кислоты в реакциях с глицидиловыми эфирами **1,3,5** позволяет повысить селективность процесса, что приводит к преимущественному образованию производных нормального раскрытия оксиранового цикла **A** (Схема 2; Таблица, примеры №№ 15-17).

Таблица. Результаты взаимодействий окси- 1,3,5,7 и тиранов 2,4,6,8 с хлорангидридами карбоновых кислот

№ п./п.	Исходное соединение, № соед.	RC(O)Cl	Соотношение А : Б	Время реакции, ч	Конверсия, %	Выход, %
1.		CH ₃ C(O)Cl	3.2 : 1.0	5	100	81
2.			3.2 : 1.0	12	99.0	76
3.			2.9 : 1.0	5	100	87
4.			3.4 : 1.0	12	96.4	79
5.			3.4 : 1.0	5	100	83
6.			3.2 : 1.0	12	92.5	76
7.			12.5 : 1.0	5	100	76
8.			10.0 : 1.0	12	98.1	67
9.		C ₃ H ₇ C(O)C 1	3.2 : 1.0	5	100	91
10.			3.8 : 1.0	12	96.3	77
11.			4.0 : 1.0	5	100	73
12.			3.5 : 1.0	12	94.8	78
13.			5.0 : 1.0	5	100	87
14.			3.7 : 1.0	12	92.3	77
15.		C ₄ F ₉ C(O)C 1	22.2 : 1.0	5	100	40
16.			16.7 : 1.0	5	100	42
17.			15.4 : 1.0	5	100	43

В настоящее время проводятся исследования взаимодействий тиранов 2,4,6,8 с хлорангидридами перфторкарбоновых кислот.



i: CoCl_2 , $T_{\text{кип}}$;

$\text{R}^{\text{F}} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$ (1); $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}$ (3); $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}$ (5).

Предварительные данные показывают, что результат взаимодействий фторсодержащих глицидиловых эфиров и их серосодержащих гетероаналогов с хлорангидридами карбоновых кислот, проведенных в открытой системе, преимущественно зависит от природы электрофила. В случае ацилхлоридов на основе перфторкарбоновых кислот реакционная способность глицидиловых эфиров, содержащих фторалкильный заместитель, аналогична обнаруженной для [(перфторалкил)метил]оксиранов.

Список литературы

1. Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производные. М.: Госхимиздат, 1961. 320 с.
2. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. М.: Наука, 1978. 343 с.
3. Фокин А.В., Аллахвердиев М.А., Коломиец А.Ф. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 5. С. 705.
4. Hodgson D.M. 1.04 - Oxiranes and Oxirenes: Fused-ring Derivatives // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. / Editors-in-Chief: Katritzky A.R., Ramsden C.A., Scriven E.F.V., Taylor R.J.K. Elsevier, 2008. P. 235.
5. Warkentin J., Plažuk D. 1.05 – Thiiranes and Thiirenes: Monocyclic // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. / Editors-in-Chief: Katritzky A.R., Ramsden C.A., Scriven E.F.V., Taylor R.J.K. Elsevier, 2008. P. 299.
6. Бажин Д.Н., Горбунова Т.И., Запевалов А.Я., Кириченко В.Е., Салоутин В.И. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. № 5. С. 661.
7. Бажин Д.Н., Горбунова Т.И., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 11. С. 2279.
8. Горбунова Т.И., Бажин Д.Н., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 6. С. 948.
9. Azizi N., Mirmashhori B., Saidi M.R. // Catal. Commun. 2007. № 8. P. 2198.
10. Yadav J.S., Subba R.B.V., Krishna R.P.M., Dash U., Gupta M.K. // J. Mol. Catal. A-Chem. 2007. Vol. 271. P. 266.
11. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Розова Л.А., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 11. С. 2558.
12. Iranpoor N., Firouzabadi H., Jafari A.A. // Synthetic Commun. 2003. Vol. 33. № 13. P. 2321.
13. Горбунова Т.И., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. № 3. С. 391.
14. Налетько С.А., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Запевалов А.Я., Топорова М.С., Салоутин В.И. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 11. С. 1823.

РЕАКЦИИ 1,2,4-ТРИФТОРТРИХЛОРБЕНЗОЛА С
НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

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

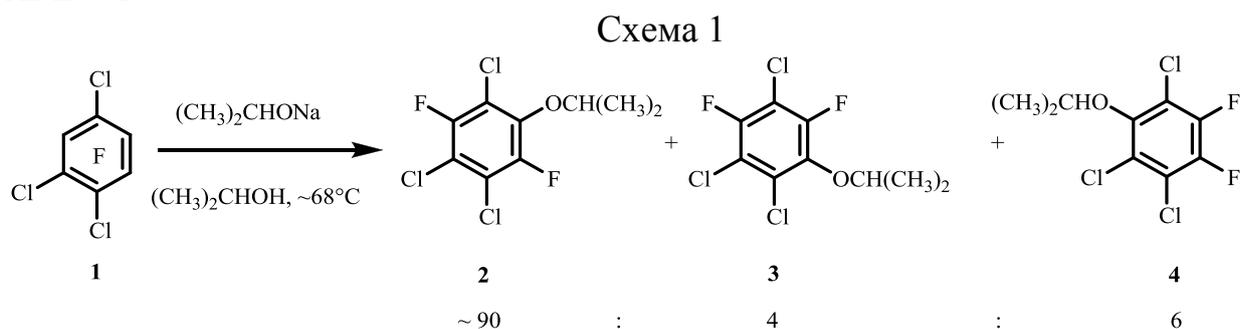
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация,
630090, г. Новосибирск 90, просп. Академика Лаврентьева, д. 9. E-mail:
maksimov@nioch.nsc.ru

Недавно нами был разработан метод получения ранее практически недоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола (**1**) на основе технической смеси дихлортетрафторбензолов [1]. Сведения о химических превращениях соединения (**1**) ограничены реакциями гидрогенолиза [2] и нуклеофильной заменой атома хлора на фтор [3].

Реакции нуклеофильного замещения атомов фтора этого соединения не были описаны. В этой связи нами изучены реакции арена (**1**) с O-, S-, N-, C-нуклеофильными реагентами.

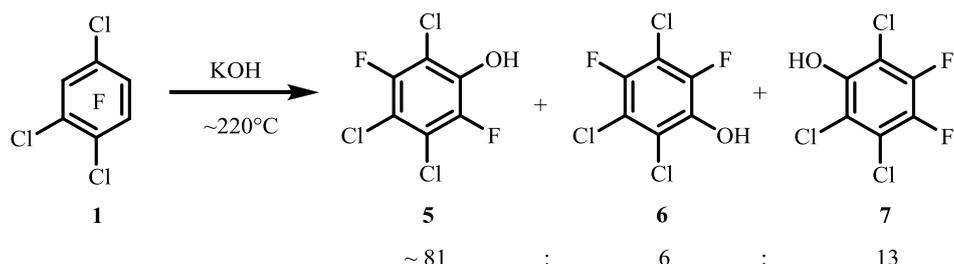
Показано, что при взаимодействии соединения (**1**) с $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$ образуется в качестве главного продукта 1-изопропокси-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол (**2**), при этом образуются также изомерные 1-изопропокси-2,4-дифтор-3,5,6-трихлорбензол (**3**) и 1-изопропокси-3,4-дифтор-2,5,6-трихлорбензол (**4**) (Схема 1). Общий выход изопропоксипроизводных – 91%

Здесь и далее соотношения продуктов реакций приведены по данным ЯМР ^{19}F .



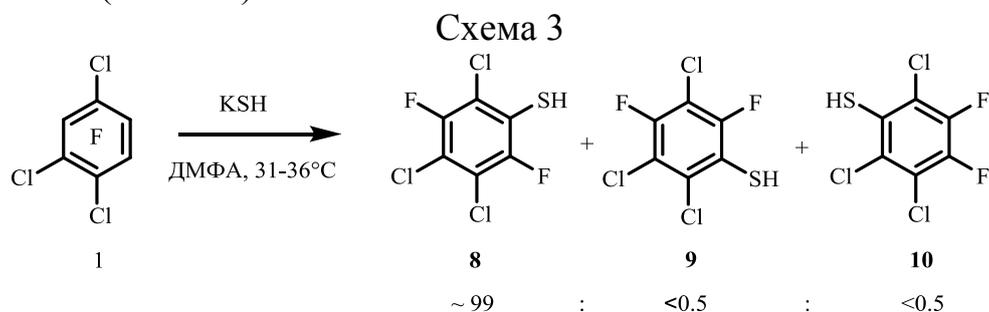
В то же время, попытка введения в арен (**1**) гидроксильной группы с целью получения 2,5-дифтортрихлорфенола (**5**) нагреванием арена (**1**) с водным раствором КОН при $\sim 220^\circ\text{C}$ в течение 5 суток привела к низкой конверсии исходного соединения (**1**) (Схема 2). При этом, наряду с соединением (**5**), образовались его изомеры (**6**), (**7**). Суммарный выход полифторхлорфенолов (**5**), (**6**) и (**7**) составил $\sim 13\%$.

Схема 2

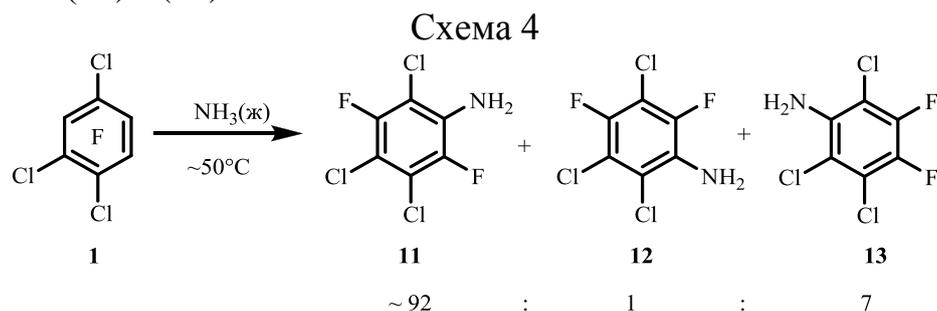


Полифторхлорфенолы (**5**), (**6**) и (**7**) были получены с общим выходом 90% в реакции смеси изопропоксипроизводных (**2**), (**3**) и (**4**) с серной кислотой.

В случае реакции соединения (**1**) с KSH 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиол (**8**) был получен с выходом 93%, при этом образование изомеров согласно данным ЯМР ^{19}F наблюдалось в очень небольших количествах (Схема 3).

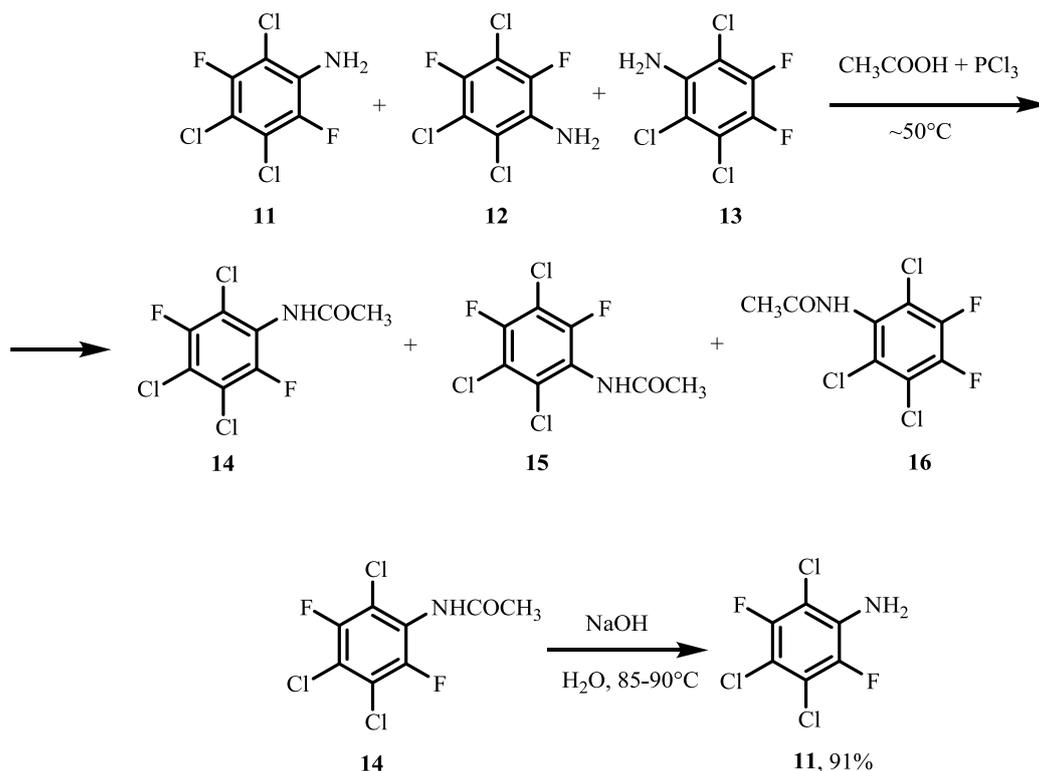


При взаимодействии арена (**1**) с жидким аммиаком по методу, предложенному в работе [4], в качестве главного продукта был получен 2,5-дифтор-3,4,6-трихлоранилин (**11**) наряду с образованием изомерных 2,4- и 3,4-дифтортрихлоранилинов (**12**) и (**13**) (Схема 4). Суммарный выход соединений (**11**) - (**13**) – 91%

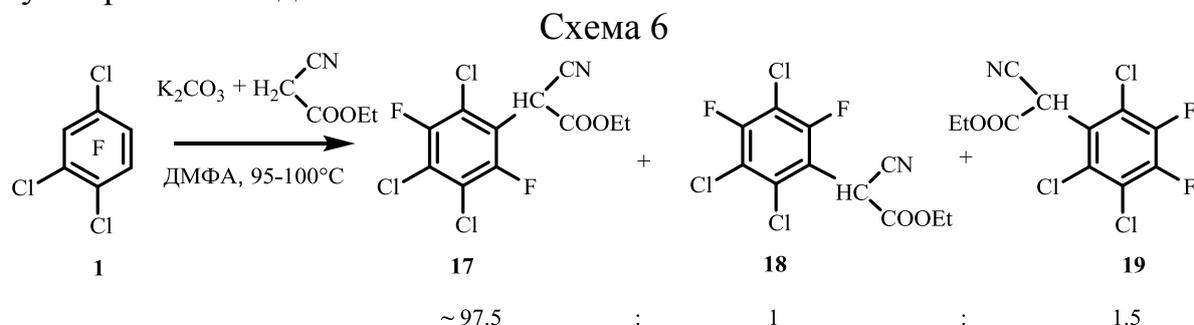


Для получения соединения (**11**) в индивидуальном виде была осуществлена реакция ацилирования смеси полученных полифторхлоранилинов с образованием смеси ацетильных производных (**14**), (**15**) и (**16**) (общий выход – 91%), из которой перекристаллизацией был выделено производное (**14**). Нагреванием ацетанилида (**14**) с водным раствором NaOH было получено соединение (**11**) (Схема 5).

Схема 5



Из арена (1) и этилцианоацетата получен этил-2-циано-2-(2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенил)ацетат (17) наряду с незначительным образованием изомерных этилцианоацетатов (18) и (19) (Схема 6). Суммарный выход – 91%



Наблюдаемая ориентация в нуклеофильных реакциях соединения (1) обсуждается с учетом активирующего влияния атомов хлора из различных положений бензольного кольца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-01-00001а).

Список литературы

1. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ*. **2012**, т.40, 538.
2. Краснов В.И., Платонов В.Е. *ЖОрХ*. **2000**, т.36, 1524.
3. Шипилов А.И., Карюкалова Н.Н., Игумнов С.М. *ЖОрХ*. **2002**, т.38, 240.
4. Ваганова Т.А., Кусов С.З., Родионов В.И., Шундрин И.К., Малыхин Е.В. *Изв. АН Сер. хим.* **2007**, 2163.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ФТОРАЛЛИЛОВЫХ
СПИРТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ
КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ МЕДИ(I)
СОЛЬВОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЕМ-
ФТОРГАЛОГЕНЦИКЛОПРОПАНОВ

М.А. Новиков, Н.В. Волчков, М.Б. Липкинд, О.М. Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии
наук,

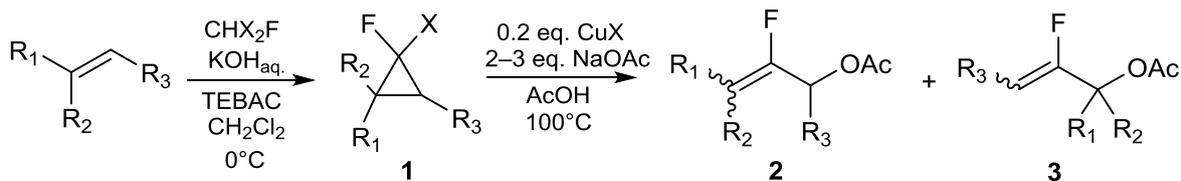
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

Факс: +7 (499) 135 6390. E-mail: manovikov@ioc.ac.ru

Разработан удобный и эффективный метод получения различных 2-фтораллиловых спиртов и их простых и сложных эфиров на основе катализируемого галогенидами меди (I) сольволиза *гем*-фторхлор- и *гем*-фторбромциклопропанов, получаемых циклопропанированием олефинов фторхлор- или фторбромкарбенами, генерируемыми щелочным дегидрогалогенированием дихлорфторметана (фреона-21) или дибромфторметана в условиях межфазного катализа.

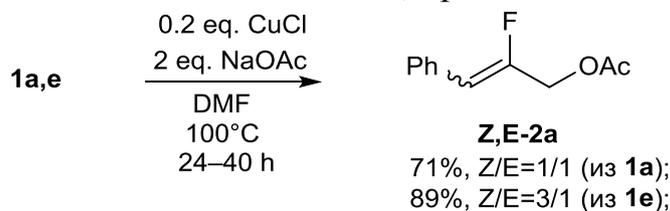
Показано, что 1-фенил- (**1a**), 1,1-диметил- (**1b**), *транс*-1,2-диметил- (**1c**) *гем*-фторхлорциклопропаны, 7-фтор-7-хлорбицикло[4.1.0]гептан (**1d**) и 1-фенил-*гем*-фторбромциклопропан (**1e**) в присутствии 0.2 экв. CuCl, 2–3 экв. NaOAc при нагревании до 100°C в AcOH за 5–40 часа образуют смеси изомерных 2-фтораллилацетатов **2,3** с выходами 65–93% в результате раскрытия циклопропанового кольца по типу циклопропил-аллильной трансформации с образованием соответствующих 2-фтораллилхлоридов или 2-фтораллилбромидов с последующим нуклеофильным замещением атома галогена на ацетоксигруппу.

Так, фенилциклопропаны **1a,e** в этих условиях образуют смеси 3-х изомерных ацетатов **Z,E-2a,3a**, из которых чистый (*Z*)-фторциннамилацетат **Z-2a** может быть выделен хроматографически с выходами 29 и 70%, соответственно. Сольволизом 1,1-диметилциклопропана **1b** могут быть получены после разделения фракционной перегонкой ацетаты **2b** и **3b** с выходами 14 и 57%, соответственно. *Транс*-1,2-диметилциклопропан образует 1,3-диметил-2-фтораллилацетат **2c** в виде смеси *Z,E*-изомеров (*Z/E* = 5/1) с выходом 89%. В случае бициклического циклопропана **1d** в реакцию вступает только *эндо*-Cl-изомер, который образует ацетат **2d**, в то время как *экзо*-Cl-изомер остается полностью непрореагировавшим. Вследствие значительной разницы в температурах кипения (ок. 30°C) **2d** и *экзо*-**1d** могут быть легко разделены фракционной перегонкой. Выход **2d** при этом составляет 75%.



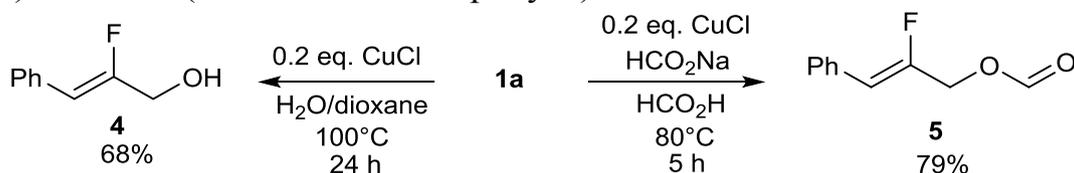
$X=Cl$: $R_1=Ph, R_2=R_3=H$: **1a** (81%, *син/анти*=1/1), **Z,E-2a,3a** (65%, 2/1/1);
 $R_1=R_2=Me, R_3=H$: **1b** (88%), **2b,3b** (87%, 1/3);
 $R_1=R_3=Me$ (*trans*), $R_2=H$: **1c** (73%), **Z,E-2c** (89%, *Z/E* = 5/1);
 $R_1-R_3 = -(CH_2)_4-$, $R_2=H$: **1d** (62%, *эндо/экзо*=2/1), **2d** (75% на *эндо-1d*);
 $X=Br$: $R_1=Ph, R_2=R_3=H$: **1e** (76%, *син/анти*=1/1), **Z,E-2a,3a** (93%, 13/1/3);

Обнаружено, что 2-фтораллилацетаты могут быть также получены при проведении процессов раскрытия цикла, катализируемых CuX в апротонных растворителях в присутствии $NaOAc$. Так, **1a,e** в DMF в присутствии 0.2 экв. CuX при $100^\circ C$ полностью превращаются в (*Z,E*)-изомерные ацетаты **2a** с выходами 71 и 89%. Образование изомера **3a**, в отличие от процессов сольволиза в $AcOH$, при этом не наблюдается.



Полученные арил- и алкилзамещенные 2-фтораллилацетаты могут быть легко деацилированы до соответствующих 2-фтораллиловых спиртов с выходами более 90% под действием K_2CO_3 в $MeOH$ (для **2b, 3b, 2c, 2d**) или $LiBH_4$ (для **Z-2a, E-2a, 3a**).

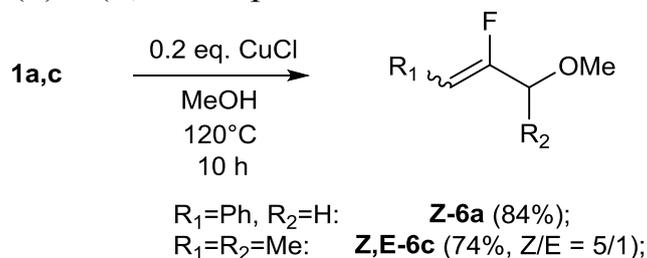
Для получения (*Z*)-2-фторциннамилового спирта **4** и его производных более эффективны процессы сольволиза **1a** в водных средах, муравьиной кислоте или в метаноле. Так, гидролиз **1a** в присутствии 0.2 экв. $CuCl$ в воде при $100^\circ C$ за 24 часа образует **4** с выходом 38% (по данным ЯМР). Проведение реакции с добавлением 0.2 экв. TEVAC позволяет повысить выход **4** до 60% (по данным ЯМР), а при использовании вместо воды ее смеси с диоксаном в соотношении 1:1 выход **4** составляет 77% (по данным ЯМР) или 68% (на выделенный продукт).



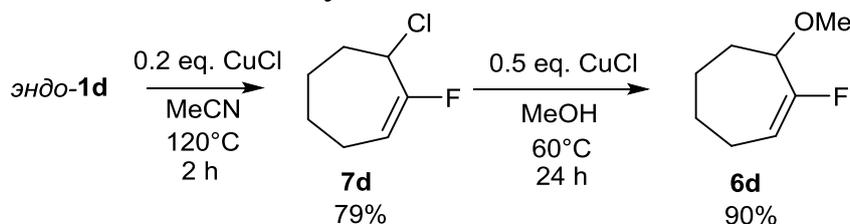
Раскрытие цикла **1a** в муравьиной кислоте протекает в более мягких условиях. Так, за 5 часов при $80^\circ C$ наблюдаются полная конверсия **1a** и образование (*Z*)-фтораллилформиата **5** с выходом 79%.

Катализируемый галогенидами меди (I) сольволиз алкил- и арил-*гем*-фторхлорциклопропанов в $MeOH$ является удобным методом получения (2-фтораллил)метиловых эфиров. Так, фенилциклопропан **1a** в

присутствии 0.2 экв. CuCl в MeOH при 120°C за 10 часов образует смесь изомерных (фенилаллил)метиловых эфиров с почти количественным выходом, из которой основной изомер, **Z-6a**, может быть выделен фракционной перегонкой с выходом 84%. *Транс*-1,3-диметилциклопропан **1c** в таких же условиях образует соответствующий эфир **Z,E-6c** с выходом 74% в виде смеси (*Z*) и (*E*)-изомеров в соотношении 5:1.



В случае смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров **1d** в реакцию сольволиза вступает лишь *эндо-1d*, образуя с количественным выходом эфир **6d**, однако из-за близости температур кипения **6d** и не вступающего в реакцию *экзо-1d* выделить его в чистом виде не удается.



Тем не менее, **6d** может быть получен в чистом виде по двухстадийной схеме, включающей изомеризацию *эндо-1d* в присутствии 0.2 экв. CuCl в MeCN при 120°C с получением **7d** с выходом 79% и его последующий сольволиз в MeOH при 60°C в присутствии 0.5 экв. CuCl. Выход **6d** при этом составляет 71% в расчете на *эндо-1d*.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПИРОГИДРОЛИЗА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Островский Д.Ю.¹, Жерин И.И.²

¹ ПАО «НЗХК», 630110, г. Новосибирск, ул. Б. Хмельницкого, 94

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, ул. Ленина, 30

ostrovsky@sibmail.com

Современный промышленный способ получения порошка диоксида урана керамического сорта основан на восстановительном пирогидролитическом гидролизе гексафторида урана. Суть метода заключается в конверсии гексафторида урана в уранилфторид и последующем восстановлении уранилфторид

водородом до диоксида урана. Порошок диоксида урана служит исходным материалом для изготовления таблетированного ядерного топлива.

Процесс реализуется в реакционной камере «щелевого» типа. Условно реактор поделен на три зоны. В среднюю зону через двухканальное сопло поступают водяной пар и гексафторид урана, которые вступают в быструющую реакцию с образованием полидисперсного уранилфторида. Образовавшаяся твёрдая фаза под действием силы тяжести попадает в нижнюю зону, где расположена газораспределительная решетка, из под которой в реактор поступает смесь азота, водорода, водяного пара и над которой создается «кипящий» слой. В этой зоне происходит восстановление уранилфторида до диоксида урана.

Более легкая фракция подхватывается потоком восходящих газов и поднимается в верхнюю зону, в которой расположены фильтрующие элементы для разделения твердой и газовой фаз. Реверсивной продувкой фильтрующих элементов азотом накопившаяся твердая фаза сбрасывается в реакционную зону реактора.

Одним из недостатков данной технологии является неполная конверсия гексафторида урана, на что указывают твёрдые отложения на стенках реактора и фильтрующих элементов.

Результаты проведенного термодинамического анализа подтверждают принципиальную возможность образования твёрдофазных полупродуктов реакции, наиболее вероятными из которых являются уранилфторид, закись-окись и другие оксофториды урана. Наличие этих полупродуктов было доказано рентгенофазовым анализом этих отложений.

О возможном образовании закиси-окиси урана в ходе анализа подобного процесса упоминается и в американском патенте [1]. Показано, что закись-окись образуется по параллельно протекающей реакции пиролиза уранилфторида, причем процесс идёт с образованием молекулярного кислорода:



В этой связи логично предположить взаимодействие кислорода с водородом в верхней части реактора на фильтрующих элементах, в результате чего температура повышается выше регламентируемой. Тонкодисперсные оксиды урана выступают в этой реакции в роли катализатора реакции беспламенного окисления водорода [2].



Протеканием этих реакций можно объяснить и нагрев верхней зоны, поскольку реакция окисления водорода – экзотермическая и идёт с большим выделением тепла. На основании анализа полученных данных предлагается организовать дополнительный ввод водорода выше сопла подачи реагентов для компенсации его непроизводительных потерь.

Улучшить показатели процесса можно с помощью изменения гидродинамических условий с целью увеличения времени взаимодействия материальных потоков, от которого, в свою очередь, зависит процесс зародышеобразования твёрдых частиц, их морфология и глубина протекания основных реакций до конечного продукта.

В масштабе 1:2,54, с учетом критериев гидродинамического подобия, была создана модельная установка из органического стекла с возможностью визуализации процесса [3]. В отличие от промышленного реактора в модели предусмотрено наличие второго сопла для ввода реагентов, а сами сопла выполнены с изменяемыми углами наклона внутрь реактора, что позволяет подобрать оптимальный вариант взаимодействия потоков. Для организации «кипящего» слоя была выбрана фракция песка ввиду близости плотности, насыпного веса и дисперсности, а в качестве газовой среды использовался воздух.

Экспериментальная часть выполнялась с использованием тепловизора «TESTO 875-2». Нагретый воздух подавали в модель реактора и там фиксировали взаимодействия тёплых потоков воздуха.

Установлено, что при истечении тёплого воздуха из одного сопла струя ударяется о противоположную стенку реактора, чем и объясняется отложение твёрдых полупродуктов в реальном процессе. При встречной подаче струи воздуха не достигают стенок реактора, а их взаимодействие происходит в реакционном объёме с образованием «горячего» облака.

Компенсация кинетической энергии встречных струй, направленных под оптимальным углом против восходящего потока газов из «кипящего» слоя твёрдых частиц, в реальном процессе приведёт к увеличению продолжительности взаимодействия уранилфторида с водородом и увеличению размеров частиц образующегося диоксида урана и, как следствие, – к снижению выхода полупродуктов.

Изменение гидродинамических условий проведения процесса конверсии гексафторида в диоксид урана стабилизирует температурный режим верхней зоны реактора, увеличит срок службы фильтрующих элементов и улучшит эксплуатационные характеристики реактора ВПГУ в целом.

Список литературы

1. Inaky J. Urza, Preparation of a uranium dioxide material. Патент США, EP 0230087 A2 от 18 марта 1986.
2. Лазарева С.В «Синтез и исследование ураноксидных катализаторов» // Автореферат диссертации кандидата тех. наук, Томск-2011. 22с.
3. Островский Д.Ю., Жерин И.И. «Совершенствование технологии пиролизного гидролиза гексафторида урана» // «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения» – 2014: Материалы всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова // Томск, 2014. – С. 73

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ
ФТОРИДА ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ С УГЛЕРОДОМ**

**Д.С.Пашкевич¹, Д.А.Мухортов³, Ю.И. Алексеев², В.Б.Петров²,
П.С.Камбур³, В.В.Капустин¹, Б.М.Ласкин⁴**

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Политехническая улица 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия

² ООО «Новые химические продукты», набережная реки Мойки 11
литера А помещение 16Н, 191186, Санкт-Петербург, Россия

³ Российский научный центр «Прикладная химия», улица Крыленко 26А,
193232 Санкт-Петербург, Россия

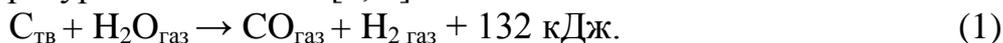
⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Московский проспект 26, 190013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Pashkevich-DS@yandex.ru

Безводный фторид водорода (БФВ) HF находит широкое применение в современной промышленности [1]. Его используют при производстве ядерного топлива, фтормономеров, озонобезопасных хладонов, электронных газов и др. Единственным промышленным методом получения БФВ является сернокислотное разложение природного минерала флюорита CaF₂, стоимость которого за последние три года увеличилась в два раза. Таким образом, разработка альтернативных методов получения БФВ является весьма актуальной задачей.

В ряде отраслей промышленности образуется водный раствор фторида водорода, который при содержании HF 35-40% является азеотропным, и получить из него БФВ ректификацией невозможно. Например, при переработке гексафторида урана, обеднённого по изотопу 235, получают 40% азеотропный раствор фторида водорода, который не может быть использован в ядерном топливном цикле [2, 3].

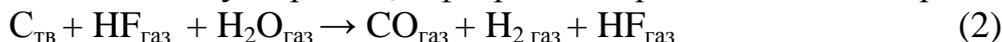
В настоящее время не известны промышленные способы получения БФВ из его азеотропного водного раствора.

Переработку водных растворов фторида водорода, в том числе и азеотропного, с целью получения БФВ можно осуществлять с использованием реакции водяного газа, которая протекает при температуре выше 1000К [4, 5]:



Основным вопросом, который возникает при разработке научных основ предлагаемого метода, является химическая стабильность фторида водорода в условиях проведения реакции водяного газа и возможность образования в этих условиях фторидов и оксифторидов углерода, в первую очередь тетрафторида углерода CF₄ и оксида-дифторида углерода COF₂,

т.е возможность проведения процесса по схеме, когда вода восстанавливается углеродом, а фторид водорода остаётся инертным:



Авторами были проведены расчёты термодинамически равновесного состава продуктов в системе элементов С-Н-Ф-О и показано, что при избытке углерода и температуре 1000-2000К основными компонентами смеси соединений являются моно- и диоксид углерода, водород, метан, фторид водорода, а фториды и оксифториды углерода отсутствуют [6, 7]. Этот результат хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [8].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное определение состава газообразных, жидких и твёрдых продуктов взаимодействия газифицированной плавиковой кислоты (смеси фторида водорода и воды, в том числе азеотропной) с углеродом при температуре 1000-2000К.

Для экспериментальной проверки отсутствия в продуктах высокотемпературного взаимодействия воды, фторида водорода и углерода фторидов и оксифторидов углерода была создана лабораторная установка, рис. 1.

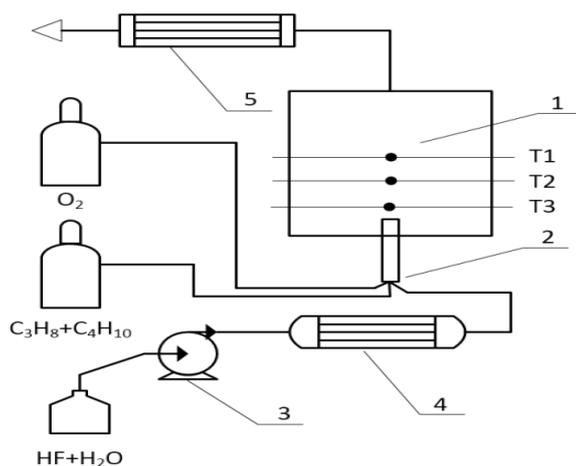


Рис. 1. Схема лабораторной установки.

Основной элемент установки - стальной цилиндрический реактор 1 объёмом 5 литров и соотношением высоты к диаметру 1:0.6, со средовыми и стеночными термопарами и системами подвода компонентов и отвода продуктов реакции. Стенки реактора термостабилизировали водой при температуре порядка 80°C.

Для формирования в слое углерода температуры выше 1000К в реакторе была смонтирована трёхкомпонентная форсунка 2 для подачи пропан-бутановой смеси, кислорода, испарённой плавиковой кислоты и генератор искрового электрического заряда для инициирования газофазного факела.

В реактор загружали гранулированный углеродный материал различных марок с характерным размером частиц 500-2000 мкм. После

этого включали подачу пропан-бутановой смеси и кислорода и инициировали горение этой смеси. Когда температура в слое углерода достигала 1000К прекращали подачу пропан-бутановой смеси и продолжали подачу кислорода.

Затем начинали подавать в высокотемпературную зону смесь воды и фторида водорода. Для этого использовали перистальтический насос 3, испаритель и перегреватель смеси фторида водорода и воды 4. Таким образом, в высокотемпературный слой углерода подавали газообразную смесь фторида водорода и воды. Одновременно подавали кислород для компенсации теплотерь из зоны реакции и поглощения тепла при протекании реакции (1).

На выходе газообразных продуктов из реактора был установлен конденсатор фторида водорода и воды 5, в котором поддерживали температуру порядка -70°C . Сконденсированную жидкость анализировали на содержание фторида водорода титрованием с использованием индикатора феноловый красный.

Из газового потока после конденсатора отбирали пробы для хроматографического и спектрального анализа.

Концентрацию тетрафторметана и других фторуглеродов, диоксида углерода, азота и водорода измеряли хроматографически, используя детектор по теплопроводности и насадочную колонку, заполненную сорбентом «Порапак-Q». Определение объёмной доли монооксида углерода проводили с использованием в качестве сорбента молекулярного сита 5А.

Концентрацию оксида-дифторида углерода определяли с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии с использованием прибора Shimadzu FTIR-8400S с разрешением $0,85\text{ см}^{-1}$ и размером кюветного отделения $200*230*170\text{ мм}$.

После проведения опыта реактор продували инертным газом, углеродный материал охлаждали, перемешивали и отбирали пробу. Эту пробу помещали в герметичный сосуд и выдерживали при температуре $500-600^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. Пробу взвешивали до и после нагревания и анализировали состав газовой фазы в сосуде после нагревания.

В опытах концентрацию фторида водорода в исходной смеси с водой меняли от 20 до 80 масс. %.

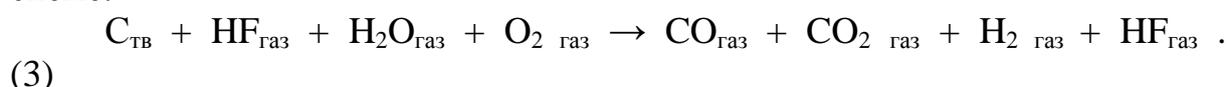
В результате проведённых опытов было показано, что более 95% поданного в реактор фторида водорода конденсировалось в узле 5. Концентрация воды в этой смеси менялась от 0.1 до 10% в зависимости от условий проведения опыта.

В пробах газовой фазы, отобранных после конденсатора 5, из фторсодержащих веществ был обнаружен только фторид водорода. Тетрафторид углерода и оксид-дифторид углерода отсутствовали с

точностью до 0.1%. В газовых пробах присутствовали моно- и диоксид кислорода и водород.

Взвешивание образцов углерода, извлечённых из реактора, до и после нагревания показало отсутствие изменения их массы с точностью до 0.01%. В газовой фазе сосуда, в котором проводили нагревание, был обнаружен фторид водорода в количестве менее 10^{-4} масс.% по отношению к углероду.

На основе полученных экспериментальных результатов можно утверждать, что фторид водорода остаётся стабильным при его контакте с углеродом в присутствии воды и кислорода при температуре 1000-2000К, а фториды и оксифториды углерода не образуются, т.е. процесс протекает по схеме:



Таким образом, способ (3) может быть рассмотрен в качестве основы промышленного обезвоживания водных растворов фторида водорода, в том числе азеотропных, с целью получения БФВ.

Исследование выполнено ООО «Новые химические продукты» при финансовой поддержке Инновационного центра «Сколково».

Список литературы

1. Промышленные фторорганические продукты: Справ. изд./Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. - Л.: Химия, 1990. - 464 с.: ил.
2. Местели Д. Способ восстановления безводного фтористого водорода из обеднённого гексафторида урана. Патент РФ №2126362. Приоритет 21.01.1993.
3. Волоснёв А.В., Громов О.Б., Медведев М.В. и др. Способ получения безводного фтороводорода и плавиковой кислоты. Патент РФ №2447013. Приоритет 19.04.2010.
4. Канторович Б.В. Основы горения и газификации твёрдого топлива. М. Издательство АН СССР. 1958. 600с.
5. Копытов В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития. Салют-Биорекс. 2012. 509 с.
6. Марков С.А., Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Алексеев Ю.И., Петров В.Б. Термодинамические основы получения безводного фтористого водорода из его водного раствора, в том числе азеотропного, с помощью реакции водяного газа. Тезисы докладов 6 Российской национальной конференции по теплообмену. Москва. Издательский дом МЭИ. 2014. Т.1. Стр. 288.
7. Пашкевич Д.С., Марков С.А., Мухортов Д.А., Алексеев Ю.И., Петров В.Б. Научные основы разделения воды и фторида водорода восстановлением воды углеродом при высокой температуре. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии в атомной промышленности». Томск. 2014. Стр. 48.
8. Галкин Н.П., Шубин В.А., Крылов А.С. Химическая промышленность. №10. 1962. С.750.

**СИНТЕЗ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРПОЛИПЕРОКСИДА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА КИСЛОРОДОМ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ
ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ**

*В.Б.Петров¹, Д.С.Пашкевич², Ю.И. Алексеев¹, Д.А.Мухортов¹,
М.П.Камбур¹, В.Г.Барабанов¹, Е.В.Ирисова¹, В.В.Беренблит³,
Н.В.Лебедев³*

¹ Российский научный центр «Прикладная химия»,
улица Крыленко 26А, 193232 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Политехническая улица 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия

³ Научно-исследовательский институт синтетического каучука,
Гапсальская улица 1, 198035 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Pashkevich-DS@yandex.ru

В настоящее время ряд мировых химических компаний выпускают перфторполиэфиры (ПФПЭ), получаемые низкотемпературным окислением в растворителе тетрафторэтилена (ТФЭ) кислородом, например, продукт Fomblin RT-15, который производит Solvay S.A.

ПФПЭ, синтезируемые на основе тетрафторэтилена, обладают низкой температурой стеклования (-80°C и ниже), высокой термо- (до 400°C) и химической стойкостью, уникальными вязкостными свойствами и т.п. В связи с этим они находят широкое применение в различных областях современной техники в качестве смазок, масел, гидравлических жидкостей, поверхностно-активных веществ, растворителей и т.д. [1, 2, 3].

В связи с необходимостью разработки импортозамещающих технологий, а также с учётом опыта, накопленного в РНЦ «Прикладная химия» по синтезу ПФПЭ на основе низкотемпературного окисления гексафторпропилена [4, 5], в этой организации была проведена работа по исследованию процесса получения ПФПЭ низкотемпературным фториницированным окислением ТФЭ кислородом в среде растворителя. В качестве растворителя использовали дифтордихлорметан.

Основным элементом лабораторной установки являлся стальной цилиндрический реактор диаметром 20 мм с рубашкой охлаждения, высота слоя растворителя составляла около 700 мм.

На оси реактора был смонтирован двухкомпонентный барботёр, представляющий собой две коаксиальные трубки. Барботёр был сконструирован так, чтобы исключить контакт ТФЭ и смеси кислорода и фтора в газовой фазе. Расход газов выбирали таким образом, чтобы при работе барботёра струйный режим истечения не реализовывался, и в жидкости всплывали отдельные пузыри с характерным размером порядка характерного размера отверстий барботёра.

Температуру в реакторе поддерживали в диапазоне минус 60 – минус 75°C. Варьировали концентрацию фтора в смеси с кислородом. Давление в реакторе было близко к атмосферному.

Газ, покидающий реактор через обратный холодильник, в течение опыта анализировали методом газовой хроматографии на содержание в нём карбонилдифторида, тетрафторэтилена и других веществ.

В начале опыта реактор охлаждали и конденсировали в него дифтордихлорметан в необходимом количестве, после этого в жидкость одновременно подавали смесь кислорода и фтора и тетрафторэтилен, поддерживая заданную температуру.

В течение опыта ПФПЭ накапливался в нижней части реактора. После окончания опыта реактор нагревали до 5°C и через вентиль в нижней части сливали жидкость из реактора в приемную емкость, удаляли растворенный в ПФПЭ дифтордихлорметан и другие газы, определяли массу ПФПЭ, анализировали его на концентрацию перекисей методом йодометрического титрования и проводили ЯМР-исследование растворов образцов в гексафторбензоле.

Для определения диапазона температуры, в котором разлагаются перекиси, были проведены исследования полученных образцов на дифференциальном сканирующем калориметре Setaram Sensys evo. Было показано, что при темпе нагрева 1 К·мин⁻¹ разложение перекисей происходит в диапазоне температуры 160-220°C.

Поэтому полученный ПФПЭ подвергали термообработке при температуре 220-230°C для разложения перекисей, вновь проводили ЯМР-исследование и измеряли молекулярный вес по концентрации концевых фторангидридных (кислотных) групп и вязкость полученного образца с использованием вибрационного вискозиметра SV-10.

Область изменения параметров в проведенных опытах была следующей: концентрация фтора в кислороде изменяли в диапазоне 0.2-1 об.%, скорость подачи смеси фтора и кислорода - 1.5-5 см³·с⁻¹, скорость подачи ТФЭ - от 0.4 до 1 см³·с⁻¹.

В результате проведенных опытов были определены условия, в которых процесс окисления ТФЭ протекает без резких колебаний давления и температуры в реакторе и получаемый продукт представляет собой однородную прозрачную жидкость.

С помощью ЯМР-исследований было показано, что полученная жидкость имеет в своей основе две группы фрагментов - (-OCF₂O-)_n, где n ≥ 5, и (-CF₂CF₂O-)_m, цепи замыкаются CF₃- или FCOO-группой. В структуре обнаружены также пероксидные звенья и боковые CF₃-группы.

Концентрация перекисей составляла 1-2 масс.%.

После термообработки образцов сигналы, соответствующие пероксидным и фторформатным группам исчезали.

В указанном диапазоне изменения температуры и других параметров скорость образования ПФПЭ составляла величину $5-10 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$.

Молекулярный вес полученного олигомера менялся от 2000 до 6000 Да, вязкость усредненного образца при температуре 20°C составляла величину порядка $10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{с}$, а плотность $1.8-1.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Выход ПФПЭ по ТФЭ менялся от 60 до 80%. Конверсия кислорода в опытах была около 50%.

Список литературы

1. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Альбина А.Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М. Наука.1973. С.93-108.
2. Соколов Л.Ф., Валов П.И., Соколов С.В. Успехи химии. 1984. Т.53 (7). С.1222-1246.
3. Sianesi D., Marchionni G., Pasquale R. Perfluoropolyethers (PFPEs) from Perfluoroolefin Photooxidation. In Banks R.E. (ed) Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications. 1994. Plenum Press. N.Y. P.431-461.
4. Шабалин Д.А., Полуэктов В.А., Захаров В.Ю., Калашникова Н.А., Рябинин Н.А. Кинетика низкотемпературного жидкофазного инициированного фтором окисления гексафторпропилена. ДАН. 1990. Т. 313. №5. С. 1178.
5. Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Петров В.Б. Оптимизация процесса получения перфторполиэфирполипероксида жидкофазным низкотемпературным фториницированным окислением гексафторпропилена кислородом. 3 Международная конференция «Химия, технология и применение фторсоединений». СПб. 2001.

**СИНТЕЗ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРПОЛИПЕРОКСИДА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ФТОРИНИЦИРОВАННЫМ
ОКИСЛЕНИЕМ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА В
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОМ ГАЗОЖИДКОСТНОМ РЕАКТОРЕ**

***В.Б.Петров¹, Д.С.Пашкевич², Ю.И. Алексеев¹, Д.А.Мухортов¹,
М.П.Камбур¹, В.Г.Барабанов¹, Е.В.Ирисова¹, С.И.Озол¹***

¹ Российский научный центр «Прикладная химия», улица Крыленко 26А,
193232 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Политехническая улица 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Pashkevich-DS@yandex.ru

Перфторированные полиэферы (ПФПЭ) с молекулярным весом порядка 1000-5000 Да получают низкотемпературным жидкофазным окислением гексафтопропилена (ГФП) кислородом, используя в качестве инициатора процесса полимеризации фтор или ультрафиолетовое излучение /1/.

В современной промышленности ПФПЭ применяют для поверхностной модификации металлических и полимерных деталей узлов трения /2, 3/. При обработке полиэферами деталей на их поверхности

образуется мономолекулярный наноразмерный слой полиэфира. Формирование этого слоя позволяет снизить коэффициент трения в 1.5 раза и увеличить ресурс работы узла трения до 2-3 раз. Мономолекулярный слой обладает очень высокой термической (диапазон температуры от минус 50 до 400°С) и химической (к щелочам, кислотам и т.д.) стабильностью. Прочность слоя такова, что удалить его можно лишь шлифованием.

В РНЦ «Прикладная химия» создано опытно-промышленное производство ПФПЭ, включающее стадии получения сырца указанным методом, где в качестве инициатора процесса применяют элементный фтор /4/, термостабилизации, химической стабилизации и ректификационного разделение на фракции с различными физическими свойствами. Лимитирующей стадией технологии, определяющей производительность процесса, его безопасность и качество получаемого ПФПЭ является стадия синтеза сырца.

Для получения ПФПЭ-сырца в реактор с жидким ГФП подают смесь кислорода, азота и фтора, в которой концентрация азота составляет 60 об.%, а концентрация фтора порядка 1 об.%. Азот используют для исключения взаимодействия кислорода и фтора с ГФП в пузыре в режиме горения.

В технологическом процессе используют охлаждаемый барботажный реактор объёмом 100 л и отношением высоты к диаметру 6:1. В качестве распределителя потока смеси азота, кислорода и фтора применяют торообразное барботажное устройство с отверстиями диаметром 1 мм, расположенное в нижней части реактора в горизонтальной плоскости.

В этом аппарате при температуре минус 50°С скорость получения ПФПЭ-сырца достигает $0.0015 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ при расходах кислорода и азота 0.05 и 0.07 $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Скорость подачи ГФП при этом составляет $0.25 \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$.

Попытки увеличить производительность путём увеличения скорости подачи кислорода сверх указанного значения привели к существенному снижению производительности по ПФПЭ, снижению молекулярного веса ПФПЭ до нескольких сотен Да и наличию в целевом продукте мелкодисперсного углерода. Вероятно, это связано с тем, что с увеличением расхода кислорода размер пузырей, покидающих тороидальный газораспределитель, становится больше определённого и в пузырях происходит газофазное окисление ГФП в режиме диффузионного горения.

Для увеличения удельной производительности высокоэкзотермического газожидкостного процесса целесообразно его проводить в реакторе с высокооборотной мешалкой, что позволяет минимизировать размер пузырей, получить максимально высокие значения

площади контакта газа и жидкости и коэффициента теплоотдачи от газожидкостной системы к стенке реактора. При этом, если жидкая фаза имеет достаточно высокое давление паров при температуре синтеза, то целесообразно использовать реактор с осевой циркуляционной трубой, который исключает образование газовой воронки в верхней части аппарата /5/.

Для экспериментального исследования синтеза ПФПЭ в реакторе подобном /5/ была создана лабораторная установка.

В реактор объемом 1 дм³, соотношением высоты и диаметра 1.35, диаметром циркуляционной трубы 60 мм и диаметром турбинной мешалки 50 мм конденсировали ГФП в количестве порядка 1.6-1.8 кг. После этого при работающей мешалке в реактор подавали смесь кислорода и фтора, концентрация фтора в которой составляла от 0,7 до 1,0 об.%. Азот в качестве компонента газовой смеси не использовали. Частоту вращения мешалки меняли от 750 до 1200 мин⁻¹, температуру в реакторе поддерживали на уровне минус 40 - минус 55°С с помощью термостата.

Из газового потока на выходе из реактора при температуре минус 65°С конденсировали ГФП и возвращали в расширительный бачок реактора. Состав газа, покидающего установку, анализировали на хроматографе, определяя концентрацию продуктов деструктивного окисления и фторирования ГФП (тетрафторида углерода, оксид-дифторида углерода, диоксида углерода, трифторацетилфторида), ГФП и др.

После проведения синтеза ГФП испаряли из реактора и собирали его для взвешивания. Длительность эксперимента выбирали таким образом, чтобы количество образующегося ПФПЭ не превышало 10-12 мас.% от количества загруженного в реактор ГФП, и его накопление в объеме не снижало производительность процесса. ПФПЭ извлекали из реактора и анализировали на концентрацию перекисных групп, определяли молекулярный вес методом кислотно-основного титрования и вязкость с использованием вибрационного вискозиметра SV-10.

В результате проведенных опытов показано, что удельная производительность реактора с мешалкой составила величину порядка 0,06 кг·с⁻¹·м⁻³, что в 40 раз выше, чем в барботажном опытно-промышленном реакторе РНЦ «Прикладная химия».

Расход ГФП с получением высокомолекулярных соединений составляет 90-95% от поданного ГФП, что соответствует аналогичному показателю для барботажного реактора.

Молекулярный вес ПФПЭ составляет 1500-3000 Да, вязкость 100-1300 мПа·с, что характерно и для барботажного реактора. Концентрация перекисей составляет 0.4 масс.%, что соответствует безопасному уровню

их содержания и уровню содержания в ПФПЭ, получаемому на барботажном реакторе.

Таким образом, увеличение производительности процесса получения ПФПЭ при низкотемпературном фторинициированном окислении ГФП кислородом целесообразно осуществлять, применяя реактор с высокооборотной мешалкой в циркуляционном контуре, масштабирование производительности которого можно осуществлять прямо пропорционально объёму в случае задания необходимого значения газонасыщения /5/.

Список литературы

1. Д.А.Шабалин, В.А.Полужков, В.Ю.Захаров, Н.А.Калашникова, Н.А.Рябинин. "Кинетика низкотемпературного жидкофазного инициированного фтором окисления гексафторпропилена". ДАН. 1990. Т. 313. №5. С. 1178.
2. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Альбина А.Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М. Наука.1973. С.93-108.
3. Соколов Л.Ф., Валов П.И., Соколов С.В. Успехи химии. 1984. Т.53 (7). С.1222-1246.
4. Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Петров В.Б. Оптимизация процесса получения перфторполиэфирполипероксида жидкофазным низкотемпературным фторинициированным окислением гексафторпропилена кислородом. 3 Международная конференция «Химия, технология и применение фторсоединений». СПб. 2001.
5. Пашкевич Д.С., Камбур П.С., Мухортов Д.А. Изучение тепло- и массообмена в зависимости от газосодержания в газожидкостном аппарате с высокоскоростной мешалкой в циркуляционном контуре. ЖПХ. Т. 82. №9. 2009. С. 1467-1471.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.Е. Платонов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО
РАН
630090, Новосибирск-90, пр. Академика Лаврентьева, 9
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Рассматриваются вопросы замещения тиольной, сульфенилхлоридной и дисульфидной групп, содержащихся в полифтораренах, на атом хлора в реакциях с PCl_5 , Cl_2 . На основе этих превращений разработаны методы получения полифторхлораренов, включая ранее практически недоступный 1,2,4-трифтортрихлорбензол. В реакциях полифторарентиолов с PBr_5 , Br_2 получены полифторбромарены.

Полифторхлор- и полифторбромарены, наряду с перфтораренами, использованы для получения полифторарилцинкорганических соединений и изучения их свойств. С помощью этих цинкорганических соединений разработаны методы получения полифториодаренов, аллилполифтораренов, симметричных и несимметричных перфтордиариллов, полифторароматических альдегидов и кетонов и других соединений.

Обсуждаются пути протекания реакций.

Исследования частично поддержаны грантом РФФИ (проект № 15-03-08869а)

ФТОРПОЛИМЕРЫ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.П. Пророкова¹, В.М. Бузник²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, ул. Академическая, д. 1
E-mail: npp@isc-ras.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных
материалов,
Москва, ул. Радио, 17

Уникальные свойства фторполимеров – низкая поверхностная энергия, чрезвычайно малый коэффициент трения, исключительно высокая химическая инертность – делают их эффективными модифицирующими

агентами для волокнистых материалов. В ИХР РАН совместно с другими институтами, входящими в консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», в течение ряда лет проводятся исследования по использованию фторполимеров для модифицирования синтетических волокнистых материалов в целях улучшения их качества и придания новых свойств.

Разработан способ объемного модифицирования полипропиленовых волокнистых материалов для улучшения их потребительских характеристик, основанный на введении в расплав волокнообразующего полимера на стадии формования нитей малых количеств ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) [1,2]. Модифицированные полипропиленовые нити обладают повышенной прочностью, высоким модулем упругости, улучшенной способностью к переработке. Нити получают в матированном виде без использования концентрата диоксида титана. При получении окрашенных в массу нитей значительно снижается обрывность. Ткань из модифицированных полипропиленовых нитей отличается высокими модулем упругости и износостойкостью, повышенной гидрофобностью [1,2]. Модифицированный нетканый полипропиленовый материал характеризуется высокой равномерностью полотна по плотности, повышенной прочностью по длине и ширине, большей устойчивостью к воздействию деформаций [3].

Одним из направлений поверхностного модифицирования полиэфирных тканей в целях придания им повышенных гидрофобных свойств является формирование на поверхности каждой отдельной нити ультратонкого покрытия со свойствами фторполимеров. Оно осуществляется за счет обработки волокнистого материала растворами низкомолекулярной фракции УПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода или растворами теломеров тетрафторэтилена в хлористом бутиле. Покрытие придает волокнистому материалу высокую гидрофобность, присущую фторполимеру. При этом поверхностная пленка фторполимера повторяет шероховатый микрорельеф поверхности волокнистого материала. Предварительная химическая модификация волокнистого материала, приводящая к увеличению его шероховатости, также может способствовать повышению гидрофобности. Малая (наноразмерная) толщина покрытия обеспечивает его высокую устойчивость к эксплуатационным воздействиям. Установлено, что обработанная ткань приобретает уникально низкое водопоглощение [4,5].

Другим направлением поверхностного модифицирования является способ формирования сплошного фторполимерного покрытия на поверхности нитей из термопластичных полимеров на последнем этапе их формования из расплава. Способ основан на нанесении разбавленной

суспензии фторопласта 4Д на поверхность полутвержденной нити на стадии замасливания. В результате нанесения покрытия из суспензии фторопласта повышается гидрофобность нитей, значительно снижается коэффициент трения и повышаются прочность, модуль упругости, возрастает устойчивость к воздействию солнечных лучей и агрессивных жидкостей. Нанесенное покрытие, и, следовательно, достигнутый эффект, являются устойчивыми к действию механического истирания [6,7]. Нити на основе термопластичных волокнообразующих полимеров с фторопластовым покрытием по хемостойкости и фрикционным свойствам приближаются к фторлоновым нитям, являясь значительно более прочными и в десятки раз более дешевыми.

Разработан также эффективный способ поверхностного модифицирования полипропиленовых нетканых материалов, связанный не с образованием покрытия, а с взаимодействием газообразного фтора с активными центрами волокнообразующего полимера. Показано, что в зависимости от состава фторирующей газовой смеси на поверхности полипропиленового материала образуются фторсодержащие и фторкислородсодержащие группы, наблюдается возрастание шероховатости. Установлено, что обработка полипропиленового нетканого полотна газовой смесью на основе фтора, не содержащей кислорода, обеспечивает придание материалу антибактериальных свойств и повышенной гидрофобности, содержащей кислород – хороших антигрибковых свойств. Показано, что после фторирования наблюдается тенденция к некоторому уменьшению разрывной нагрузки полипропиленовых пленки и комплексной нити. Прочность фторированного полипропиленового нетканого полотна несколько увеличивается, что связано с повышением компактности структуры поверхностного слоя полотна при фторировании [8,9].

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 08-03-12152-офи, 11-03-12048-офи-м, 13-03-12065-офи-м) и Президиумом Российской академии наук (программа «Поддержка инноваций и разработок» за 2009– 2011 г.г.).

Список литературы

1. Пророкова, Н.П. Модифицирование полипропиленовых волокнистых материалов ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, В.Н. Бузник, А.Е. Завадский // Высокомол. соединения. Сер. А. 2013. Т. 55. № 11. – С. 1333-1342.
2. Пророкова, Н.П. Поверхностные свойства полипропиленовых волокнистых материалов, модифицированных ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н.П. Пророкова, С.М. Вавилова, Т.Ю. Кумеева, В.М. Бузник // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 1. – С. 104 – 110.
3. Пророкова, Н.П. Получение нетканых полипропиленовых текстильных материалов с улучшенными качественными характеристиками / Н.П. Пророкова, С.Ю.

Вавилова, С.А. Арсеньева, О.О. Белова // Текстильная промышленность. 2011 №6-7. С. 44-46.

4. *Пророкова, Н.П.* Модификация поверхности полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения гидрофобизирующего покрытия в среде сверхкритического диоксида углерода / Н.П. Пророкова, С.Ю. Кумеева, А.Е. Завадский, Л.Н. Никитин // Хим. волокна. 2009. № 1. – С. 26-30.

5. *Пророкова, Н.П.* Придание сверхгидрофобных свойств полиэфирным тканям на основе использования растворов низкомолекулярной фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода / Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, Л.Н. Никитин, В.М. Бузник / В кн.: Растворы в химии и технологии модифицирования полимерных материалов: новое в теории и практике / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. Иваново: ОАО «Издательство «Иваново», 2014. – С. 401 -457.

6. *Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М.* Синтетические нити с высокой хемостойкостью и низким коэффициентом трения // Патент РФ на изобретение №2522337 Заявка № 2012153927/05 от 14.12.2012. Опубликовано 10.07.2014, Бюл. №19.

7. *Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М.* Способ получения синтетических нитей // Патент РФ на изобретение № 2522338 Заявка № 2012153928/05 от 14.12.2012. Опубликовано 10.07.2014, Бюл. №19.

8. *Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю., Истраткин В.А., Харитонов А.П., Бузник В.М.* Способ поверхностного модифицирования полипропиленового материала // Патент РФ на изобретение №2488600 Заявка № 2012124191/04 от 09.06.2012, Опубликовано 27.07.2013, Бюл. №21.

9. *Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю., Истраткин В.А., Харитонов А.П., Бузник В.М.* Способ поверхностного модифицирования полипропиленового материала // Патент РФ на изобретение №2488601 Заявка № 2012124193/04 от 09.06.2012, Опубликовано 27.07.2013, Бюл. №21

СИНТЕЗ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ХЛАДОНОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ВЫСОКОАКТИВНОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО Cr- СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

С.И. Решетников, Л.Г. Симонова, А.А. Зирка, Л.А. Исупова

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия, 630090, пр.
Лаврентьева, 5, 630090,
E-mail: reshet@mail.ru

Галогенированные углеводороды широко используются в качестве хладагентов, вспенивателей, аэрозольных препаратов, пропеллентов, чистящих средств и т.п. Использование полностью фторированных углеводородов является актуальной задачей, поскольку по сравнению с широко применяющимися в настоящее время хлоруглеводородами они оказывают меньшее разрушающее действие на озоновый слой. Монреальский протокол, подписанный в 1987 году многими государствами, призвал исключить применение веществ, разрушающих озоновый слой, например бром- и хлорсодержащих углеводородов и перейти на полностью фторированные углеводороды. Кроме нулевого

значения озоноразрушающего потенциала (ODP) и допустимой величины потенциала глобального потепления климата (GWP), главным критерием при выборе заменителей является близость физико-химических и эксплуатационных свойств к аналогичным характеристикам озоноразрушающих соединений.

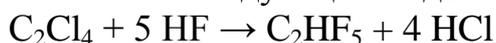
Объем производства озонобезопасных и озоноберегающих хладонов в мире с 1996г. увеличился в 10 раз и сейчас составляет ~1 млн. тонн в год. Для получения гидрофторуглеродов с большим содержанием фтора в молекуле (CF_3CFH_2 – Хладон 134а, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ – Хладон 125) наибольшее распространение получил метод газофазного каталитического гидрофторирования, заключающегося во взаимодействии смеси фтористого водорода и галогенированных углеводородов в слое катализатора. В научной и патентной литературе описаны разнообразные составы и методы приготовления катализаторов фторирования. Наиболее эффективными катализаторами газофазного гидрофторирования хлорорганических соединений являются катализаторы, содержащие соединения хрома. В отечественной промышленности, в процессе синтеза озонобезопасного хладона 125 применяется $\text{CrF}_3/\text{MgF}_2$ катализатор [1], который недостаточно активен по сравнению с лучшими зарубежными аналогами. Именно по причине отсутствия активного катализатора, хладон-134а, который используется практически во всех автомобильных кондиционерах и входит в состав смесевых хладонов для кондиционеров и холодильных установок, в России не производится.

Потребление хладонов непрерывно растет, поэтому увеличение производительности процесса является важной задачей, которая может быть решена созданием и применением эффективного катализатора. В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработан высокоактивный оксидный $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{F}_z/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор ИК-64-2Б [2], отличающийся от промышленного составом и пористой структурой.

Поскольку, установление условий, позволяющих интенсифицировать промышленный процесс, является задачей актуальной, целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей процесса гидрофторирования перхлорэтилена (ПХЭ) в пентафторэтан (Хладон 125) на новом высокоактивном катализаторе.

Эксперименты проводились на лабораторной установке с проточным реактором объемом катализатора 1-6 см³ в следующих интервалах изменения параметров процесса: $T=330-390^\circ\text{C}$, давление от атмосферного до 0,4 МПа, соотношение $\text{HF}:\text{ПХЭ} = 8-40$, время контакта 1–15 секунд. Степень превращения ПХЭ составляла не более 99%.

Брутто реакция получения пентафторэтана гидрофторированием тетрахлорэтилена записывается в следующем виде:



Однако протекание процесса гидрофторирования сопровождается образованием более широкого набора веществ. На рисунке 1 представлена схема маршрутов всех термодинамически возможных реакций, которых насчитывается более 30 [3].

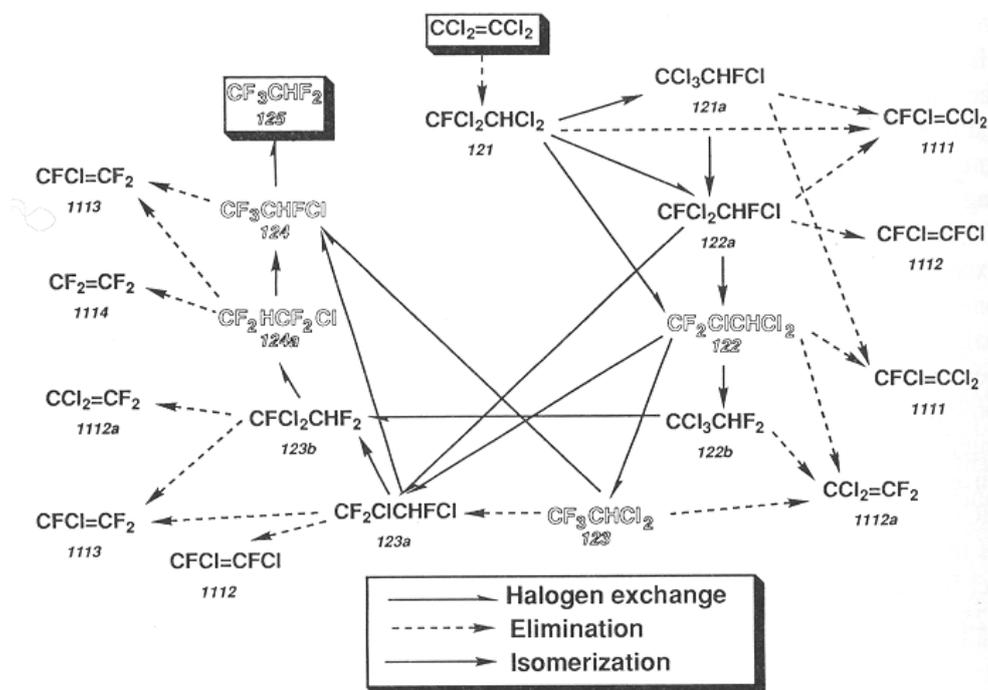


Рис. 1. Общая схема реакций синтеза R-125.

Поэтому задачей данного исследования являлась конкретизация маршрутов протекания реакции на хромалюминиевом катализаторе, построение кинетической модели необходимой для проведения оптимизации процесса в промышленном реакторе.

По данным экспериментальных исследований основными продуктами реакции являлись следующие: фтортрихлорэтилен $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ (хладон R-1111), изомеры дифтордихлорэтилена $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ и $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ (R-1112 и R-1112a), дифтортрихлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ (R-122), изомеры трифтордихлорэтана $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$ и $\text{CHFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-123 и R-123a), изомеры тетрафторхлорэтана CF_3-CHFCl и $\text{CHF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-124 и R-124a), целевой продукт – пентафторэтан CF_3-CHF_2 (R-125). Побочные продукты: трифтортрихлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ (хладон R-113), трифторхлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CF}_3$ (R-133a), тетрафтордихлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-114), тетрафторэтан $\text{CHF}_2-\text{CHF}_2$ и его изомер $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$ (R-134, R-134a), а также пентафторхлорэтан $\text{CF}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$ (R-115).

При постоянной температуре с увеличением конверсии ПХЭ селективности по хладонам R-1111 и R-122 снижаются, а по R-1112, R-123, R-124, R-113, R-114 проходят через максимум, следовательно, эти соединения являются промежуточными веществами. Селективности по хладонам R-125, R-115 и R-133 возрастают и, следовательно, хладоны R-

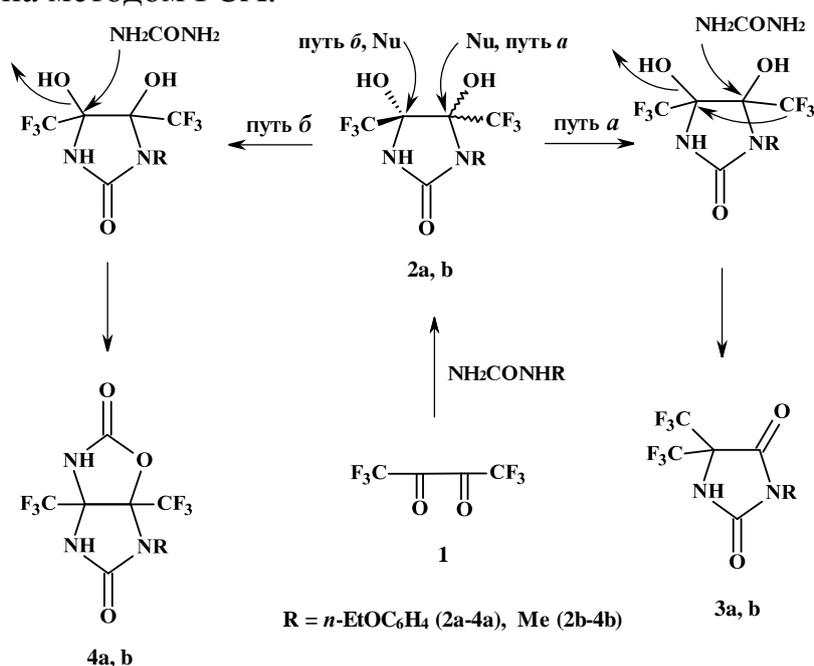
2. Симонова Л.Г., Решетников С.И., Зирка А.А. и др. Катализатор, способ его приготовления и активации и способ фторирования галогенированных углеводородов: пат. РФ № 2322291, заявл. 12.03.2007, опублик. 20.04.2008.
3. Manzer L.E. Catalytic Synthesis of chlorofluorocarbon alternatives / L.E. Manzer, V.M.N. Rao // Advanced in Catalysis Letters: Academic Press Limited. – 1993. – № 39. – pp. 329-350.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИДИН-2-ОНОВ С МОЧЕВИНОЙ

Л. В. Салютин, А. Я. Запелов, П. А. Слепихин, М. И. Кодесс,
В. И. Салютин, О. Н. Чупахин

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

Реакцией перфторбиацетила **1** с *N*-(4-этоксифенил)- и *N*-метилмочевиной синтезированы *цис*-, *транс*-изомеры 1-(4-этоксифенил)(метил)-4,5-дигидрокси-4,5-бис(трифторметил)имидазолидин-2-онов **2a**, **b**. В отличие от нефторированных аналогов, которые при действии мочевины дают гликольурилы [1], соединения **2a**, **b** в реакции с мочевиной образуют неожиданные продукты: *N*-алкил(арил)-5,5-бис(трифторметил)гидантоины **3a**, **b** и *N*-алкил(арил)-бис(трифторметил)имидазооксазолы **4a**, **b**. Установлено, что образование гидантоинов **3a**, **b** сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой с миграцией CF₃ группы из 5 в 4 положение исходного гетероцикла. Молекулярная структура соединений **3a**, **4a** изучена методом РСА.



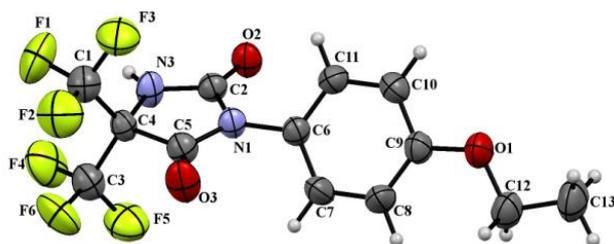


Рис. 1. Молекулярная структура 3-(4-этоксифенил)-5,5-бис(трифторметил)-имидазолидин-2,4-диона (**3a**) в тепловых эллипсоидах 50% вероятности

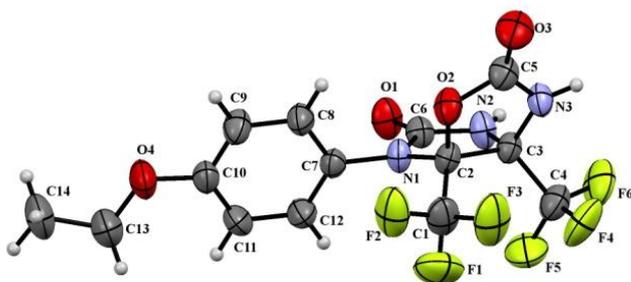


Рис. 2. Молекулярная структура 6-(4-этоксифенил)-3a,6a-бис(трифторметил)тетрагидроимидазо[4,5-d]-оксазол-2,5-диона (**4a**)

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проекты 15-21-3-5, 12-21-3-6, 12-21-3-7) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3656.2014.3).

Список литературы

[1] S.L. Vail, R.H. Barket, P.G. Mennitt, *J. Org. Chem.*, **30**, 2179 (1965).

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ - МОДИФИКАЦИЯ И СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, safroнова@igic.ras.ru

Мембранные материалы широко используются в различных современных технологиях, включая разделение, обогащение и очистку газов и жидкостей, химический и электрохимический синтез, процессы водоочистки и альтернативную энергетику. Сочетанием важнейших для практических применений свойств отличаются полимерные материалы, среди которых следует особенно выделить перфторированные материалы, отличающиеся наибольшей химической стабильностью наряду с хорошими механическими свойствами. Перфторированные сульфосодержащие мембраны типа Нафион, разработанные компанией DuPont, уже на протяжении почти 50 лет являются одними из лучших ионообменных мембран с точки зрения стабильности и транспортных свойств, что обуславливает большой интерес исследователей к ним и широкие возможности практического применения. Настоящий доклад посвящен обзору важнейших свойств перфторированных сульфосодержащих мембран, перспективам их практического использования и подходам к модификации.

Строение перфторсульфополимера представлено на рисунке 1. Свойства мембраны сильно зависят от концентрации функциональных сульфо-групп и эластичности полимерной цепи, которые можно изменять, варьируя размер фрагментов x , y и z .

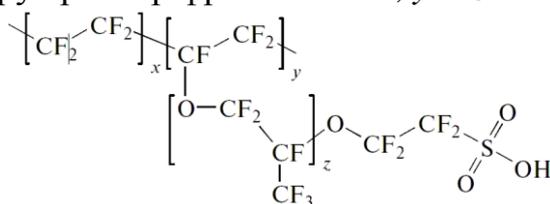


Рис.1. Химическое строение перфторсульфополимера Нафион.

В результате присутствия гидрофильных и гидрофобных фрагментов, в мембране происходит самоорганизация на наноуровне. Основу мембраны образуют все перфторированные цепи, а функциональные группировки объединяются в небольшие кластеры, размер которых зависит от гибкости цепей и условий окружающей среды. В набухшем состоянии диаметр кластеров составляет около 4-5 нм, они соединены каналами шириной 1-2 нм (рис. 2). Подобная организация структуры мембран и определяет их уникальные свойства – высокую проводимость и селективность.

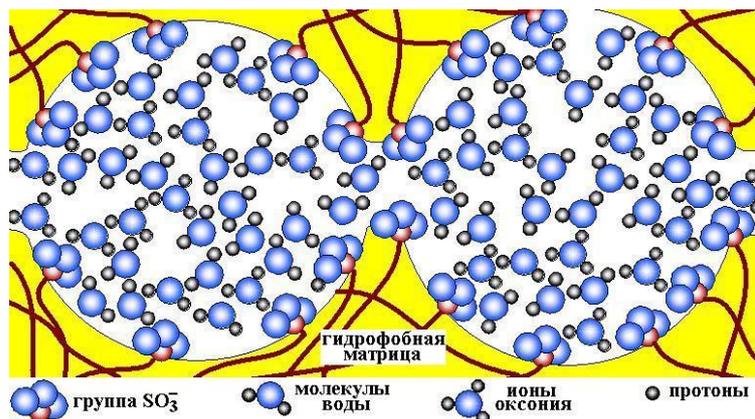


Рис.2. Схема строения пор полимерной катионообменной мембраны в водородной форме.

Протонная проводимость мембран Нафион является одной из наиболее высоких среди твердых и полимерных электролитов. Перенос катионов через мембраны Нафион происходит в сольватированном состоянии, преимущественно в пределах двойного электрического слоя, образующегося в результате диссоциации функциональных групп вблизи поверхности стенок пор. Лимитирующей стадией переноса является транспорт через наиболее узкие участки – каналы мембраны. Одной из основных проблем, на решение которой направлены работы многих научных коллективов, является зависимость свойств мембраны от относительной влажности окружающей среды. Понижение относительной влажности сопровождается снижением влагосодержания мембран, уменьшением размера пор и каналов и снижением проводимости на несколько порядков.

Изначально мембраны Нафион разрабатывались как сепаратор для мембранного электролизера и продолжают использоваться для этой цели сегодня. Однако помимо этого они находят гораздо более широкое применение, включая создание источников тока - топливных элементов, окислительно-восстановительных проточных батарей, сенсорных систем различных типов, систем водоочистки, а также использование в катализе и газоразделении. В зависимости от области применения мембраны она должна обладать набором определенных свойств. Однако применение практически во всех областях основывается на двух особенностях перфторированных сульфосодержащих мембран – химическая устойчивость и высокая катионная подвижность. Для оптимизации свойств мембран типа Нафион и повышения эффективности их использования используются различные подходы к модификации, позволяющие тонко регулировать разнообразные свойства и в итоге получать материалы с достаточно широким набором заданных характеристик на основе сравнительно небольшого числа серийно выпускаемых мембран.

Среди таких подходов можно отметить создание рельефной поверхности со специальным профилем, поверхностную модификацию, направленную на изменение концентрации носителей на поверхности

пленки, создание композитов с другими полимерами, в частности, полистиролом. Однако наиболее перспективным является подход, основанный на создании гибридных материалов органика-неорганика на базе мембран типа Нафион. В зависимости от способа модификации, размера, концентрации и природы частиц, внедряемых в матрицу мембраны, можно получать материалы, обладающие абсолютно различными свойствами. Введение наночастиц допантов позволяет повысить проводимость мембран, в особенности в условиях низкой относительной влажности и сделать материал менее зависимым от условий окружающей среды; снизить проницаемость анионов и неполярных молекул, повысить прочность и жесткость пленок, изменить условия сорбции определенных ионов, в особенности объемных органических ионов. Таким образом, наиболее перспективно использование гибридных мембран для создания топливных элементов и окислительно-восстановительных поточных батарей, а также сенсорных систем.

На основании экспериментальных данных для объяснения причин изменения свойств гибридных ионообменных мембран в результате их модификации была предложена модель ограниченной эластичности стенок пор мембран [2], основанная на кластерно-канальной модели строения ионообменных мембран (рис. 2). Согласно этой модели в результате внедрения небольшой концентрации наночастиц допантов происходит увеличение размера пор, сопровождающееся ростом размера соединяющих их каналов и ускорением ионного переноса. Однако с ростом концентрации добавки пора перестает расти, и возникают новые участки, лимитирующие протонную проводимость, приводя к ее снижению. Зависимость проводимости от концентрации добавки проходит через максимум при 3-5 мас.%. С другой стороны, важное значение имеет и природа поверхности внедренных наночастиц: изменяя ее можно целенаправленно менять влагосодержание, концентрацию носителей, транспортные и сорбционно-обменные свойства мембран [3].

С целью повышения проводимости мембран наиболее целесообразно модифицировать их гидрофильными добавками, например, гидратированными оксидами поливалентных элементов. Дополнительного увеличения проводимости можно добиться модификацией допантами, содержащими протондонорные группы, в частности, кислым фосфатом циркония, гетерополикислотами и их кислыми солями. Наибольший эффект от модификации наблюдается в условиях низкой относительной влажности. Проводимость гибридных мембран более чем на порядок превышает проводимость исходной мембраны и достигает значения $\sigma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при RH=32% и $t=25^\circ\text{C}$). Наряду с увеличением подвижности катионов наблюдается снижение скорости переноса анионов и спиртов через гибридные мембраны, что свидетельствует об увеличении

селективности мембран. В ряде случаев при введении небольшой концентрации добавки улучшаются механические свойства (на 5-10% повышается модуль Юнга и предел вынужденной эластичности) [4]. Подобные гибридные материалы являются перспективными электролитами для низко-температурных топливных элементов, имея ряд преимуществ относительно используемой сегодня мембраны Nafion и ее аналогов.

За счёт изменения ионно-молекулярного состава мембраны путем ее модификации добавками различной природы можно варьировать условия сорбции мембраной различных ионов, отличающихся как размером, так и знаком. Поэтому перспективным является использование подобных гибридных мембран в качестве электродноактивного материала в мультисенсорных системах на основе ПД-сенсоров (сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана - разность потенциалов на границе ионообменная мембрана / анализируемый раствор). За счет подбора пары гибридных мембран, достигнута высокая точность совместного определения органических ионов лидокаина и новокаина в смешанных растворах [5].

Таким образом, вопросы разработки перфторированных мембран, их модификации, исследования и развития основанных на них мембранных технологий являются перспективными и развивающимися направлениями современной науки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 14-29-04054.

Список литературы

1. Ярославцев А.Б. // Высокомолекулярные соединения. Т. 55. № 11. С. 1367–1392.
2. Novikova S.A., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Commun. 2010. V.20. P.156-157.
3. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // Solid state ionics. 2013. V. 251. P. 23-27.
4. Safronova E.Yu., Bobreshova O.V., Garcia-Vasques W., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 54-55.
5. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Янкина К.Ю., Ярославцев А.Б. // Журн. аналитической химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 543-549.

СИНТЕЗ 1-ГИДРОКСИ-2-(ПЕРФТОРАРИЛ)ИМИДАЗОЛОВ

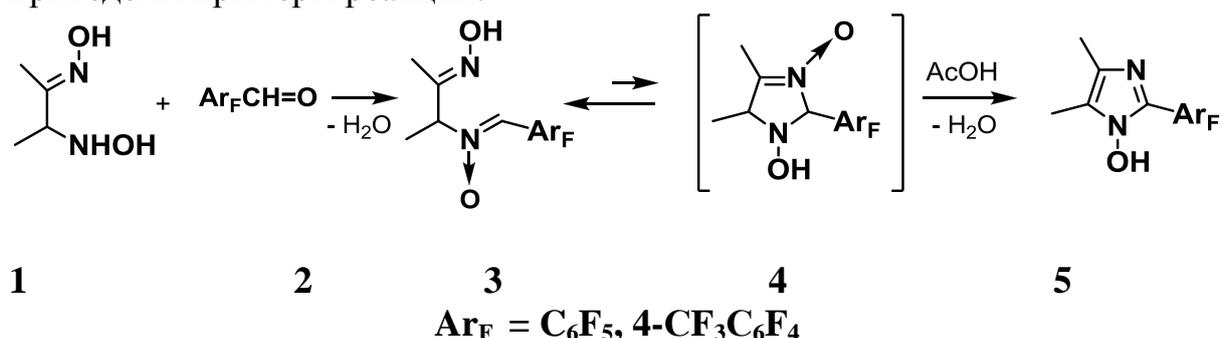
Б. А. Селиванов, В.А. Савельев, А.Я. Тихонов, А.С. Виноградов, В.Е. Платонов

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова
СО РАН, РФ,

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.

e-mail: vas@nioch.nsc.ru

Производные имидазола являются одним из важных классов гетероциклических соединений, обладающих широким спектром биологической активности. Наличие гидроксигруппы в положении 1 имидазольного цикла существенно расширяет возможности синтетической модификации молекулы и синтеза биологически активных соединений. Ранее было показано, что взаимодействие алифатических 1,2-гидроксиламинооксимов, имеющих гидроксиламиногруппу у вторичного атома углерода, с ароматическими и гетероароматическими альдегидами в уксусной кислоте приводит к соответствующим 1-гидрокси-2-арил(гетарил)-4,5-диалкилимидазолам с высокими выходами [1]. Учитывая возрастающий интерес к фторзамещенным органическим соединениям, в настоящей работе взаимодействием 3-гидроксиамино-2-бутанон оксима **1** с перфторарилальдегидами **2** получены α -перфторарилнитроны **3**, которые при нагревании в уксусной кислоте в условиях [1] претерпевают циклизацию и, видимо, через промежуточные 3-имидазолины **4** превращаются в 1-гидрокси-2-перфторарилимидазолы **5**. Ниже на схеме приведены примеры реакций.



Список литературы

1. Б.А.Селиванов, А.Я.Тихонов. Изв. АН. Сер. хим., 2013, № 5, стр. 1232 – 1237.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА И ИХ
ДАЛЬНЕЙШАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПУТЕМ
НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ФТОРА**

***Н.Ю. Селихова¹, А.Г. Макаров^{1,2}, А.Ю. Макаров^{1,2}, Ю.Г. Слижов¹,
А.В. Зибарев^{1,2}, В.С. Мальков¹, И.Ю. Багрянская²***

¹ Национальный исследовательский Томский государственный
университет, Россия,

г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

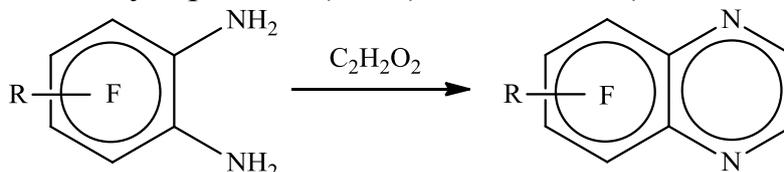
² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО
РАН, Россия,

г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090

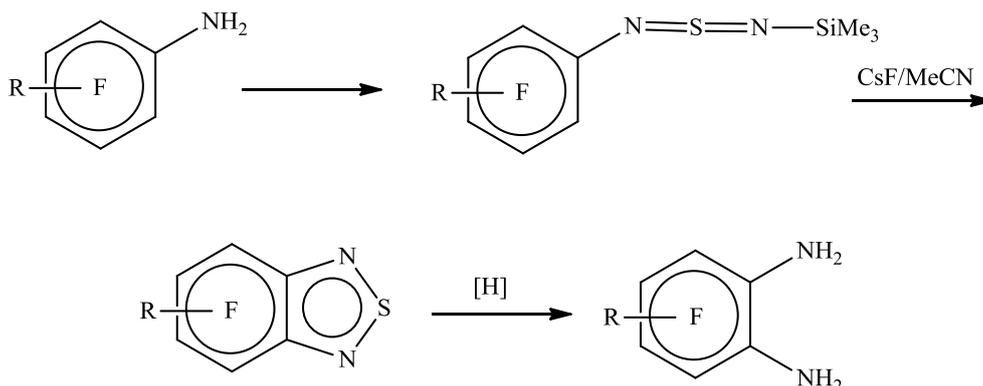
E-mail: selikhova.n@mail.ru

Хиноксалин и его производные – важный класс азотсодержащих гетероциклических соединений, нашедший применение в различных областях фундаментальной химии и ее биомедицинских и материаловедческих приложений. Хиноксалиновый гетероцикл присутствует во многих биологически активных и фармакологически важных природных и синтетических соединениях, в частности в антибактериальных и противовирусных препаратах [1], комплексообразующих агентах, люминофорах [2], красителях, органических полупроводниках [3] и других практически значимых веществах. Особого внимания заслуживают работы, посвященные исследованию применения хиноксалинов для лечения раковых заболеваний, анемии и туберкулеза [4].

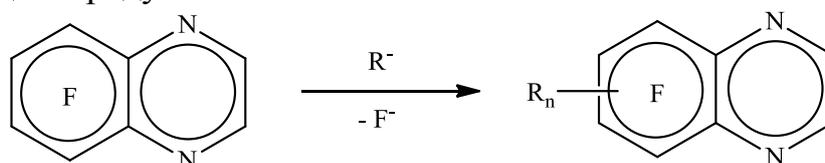
Нами синтезированы взаимодействием 1,2-диаминоаренов и водного глиоксаля (реакция Кернера-Хинсберга) новые полифторпроизводные хиноксалина с выходами аналитически чистых продуктов, варьирующимися от умеренных (35 %) до высоких (89 %) [5].



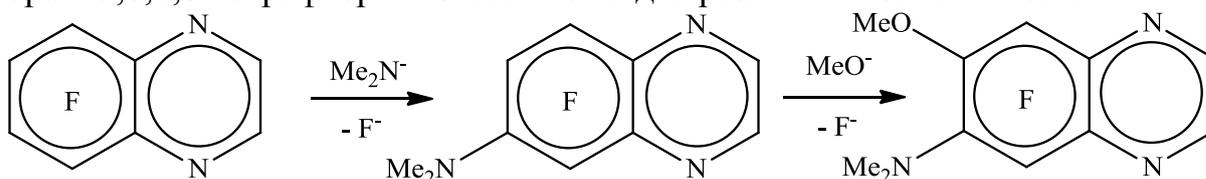
Исходные полифторированные 1,2-диаминоарены получены восстановлением соответствующих 2,1,3-аренотиадиазолов, синтезированных из полифторированных ариламинов по показанной ниже схеме:



Дальнейшую функционализацию полифторированных хиноксалинов осуществляли на примере 5,6,7,8-тетрафторхиноксалина путем нуклеофильного замещения фтора. В качестве нуклеофильных реагентов использовали метилат натрия и диметиламин. В зависимости от условий проведения реакций были получены продукты моно-, ди-, три- и тетра-замещения фтора, труднодоступные или не доступные другими методами. Поскольку тетра-замещенные производные уже не содержат фтора, то можно заключить, что созданная методология имеет общее значение, позволяя получать новые вещества не только во фторуглеродном, но и в углеводородном ряду.



Посредством постадийной реакции получен продукт дизаменции фтора в 5,6,7,8-тетрафторхиноксалине на два различных заместителя:



Синтезированные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹⁹F, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа (РСА), некоторые примеры приведены на рисунке:

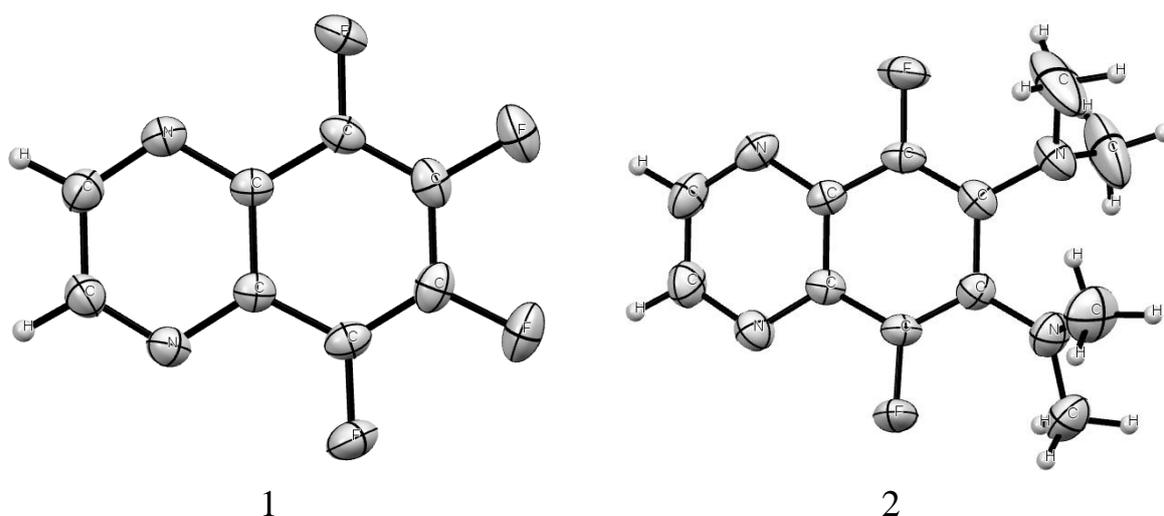


Рис. 1 Структура 5,6,7,8-тетрафторхиноксалина (1) и 6,7-бис(диметиламино)-5,8-дифторхиноксалина (2) по данным РСА.

Синтезированные производные представляют интерес не только для фундаментальной органической химии, но и для материаловедения функциональных молекулярных материалов. Низкофторированные и / или нефторированные производные могут найти применение в биомедицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ в рамках проекта совместных лабораторий между национальными исследовательскими университетами и Сибирским отделением Российской академии наук.

Список литературы

1. А.с. 1037644 SU, МПК7 С07D241/44. Ди-N-окись 6-(7)-фтор-2-оксиметил-3-карбоксамидохиноксалина, обладающая антибактериальной активностью / А.С.Елина, И.С. Мусатова и др. (СССР). - №3345930/04; Заявлено 15.10.81; Опубл. 30.10.93, Бюл. №12. – 6 с.
2. Трашыхова Т.В., Чарушин В.Н. Стирилбензазины и их фторсодержащие производные: синтез и люминесцентные свойства // Достижения в химии и химической технологии: Материалы научной конференции. – Екатеринбург, 2011. – с.118.
3. Tsami A., Bunnagel T.W., Farrel T., Scharber M., Choulis S.A., Brabec C.J., Scherf U. Alternating quinoxaline/oligothiophene copolymers—synthesis and unexpected absorption properties // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – Т. 17, – С.1353-1355.
4. Пат. 2209067 РФ, МКК7 А61К31/498, А61К45/00, А61Р31/06. Комбинированные противотуберкулезные лекарственные средства, представляющие собой композицию производных хиноксалин-1,4- диоксида с известными противотуберкулезными препаратами / Р.Г. Глушков, М.И. Перельман, Г.Б. Соколова, и др. (РФ). - № 2001135416/14; Заявлено 28.12.01; Опубл. 27.07.03. – 20с.
5. Makarov A.G., Selikhova N.Yu., Makarov A.Yu., et. al. New fluorinated 1,2-diaminoarenes, quinoxalines, 2,1,3-arenothia(selena)diazoles and related compounds // Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – V. 165. – P. 123-133.

СИНТЕЗ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ПО БЕНЗОЛЬНОМУ КОЛЬЦУ 2- ХЛОРХИНОЛИНОВ

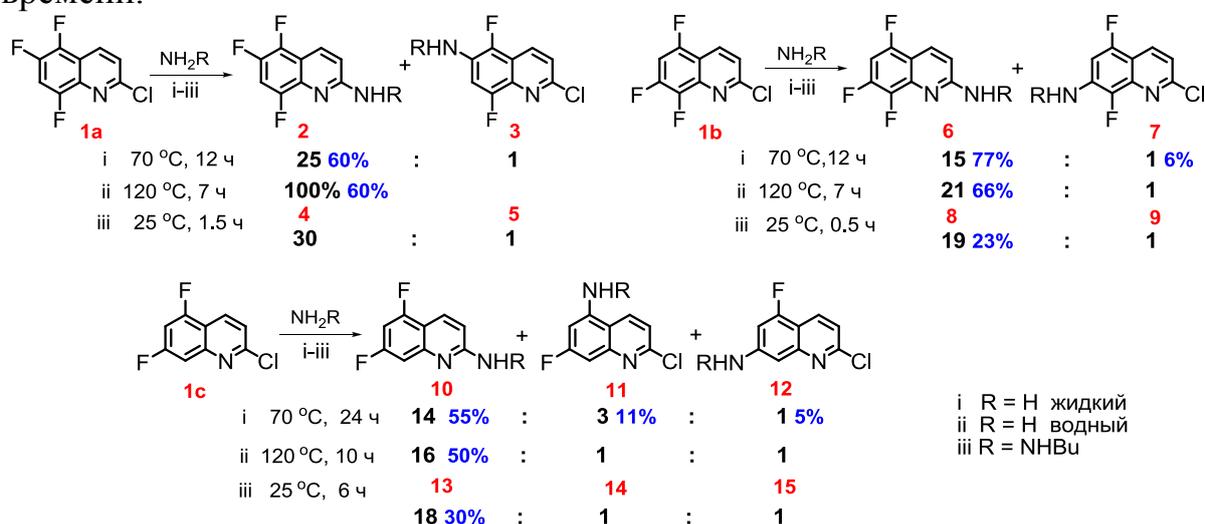
А. Д. Сколяпова, Г. А. Селиванова, В. Д. Штейнгарц

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

Соединения, содержащие фторированный по бензольному кольцу хинолиновый остов, обладают биологической активностью и представляют интерес как потенциальные действующие вещества лекарств [1]. Способность хинолинов образовывать хелатные комплексы с металлами по азоту пиридинового кольца и по гетероатому (O, N) заместителя во 2- и 8-положениях перспективна для создания флуоресцентных индикаторов для определения катионов металлов в живом организме [2]. На примере алюминиевых комплексов фторированных по бензольному кольцу производных 8-гидроксихинолина показано, что введение атомов фтора значительно изменяет фотофизические свойства комплексов рассматриваемого типа [3]. Присутствие нескольких атомов фтора в бензольном фрагменте хинолинового остова, помимо его возможного специфического влияния на биоактивность, делает существенно более легкой и потенциально более разнообразной функционализацию таких соединений путем нуклеофильного замещения с получением соединений способные к хелатообразованию, в том числе и 2- и 8-аминозамещенных фторированных хинолинов. Исследование последних в свою очередь позволит выявить влияния количества и расположения атомов фтора на способность к комплексообразованию и изменению свойств таких комплексов. Наличие же аминогруппы во фторированном хинолиновом остове открывает доступ к его модификации реакциями гетероциклизации, электрофильного замещения, азосочетания, а также оставляет возможность введения имеющегося модифицированного хинолинового фрагмента в структуру более сложных молекул. Поэтому изучение взаимодействия полифторированных по бензольному фрагменту 2-хлорхинолинов с азотцентрированными нуклеофилами является актуальной задачей, так как можно ожидать замещения атома галогена как в бензольном, так и пиридиновом фрагментах.

Синтезированные по литературным методикам [4, 5] полифторированные по бензольному кольцу 2-хлорхинолины **1a-g** вводились в реакции с жидким и водным аммиаком, бутиламином. При взаимодействии 5,6,8-трифтор- **1a**, 5,7,8-трифтор- **1b** и 5,7-дифтор- **1c** 2-хлорхинолинов с аммиаком (жидким и водным) и бутиламином образуются преимущественно продукты замещения атома хлора **2, 4, 6, 8**,

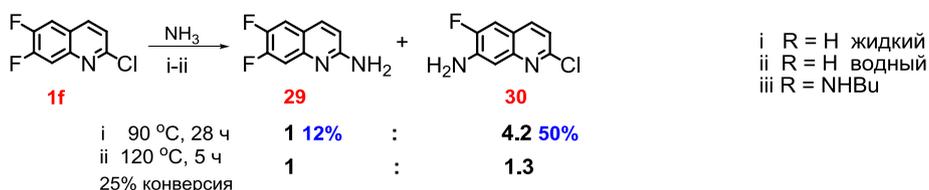
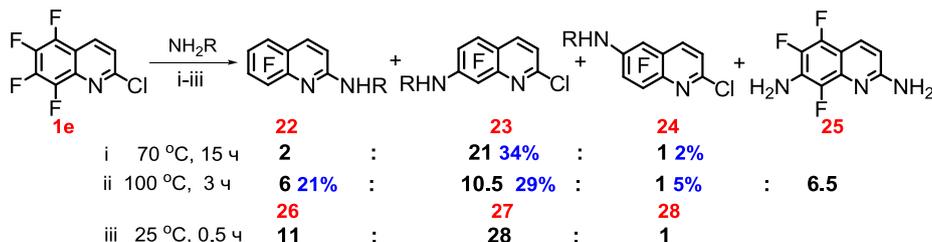
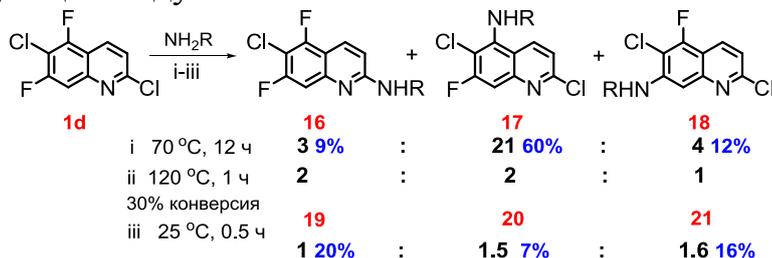
10, 13 (соотношение продуктов приведено на основании данных ЯМР ^{19}F спектроскопии). В случае трифторхинолинов **1a,b** продукты замещения атомов фтора образуются в следовых количествах. Наблюдаемая ориентация аминодегалогенирования соединений **1a,b** согласуется с литературными данными о замещении в перфторированном аналоге атома фтора в положении 2 хинолинового остова при действии нуклеофила [6], а направление аминодегалогенирования в бензольном фрагменте объясняется, вероятно, взаимно дезактивирующим влиянием атомов фтора в 5-ом и 8-ом положениях. В тоже время атом хлора легче замещается в соединениях **1a,b**, чем в дифторхинолине **1c**, в котором оба атома фтора находятся в активированных к нуклеофильному замещению положениях бензольного кольца, но для полного превращения последнего требуется больше времени.



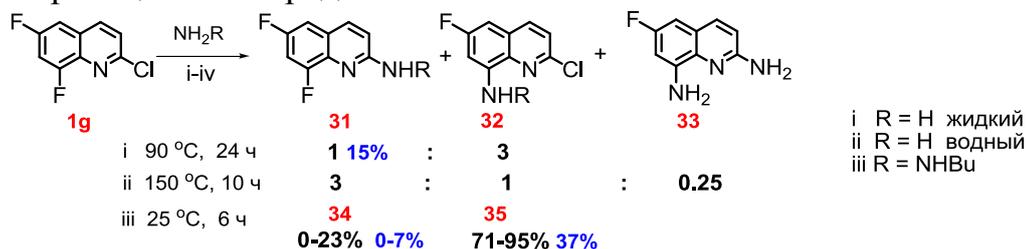
При взаимодействии 5,7-дифтор-2,6-дихлорхинолина **1d** с аммиаком и бутиламином образуются в основном продукты аминодегалогенирования **17, 20, 21**. Эти результаты отличаются от наблюдаемых при аммонолизе хинолина **1c**, содержащего атомы фтора в тех же положениях остова и могут быть объяснены индукционным эффектом атома хлора из положения 6, активирующим атомы фтора в 5-ом и 7-ом положении бензольного кольца в соединении **1d** к нуклеофильному замещению.

Тетрафторхинолин **1e** самый активный субстрат из изучаемых соединений, его аминодегалогенирование осуществляется при более низкой температуре и меньшей выдержке. Суммарные электронные эффекты четырех атомов фтора преобладают над влиянием азота гетероцикла и приводят преимущественно к продуктам замещения атома фтора, а суммарное влияние хинолинового остова и стоящих рядом атомов фтора приводит к 7-аминохинолинам (**23, 27**). Дифторхинолин **1f** реагирует с аммиаком аналогично хинолину **1e**, образуя преимущественно продукт аминодегалогенирования – 7-амино-6-фтор-2-хлорхинолин (**30**), но доля продукта аминодехлорирования выше, чем в случае хинолина **1e**,

поскольку в отсутствии атомов фтора в положениях 5 и 8 исчезает их активирующие индуктивное влияние на положения 6 и 7.



Реакции хинолина **1g** с жидким аммиаком и бутиламином приводят к продуктам замещения в основном по положению 8 (**32**, **35**). Образование этих продуктов трудно объяснить с позиций электронного строения молекулы **1g**, поскольку атомы фтора находятся в неактивных положениях хинолинового остова и взаимное расположение их друг к другу также неблагоприятно, а наиболее активным к нуклеофильному воздействию является положение 2. И действительно, при взаимодействии **1g** с водным аммиаком основным продуктом является 2-аминохинолин **31**. Смена направления превращения хинолина **1g** объясняется, по-видимому, влиянием реакционной среды.



Таким образом, направление аминодегалогенирования **1a–g** зависит в первую очередь от взаимного расположения атомов галогенов в хинолиновом остове, а затем уже от их количества. Отметим, что количество и расположение атомов фтора в бензольном кольце влияют не только на ориентацию, но и на скорость аммонолиза. При этом хинолины **1a–c** образуют преимущественно продукты замещения галогена по пиридиновому, а **1d–f** – по бензольному фрагменту вне зависимости от природы нуклеофила. В случае хинолина **1g** замена жидкого на водный

аммиака приводит к смене направления реакции. Следует отметить, что в водном аммиаке для всех соединений **1a–g** возрастает доля продуктов замещения по положению 2, относительно жидкого аммиака.

Строение новых соединений (**37**) установлено на основании данных ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C , ИК, УФ-спектроскопии, DFS, PCA и элементного анализа.

Перспективные в качестве комплексонов 2-амино-5,7-дифтор-(**10**), 2-амино-6,8-дифтор-(**31**), 2-амино-5,7,8-трифтор-(**6**), 2-амино-5,6,8-трифтор-(**2**), 8-амино-6-фтор-2-хлорхинолины (**32**) получены с выходами 45-70%.

С целью интерпретации экспериментально наблюдаемых закономерностей нуклеофильного замещения атомов галогенов аминогруппой во фторированных 2-хлорхинолинах проведены квантовохимические расчеты методом функционала плотности (DFT). Расчеты проведены с помощью программного пакета GAMESS [7], использованы функционалы B3LYP, CAM-B3LYP и стандартный базисный набор 6-31+G*. Выбранный метод расчета показал высокую чувствительность и специфичность, подтверждая полученные в эксперименте данные. На основании расчетов предложен возможный механизм реакции, как одностадийный процесс, проходящий через σ -комплексоподобное переходное состояние. Оба функционала продемонстрировали пригодность к расчету реакций полифторированных хинолинов с аммиаком.

Благодарим сотрудников ЦКП, группы квантовой химии и автоклавного отделения НИОХ СО РАН за содействие в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РАН (проект 14-03-00108).

Список литературы

1. A.Marella, O.P. Tanwar, R. Saha, M.M. Alam, *Saudi Pharm. J.* 2013, 21(1), 1–12.
2. E.V. Nosova, T.V. Stupina, G.N. Lipunova, N.V. Charushin, *J. Fluor. Chem.* 2013, 150, 36–38.
3. S. Dong, W. Wang, S. Yina, C. Li, J. Lu, *Synth. Met.* 2009, 159, 385–390.
4. S.S. Laev, L.Y. Gurskaya, G.A. Selivanova et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2, 306–307 (и ссылки в этой статье).
5. L.Y. Safina, G.A. Selivanova, K.Y. Koltunov, V.D. Shteingarts, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50(37), 5245–5247.
6. M. A. Fox, G. Pattison, G. Sandford, A.S. Batsanov, *J. Fluor. Chem.* 2013, 155, 62–71.
7. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert et al., *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347–1363.

**ТЕХНОЛОГИЯ ВСКРЫТИЯ КОНЦЕНТРАТА
АКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНА ГИДРОДИФТОРИДОМ
АММОНИЯ**

А.А. Смороков

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: wolfraum@yandex.ru

В природе цирконий наиболее распространён в виде следующих минералов – баделлеит (ZrO_2) и циркон ($ZrSiO_4$).

Существующие методы получения диоксида циркония основаны на переработке баделлеита. Переработка циркона затрудняется его химической инертностью, для преодоления которой необходимо проводить предварительную активацию концентрата или же его спекание при высоких температурах.

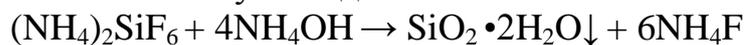
На первой стадии переработки производится термическая активация концентрата циркона холодной плазмой, что позволяет более полно проводить вскрытие циркона фторирующими реагентами.

В качестве такого реагента предлагается использовать расплав гидрофторида аммония при $210^\circ C$. В результате реакции получают фтораммонийные комплексы циркония и кремния согласно следующей реакции:

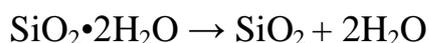


В ходе реакции также образуются газообразные продукты – аммиак и вода, улавливание которых с последующей абсорбцией позволит получать раствор аммиака, который можно использовать на стадии аммиачного осаждения циркония или кремния.

Полученные твёрдые фтораммонийные соединения циркония и кремния подвергаются сублимационному разделению при $320^\circ C$, в результате которого гексафторосиликат аммония выводится из системы с последующей десублимацией. Полученный десублимат растворяется в воде и подвергается аммиачному осаждению:



Осадок диоксида кремния направляется на дегидратацию в прокалочную печь.

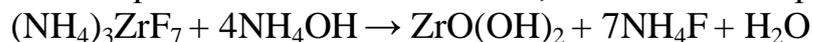


В данной технологической линии диоксид кремния является конечным продуктом.

Твёрдый остаток сублимации гексафторосиликата кремния, состоящий в основном из гептафтороцирконата аммония, может быть

подвергнут сублимационной очистке для удаления менее летучих примесей.

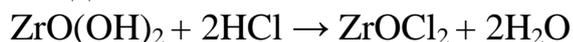
Следующим этапом переработки циркона является аммиачное осаждение диоксида циркония аммиачной водой, описываемого реакцией:



Получаемый раствор, аналогично фтораммонийному раствору, получаемому после аммиачного осаждения кремния, упаривается с получением сухого фторида аммония, который направляется на вскрытие новой партии активированного концентрата циркона.

Основной продукт аммиачного осаждения, в зависимости от дальнейшего применения, направляется на прокалку с получением сухого диоксида циркония, который применяется в производстве огнеупорной керамики.

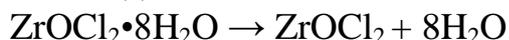
Для получения диоксида циркония, обладающего микроволокнистой структурой, необходимо проведения растворения в соляной кислоте продукта аммиачного осаждения.



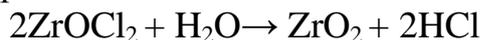
В ходе реакции образуется оксихлорид циркония, который высаливается в виде октогидрата из раствора соляной кислотой. В случае добавления концентрированной (36% HCl) соляной кислоты в насыщенный раствор происходит локальное высаливание кристаллов субмикронных размеров, которые в дальнейшем не поддаются фильтрации и сушке. В процессе сушки таких кристаллов неизбежно их оплавление и потеря монокристаллической структуры.

По мере снижения концентрации кислоты в пределах от 36% HCl до 25% HCl скорость высаливания замедлялась, кислота равномерно распределяется по раствору, благодаря чему происходит равномерное высаливание кристаллов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ по всему объёму.

В ходе прокалики полученных кристаллов при 200° С происходит отщепление кристаллической воды



Прокалка полученного оксихлорида циркония при 500° С в присутствии влаги воздуха приводит к образованию микроволокон диоксида циркония размером до 5 мкм.



При переработке цирконового концентрата фторидом аммония конечным продуктом является диоксид циркония. В зависимости от условий переработки возможно получение ZrO_2 различной структуры.

Полная схема переработки цирконового концентрата представлена на рисунке 1.

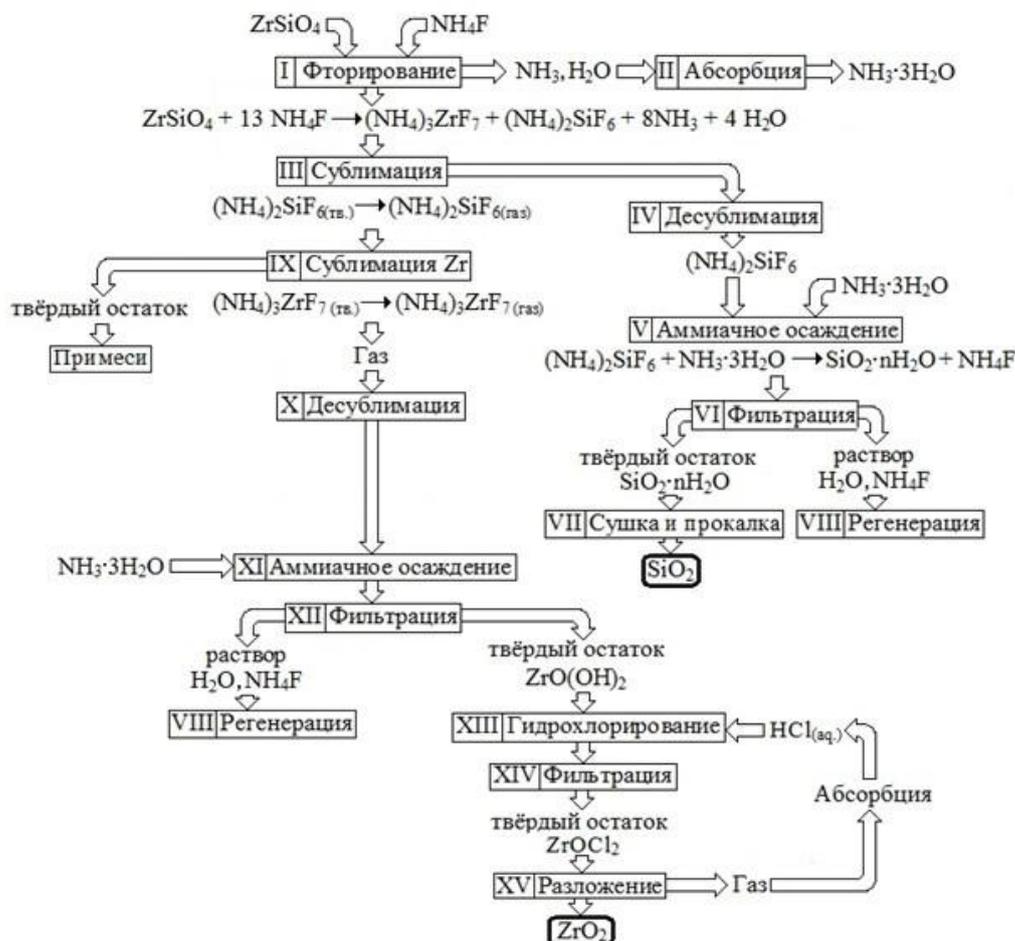


Рис. 1. Схема переработки цирконового концентрата

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА $KBrF_4$ ФТОРИРОВАНИЕМ БРОМИДА КАЛИЯ

В.И. Соболев, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов, С.И. Ивлев, И.И. Жерин

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр.

Ленина, 30

E-mail: vsobolev@tpu.ru

Одной из проблем определения благородных металлов в твердых природных и технологических материалах является пробоподготовка, эффективность которой определяется полнотой и скоростью перевода золота и платиновых металлов в раствор, расплав или иное гомогенизированное состояние. При этом основным, и самым трудоемким этапом является разложение пустой породы с одновременным окислением благородных металлов. Для решения этой задачи в последнее время обращается внимание на окислительное фторирование.

В качестве фторирующего агента наиболее широкое применение получил чистый фтор, однако не во всех случаях возможно его практическое применение. Для проведения окислительного фторирования (не только получение фтористых соединений элементов, но и их окисление в процессе фторирования) применяют либо фториды металлов в высшей степени окисления, либо фториды благородных газов, или галоидные соединения фтора [1,2].

Галогенфториды не уступают по своим окислительным свойствам фтору, а в некоторых случаях и превосходят его. При этом процессы можно осуществлять при умеренных температурах и пониженных давлениях. Среди галоидных соединений широко известны ClF, ClF₃, BrF₃, BrF₅, IF₅ и IF₇. Из этого ряда галогенфторидов особо выделяются BrF₃ и IF₅. Поскольку в среде пентафторида йода большинство металлов образуют оксифториды, а в трифториде брома в основном образуются фториды высшей степени окисления, то для фторирования благородных металлов более удобным будет использование BrF₃[3,4].

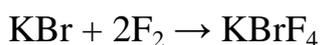
Благодаря своей высокой окислительной способности трифторид брома способен количественно окислять всю сумму благородных металлов. При этом можно выделить две группы по относительной кинетической склонности к окислению трифторидом брома.

- Быстрорастворяющиеся металлы – Ag, Au, Ru, Ir, Os.
- Медленно растворяющиеся металлы – Pt, Pd, Rh.

Несмотря на это, широкое применение трифторида брома пока затруднено по причине высокой химической и коррозионной активности этого реагента и сложности обеспечения техники безопасности при обращении с BrF₃ [2].

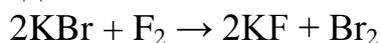
В качестве альтернативы, для аналитических целей, предложено использование комплексного соединения трифторида брома с фторидом калия – тетрафторобромата калия KBrF₄, который при комнатной температуре является порошком и обладает намного меньшей химической и коррозионной активностью, и поэтому он более удобен для работы и хранения, и намного безопаснее в обращении, чем жидкий трифторид брома.

Основная реакция синтеза тетрафторобромата калия выглядит следующим образом:

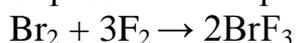


Эта реакция является суммарной реакцией трех следующих стадий:

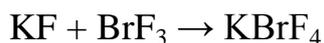
Фторирование бромида калия:



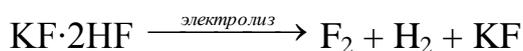
Фторирование брома с образованием трифторида брома [4]:



Образование комплекса тетрафторобромата калия:



Необходимый для реакции фтор получают разложением бифторида калия электролитическим способом:



Разработка экспериментальной установки, а именно, горизонтального аппарата шнекового типа, основывалась на ряде предварительных экспериментов, которые проводились в различных лабораторных аппаратах при различных условиях синтеза. Температурный интервал для исследования кинетики был выбран на основании данных дериватографического анализа.

В конечном итоге была создана экспериментальная установка следующей конструкции, представленной на рисунке 2.

Подача бромида калия в реактор осуществлялась через загрузочный бункер 1 с помощью шнекового питателя 4, подача фтора осуществлялась через патрубок 3. Полученный тетрафторобромат калия попадал в контейнер 5. Эксперименты проводились в диапазоне температур от 80 до 110 °С.

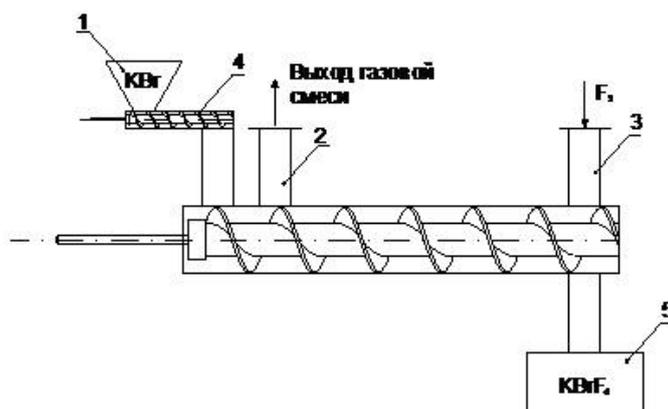


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

1 – загрузочный бункер, 2 – патрубок для выхода газовой смеси, 3 – патрубок для подачи фтора, 4 – шнековый питатель, 5 – контейнер для сбора тетрафторобромата калия.

В результате серии экспериментов было установлено, что в данном аппарате возможно с высоким выходом синтезировать тетрафторобромат калия. Наиболее оптимальными параметрами синтеза тетрафторобромата калия в данном аппарате являются: температура синтеза $t = 80$ °С, расход фтора $G(\text{F}_2) = 42,25$ г/ч, расход бромида калия $G(\text{KBr}) = 12$ г/ч.

На рисунке 3 показана зависимость степени реагирования от продолжительности процесса при различных температурах

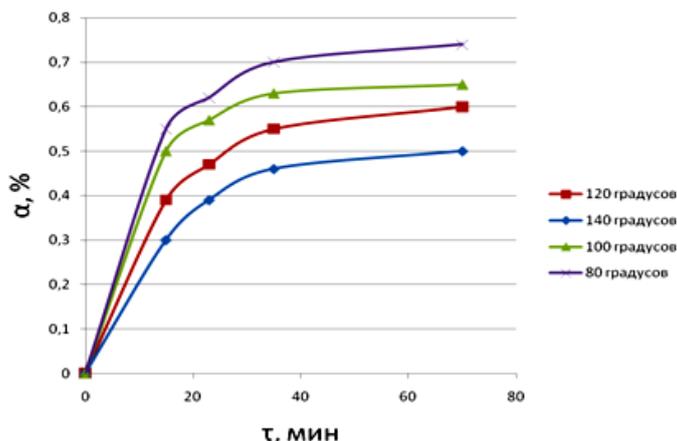


Рис. 3. Зависимость степени реагирования от продолжительности процесса при различных температурах.

В результате проведенных исследований авторами было сделано следующее:

1. Проведены эксперименты по синтезу тетрафторобромата калия в различных типах экспериментальных установок, в ходе которых было установлено, что наиболее подходящим реактором для синтеза тетрафторобромата калия является шнековый реактор.

2. Разработана и сконструирована пилотная установка в виде горизонтального аппарата шнекового типа.

3. Проведены эксперименты по синтезу тетрафторобромата калия в горизонтальном аппарате шнекового типа, в результате которых были установлены оптимальные параметры синтеза.

Список литературы

1. Ivlev S., Sobolev V., Markus H. et al. Synthesis and Characterization of Barium Tetrafluoridobromate(III) $Ba(BrF_4)_2$ // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – № 36. – P. 6261–6267.
2. Соболев В. И. , Оствальд Р. В. , Ивлев С. И. , Шагалов В. В. , Жерин И. И. Синтез бария фторобромата (III) с применением жидкого трифторида брома и исследование его основных физико-химических свойств // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 11. – С. 24 – 27.
3. Ivlev S.I. , Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate $CsBr_2F_7$ and the Monobromate $CsBrF_4$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2013. – Vol. 639. – Issue 15. – P. 2846-2850/
4. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Квантово-химическое обоснование формы аниона BrF_4^- в составе тетрафторобромата калия // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 610–614/

ПОЛИМЕРНАЯ ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОПТИКА НА ОСНОВЕ НОВЫХ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ АКРИЛАТОВ

*В.И. Соколов**, *А.С. Ахманов**, *И.М. Ашарчук**, *В.М. Бузник***,

*С.М. Игумнов****, *А.А. Тютюнов****, *К.В. Хайдуков**, *В.Я. Панченко**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, Россия

**Национальный исследовательский Томский государственный университет, ФГУП «Всероссийский научно исследовательский Институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, Россия

***Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия

E-mail: visokol@rambler.ru

Галогенированные полимерные материалы обладают высокой оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра и поэтому перспективны для создания различных интегрально-оптических устройств. Нами синтезированы новые α - фторакриловые мономеры, имеющие степень галогенирования более 90%. Коэффициент поглощения мономеров в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн вблизи 1.55 мкм составляет 0.1 дБ/см. Мономеры обладают высокой активностью в процессе радикальной фотополимеризации и могут применяться для изготовления волноводов и других интегрально – оптических устройств методами УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования.

Ключевые слова: *галогенсодержащие акрилаты, оптические волноводы, полимерная интегральная оптика.*

Галогенированные (фтор- и хлорсодержащие) полимерные материалы находят все более широкое применение в интегральной оптике благодаря своим высоким функциональным возможностям и технологичности. В отличие от углеводородных полимеров, они обладают более низким поглощением во всех трех телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм [1, 2]. Это обусловлено тем, что положения обертонов валентных колебаний С–F связей сдвинуты в сторону больших длин волн по сравнению с положениями обертонов С–H связей, ответственных за поглощение в вышеуказанных областях спектра. Кроме того, замена атомов водорода в молекуле полимера на атомы фтора приводит к понижению показателя преломления, а замена на атомы хлора – к его увеличению. Это позволяет путем сополимеризации фтор- и хлорсодержащих мономеров варьировать показатель преломления полимерного материала широких пределах, что важно для формирования волноводов с заданной числовой апертурой. Наконец, фторсодержащие

полимеры имеют более высокую термостабильность и менее склонны к пожелтению, т.к. энергия С–F связи больше, чем энергия связи С–Н. Галогенированные акрилаты используются для изготовления оптических волноводов, разветвителей и направленных ответвителей, брэгговских фильтров, мультиплексоров – демультиплексоров и т.д. [3 - 5]. Одним из новых направлений, где они могут найти применение, является создание высокоскоростной оптической шины передачи данных для микропроцессорных вычислительных систем (супер – ЭВМ) [6, 7]. В таких системах обмен данными между процессорами, расположенными на печатной плате, осуществляется посредством световых импульсов, распространяющихся по полимерным волноводам, интегрированным в плату. Важной задачей является создание полимерных материалов с минимальным коэффициентом затухания в телекоммуникационных областях спектра, что требует повышения степени их галогенирования. С этой целью ранее нами были получены акрилаты вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}$, где R – фтор- (хлор)содержащий радикал [8], степень галогенирования которых достигает 75%. Следующим шагом в получении материалов с низким коэффициентом поглощения является переход к α - фторакрилатам высоко фторированных (хлорированных) спиртов. В настоящей работе сообщается о синтезе новых способных к радикальной полимеризации α - фторакриловых мономеров вида



где R = CF_3 , CF_2Cl , CF_2-CF_3 , $(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$, $(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$, имеющих степень галогенирования от 83.3 до 90.9%. Мономеры (1) были получены реакцией хлорангидрида с алкоголями третичных спиртов с последующим дехлорированием образующихся сложных эфиров. Они представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью, хорошо растворимые друг в друге. Коэффициент поглощения мономеров равен 0.01 дБ/см в «датакоммуникационной» области длин волн вблизи 0.85 мкм и 0.1 дБ/см в телекоммуникационном С – диапазоне вблизи 1.55 мкм, см. Рис. 1.

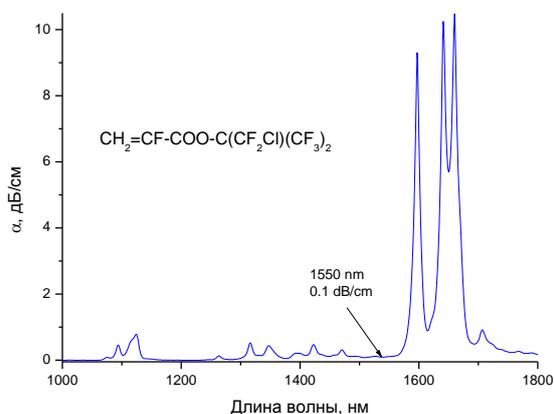


Рис. 1. Спектр поглощения α -фторакрилового мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{Cl}$ вблизи 1.55 мкм.

Синтезированные α -фторакриловые мономеры обладают высокой активностью в процессе радикальной УФ фотополимеризации и могут применяться для изготовления волноводов и других интегрально – оптических устройств методами УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования [7]. На Рис. 2 представлена фотография волноводного направленного ответвителя, являющегося частью интерферометра Маха – Цендера, изготовленного на стандартной печатной плате FR4 методом УФ фотолитографии. Ширина волноводов равна 10 мкм, расстояние между ними 8 мкм.

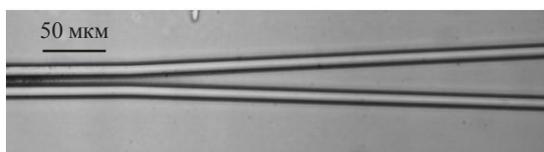


Рис. 2. Фотография волноводного направленного ответвителя, изготовленного на печатной плате методом УФ фотолитографии. Вид сверху.

На Рис. 3 приведена фотография полимерной оптической шины на основе массивов волноводов, расположенных в двух уровнях многослойной печатной платы. Ширина и высота волноводов составляют 40 и 30 мкм соответственно, расстояние между ними равно 120 мкм. Проведенные исследования показали, что созданный макетный образец оптической шины может быть использован для передачи последовательностей информационных световых импульсов в 1.55 мкм телекоммуникационном С – диапазоне со скоростями более 3 Гбит/с.

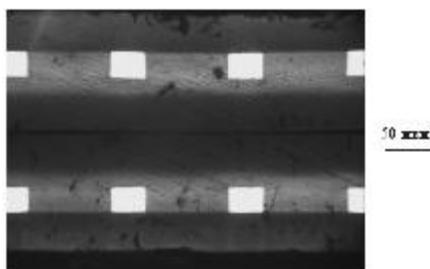


Рис. 3. Фотография массива полимерных волноводов, расположенных в двух уровнях многослойной печатной платы. Вид с торца.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-19-01659 (в части синтеза α -фторакриловых мономеров) и гранта РФФИ № 13-07-12093 (в части создания полимерной оптической шины для микропроцессорных вычислительных систем на печатных платах).

Список литературы

1. Zhou M. // Opt. Eng. - 2002. - V. 41. - No. 7 - P. 1631-1643.
2. Groh W. // Makromol. Chem. - 1988 - V. 189. - P. 2861 – 2874.
3. Eldada L. Optical Engineering, 40, 1165 (2001).
4. Erdogan T. J. of Lightwave Technology, 15, 1277 (1997).

- Игумнов С.М., Соколов В.И., Меньшиков В.К., Мельник О.А., Бойко В.Э., Дьяченко В.И., Никитин Л.Н., Хайдуков Е.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. // Доклады Академии наук. Химия. - 2012. - Т. 446. - № 3. - С. 288 – 293.
- www.ibm.com.
- Соколов В.И., Ахманов А.С., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я. // Вестник РФФИ. - 2014. - № 3. - С. 78 - 87.
- Бойко В.Э., Молчанова С.И., Синько А.В., Соколов В.И., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Игумнов С.М. // Фторные заметки. - 2014. - № 6 (97), - С. 5-6.

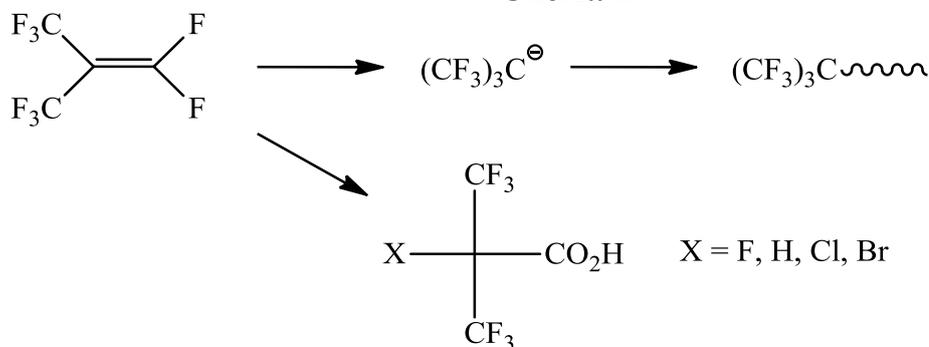
НОВАЯ ЖИЗНЬ ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНА

А.А. Тютюнов^{ab}, А.В. Синько^{ab}, Н.Д. Каграманов^a,
С.Р. Стерлин^a, С.М. Игумнов^{ab}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28
^bЗАО НПО «Пум-Инвест», 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28
e-mail: sinkoav@gmail.com

В 50- 70 годах прошлого века перфторизобутилен получали в значительных количествах в качестве побочного продукта промышленного процесса получения тетрафторэтилена пиролизом хладона 22. Доступность перфторизобутилена стимулировала исследование его химических свойств. В частности было показано, что перфторизобутилен при взаимодействии с F- ионом образует перфтор-*трет*-бутильный анион, при действии на который различных электрофильных реагентов получают соединения, содержащие перфтор-*трет*-бутильную группу. Таким образом перфторизобутилен служил источником перфтор-*трет*-бутильного аниона для введения перфтор-*трет*-бутильной группы в различные классы органических соединений, а также для получения замещенных производных гексафторизомасляной кислоты.

Схема 1



Ввиду того, что перфторизобутилен высокотоксичен и имеет низкую температуру кипения (6-7°C), работа с ним требовала применения специализированного оборудования и повышенных мер безопасности.

Кроме того, ввиду изменения технологического процесса промышленного производства тетрафторэтилена, направленного на исключение образование высокотоксичных веществ, перфторизобутилен перестал быть доступным, и таким образом работы по введению перфтор-*трет*-бутильной группы прекратились.

Целью нашей работы являлось разработка способа введения перфтор-*трет*-бутильной группы, а также синтеза производных гексафторизомасляной кислоты минуя перфторизобутилен.

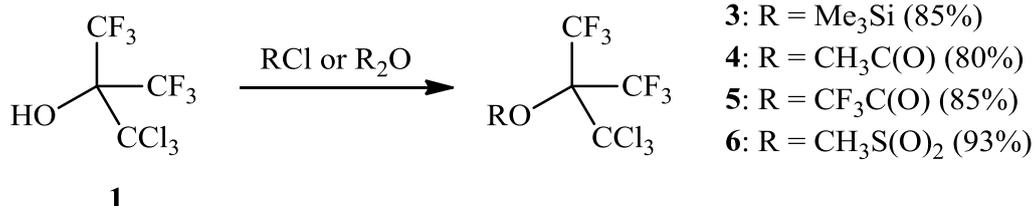
Для выполнения поставленной задачи нами был выбран 1,1-дихлорзамещенный аналог перфторизобутилена.

Разработанный ранее метод синтеза 1,1,1-трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропан-2-ола (**1**) [2] позволяет получать его из гексафторацетона и трихлорацетата натрия с препаративным выходом 50% в килограммовых количествах и делает **1** доступным полупродуктом для синтеза различных фторорганических соединений. Например, продемонстрирована возможность дехлоргидроксилирования **1** действием PCl_5 до дихлоргексафторизобутилена (**2**) [1] но, поскольку этот метод синтеза, вследствие низкого выхода, не представляет практического интереса, нами были исследованы другие пути дехлоргидроксилирования **1** в **2**.

Известно, что вицинальные галогенгидрины дехлоргидроксилируют в олефины чаще всего цинком в среде спирта или уксусной кислоты. Однако при взаимодействии **1** с цинковой пылью в уксусной кислоте наблюдается восстановление трихлорметильной группы и образуется смесь соответствующих третичных спиртов, содержащих CHCl_2 , CH_2Cl и CH_3 группы.

Стандартным способом активирования гидроксильной группы в реакциях замещения и элиминирования является её превращение в какую-либо сложноэфирную группу, поскольку сложноэфирные группы являются более легко уходящими группами. С практической точки зрения наиболее удобно использовать ацетильные, трифторацетильные, метансульфонильные или силильные производные спирта **1**, методы синтеза которых были разработаны.

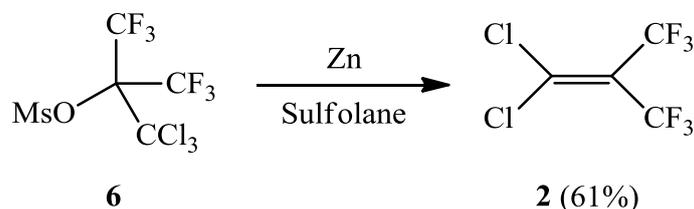
Схема 2



Предварительные опыты показали, что оптимальным растворителем для реакций соединений **3-6** с цинком с целью синтеза олефина **2** являлся сульфолан, а наилучшего результата удалось достигнуть в реакции **6** с

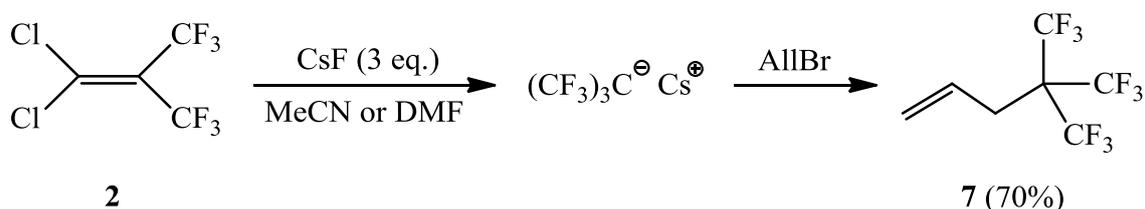
цинком. В этом случае препаративный выход дихлоргексафторизобутилена (**2**) составляет 61%.

Схема 3



Способность перфторолефинов в присутствии аниона фтора образовывать перфторалкильные анионы является важным свойством этих соединений, которое широко используется в синтезе. Поэтому мы исследовали реакции дихлоризобутилена **2** с фтористым цезием в различных растворителях. Оказалось, что в отличие от перфторизобутилена, **2** не реагирует с фтористым цезием в диглиме даже при нагревании. Однако в ацетонитриле или диметилформамиде **2** взаимодействует с тремя эквивалентами фтористого цезия с образованием перфтор-*трет*-бутильного аниона, который взаимодействует с аллилбромидом аналогично перфтор-*трет*-бутильному аниону, полученному из перфторизобутилена и фтористого цезия.

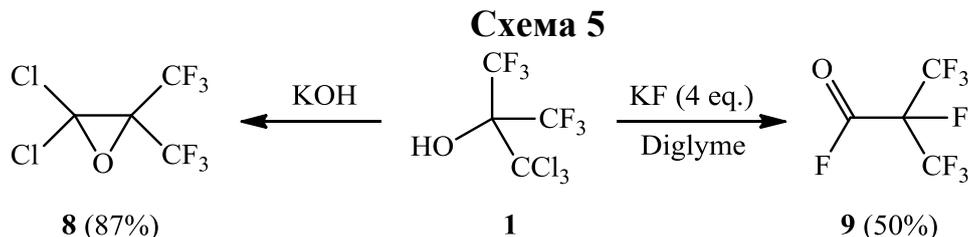
Схема 4



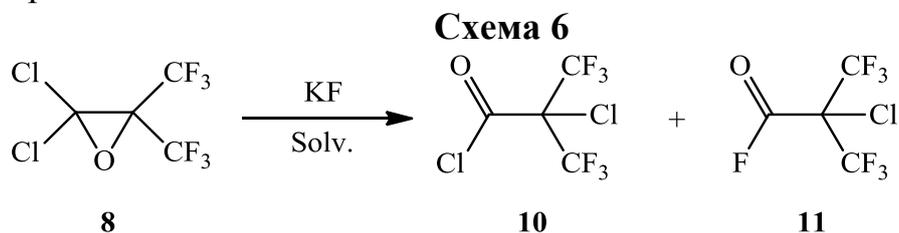
Образующийся из **2** и CsF в ацетонитриле или диметилформамиде перфтор-*трет*-бутильный анион стабилен, по меньшей мере, в течение суток и может использоваться в реакциях с электрофильными реагентами для синтеза соединений, содержащих перфтор-*трет*-бутильную группу.

Хорошо известно, что вицинальные галогенгидрины являются интермедиатами в реакциях эпоксицирования олефинов и деоксигенирования эпоксидов, и под действием оснований или восстановителей превращаются в эпоксиды или олефины. В соответствии с этим, как было показано ранее, трихлоргексафтор-*трет*-бутанол **1**, который имеет в своей структуре вицинальный хлоргидринный фрагмент, под действием водной щелочи превращается в окись **8**, хотя и с не высоким выходом (50%) [2]. Мы установили, что в случае проведения этой реакции в отсутствие воды удастся существенно повысить выход окиси дихлоргексафторизобутилена (**8**) и получать этот продукт с препаративным выходом 87%. В свою очередь оказалось, что в ходе реакции спирта **1** с фтористым калием в среде диглима при температуре

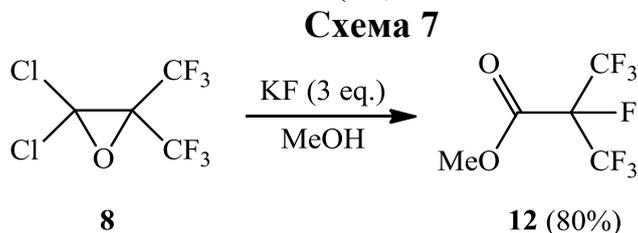
100÷140°C наблюдается образование перфторизобутирилфторида (**9**) с выходом около 50%.



Мы предположили, что в реакции **1** с фтористым калием в качестве интермедиата образуется окись **8**, которая раскрывается избытком фтористого калия с образованием перфторизобутирилфторида (**9**). Для подтверждения этого мы изучили реакции окиси **8** с фтористым калием. Оказалось, что **8** в присутствии фтористого калия в диглиме, ацетонитриле или сульфолане уже при температуре 20÷25°C предпочтительно перегруппировывается в хлорангидрид альфа-хлоргексафторизомасляной кислоты (**10**), который является основным продуктом реакции. Эта перегруппировка происходит с высокой скоростью и осуществляется уже при действии каталитических количеств фтористого калия. С увеличением количества вводимого в реакцию фтористого калия наряду с хлорангидридом **10** образуется заметное количество фторангидрида альфа-хлоргексафторизомасляной кислоты (**11**), который может стать основным продуктом реакции.



В свою очередь при взаимодействии окиси **8** с избытком фтористого калия в метаноле наблюдается образование исключительно метилового эфира перфторизомасляной кислоты (**12**).



Очевидно, что на направление реакции **7** существенным образом влияет концентрация анионов фтора в растворе. Так в случае низкой концентрации анионов фтора в растворе наблюдается катализируемая фтор-анионом перегруппировка окиси **8** в хлорангидрид **10**, в то время как при высокой концентрации анионов фтора наблюдается реакция раскрытия

окиси 8 фтор-анионом, причем атака фтор-анионом осуществляется в узел, аналогично реакции раскрытия окиси перфторизобутилена.

Несомненной практической ценностью предложенного метода синтеза перфтор-трет-бутильных производных является значительно меньшая токсичность дихлоргексафторизобутилена ($LC_{50} > 2500$ мг/м³ мыши 10 мин.) по сравнению с перфторизобутиленом (LC_{50} 98 мг/м³ мыши 10 мин.) и более высокая температура кипения (72-73°C), что позволяет работать с ним в стандартных для органического синтеза условиях.

Список литературы

1. R.E.A. Dear, E.E. Gilbert, J.J. Murray *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3345-3355.
2. Зейфман Ю.В., Известия АН Сер хим, **1992**, т.41, 464-467..

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА

Д.О. Усатенко^{1,2}, Р.А. Бредихин^{1,2}, А.М. Максимов¹, В.Е. Платонов¹

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН, 630090,

Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул.

Пирогова, 2

E-mail: dasha.usatenco@gmail.com

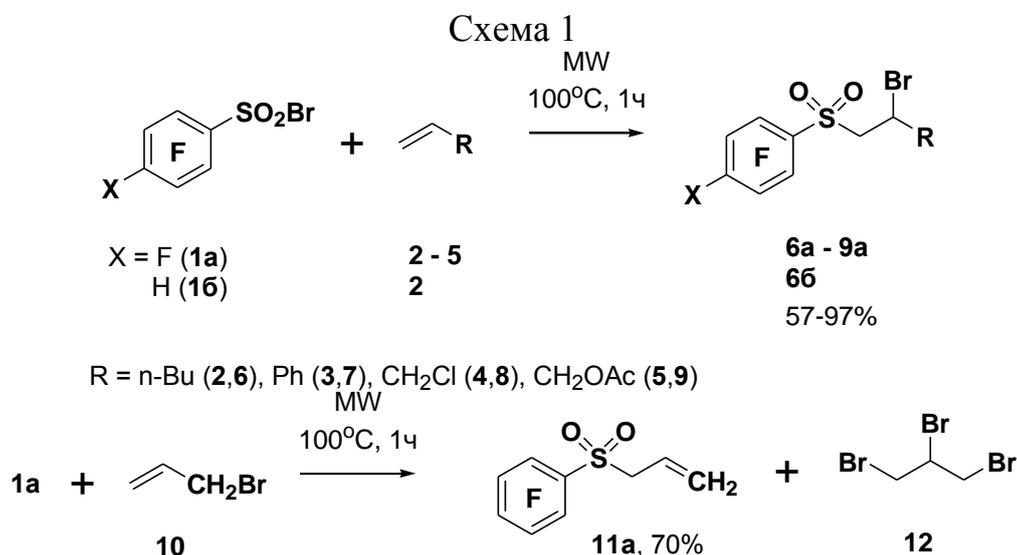
Полифторированные ароматические соединения и их функциональные производные активно исследуют с целью применения в органической фотовольтаике [1], материаловедении [2,3], медицинской химии [4].

В качестве реагентов тонкого органического синтеза широко известны аренсульфонилгалогениды (-хлориды, -бромиды и -иодиды), которые находят применение, в том числе, для получения аренсульфонатов, аренсульфонамидов [5]. Присоединение аренсульфонилгалогенидов к алкенам в присутствии различных катализаторов зарекомендовало себя как эффективный метод получения α -галогензамещенных сульфонов [6]. Так в ряду полифторароматических соединений известно взаимодействие пентафторбензолсульфонилхлорида со стиролом, которое происходило лишь при нагревании в присутствии рутениевого катализатора с получением смеси целевого аддукта и продукта его дегидрохлорирования [7].

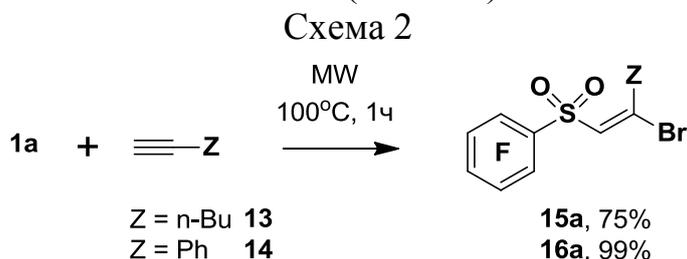
Целью нашей работы являлось исследования поведения полифторароматических сульфонилбромидов [8] в реакциях с непредельными соединениями. В настоящее время значительный интерес исследователей прикован к экологически безопасным технологиям

органического синтеза, таким как проведение процесса в отсутствие растворителя, применение микроволнового нагрева [9], вследствие чего данные подходы были использованы и в нашей работе.

Нами показано, что при взаимодействии полифторбензолсульфонилбромида **1** (пентафторбензолсульфонилбромида **1a** или 2,3,5,6-тетрафторбензолсульфонилбромида **1b**) с алкенами (гексеном-1 **2**, стиролом **3**, хлористым аллилом **4**, аллилацетатом **5**) при нагревании в микроволновом реакторе получают продукты присоединения **6-9** с хорошими выходами. Исключение представляет бромистый аллил **10**, продуктами реакции которого с сульфонилбромидом **1a** оказались аллилпентафторфенилсульфон **11a** и 1,2,3-трибромпропан **12** [10] (Схема 1).



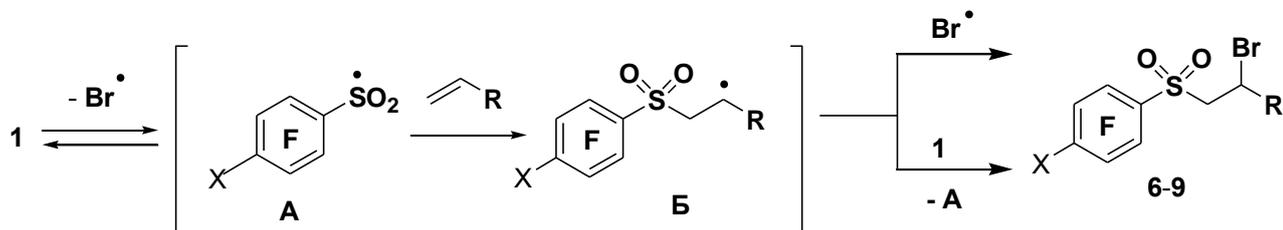
В описанных условиях сульфонилбромид **1a** также вступает в реакцию присоединения к тройной углерод-углеродной связи алкинов: гексина-1 **13** или фенилацетилен **14** – продуктами реакции являются изомеры **15a** или **16a** соответственно (Схема 2).



Можно предположить, что образование продуктов присоединения происходит вследствие реализации радикального процесса (Схема 3). Вероятно, в результате гомолитического разрыва связи S-Br соединения **1** образуется аренсульфонильный радикал **A**. Далее происходит его региоселективное присоединение к алкену с образованием промежуточного вторичного радикала **B**. По-видимому, дальнейшие

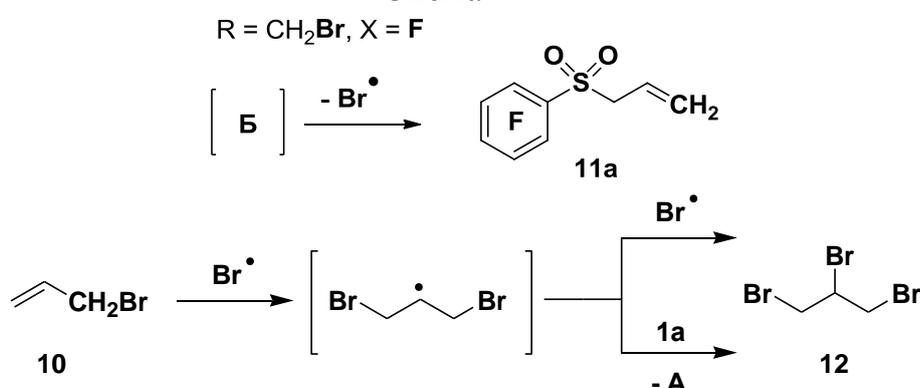
превращения радикала **Б** включают либо его рекомбинацию с радикалом брома (обрыв цепи), либо отрыв атома брома от соединения **1**, в результате которого образуется радикал **А** и конечный продукт (цепной процесс).

Схема 3



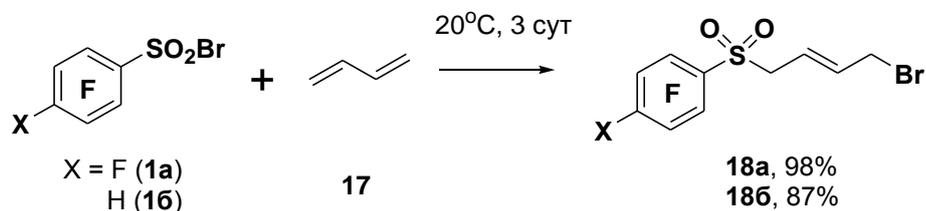
В случае реакции с бромистым аллилом **10**, радикал **Б** ($R = \text{CH}_2\text{Br}$), вероятно, теряет бром-радикал, который связывается избытком алкена с образованием соединения **12** (Схема 4).

Схема 4

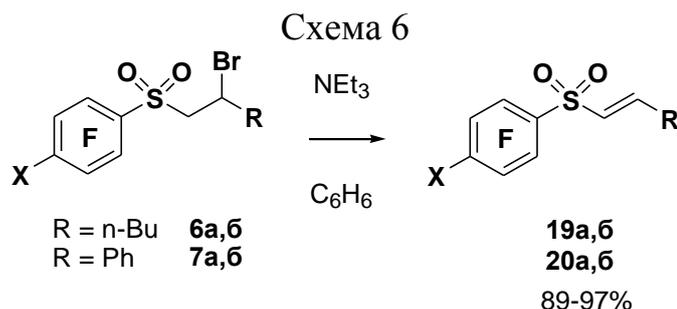


Установлено, что все описанные превращения происходят с течением времени уже при комнатной температуре, однако с невысокой скоростью: так, выход аддукта **7a** при взаимодействии сульфонилабромида **1a** со стиролом **3** составил 60% после 7 сут. при 20-25°C. Наиболее активным среди изученных непредельных соединений оказался бутадиеи-1,3 **17**, в реакции которого с сульфонилабромидами **1** были получены продукты 1,4-присоединения **18a** и **18б** с высокими выходами (Схема 5).

Схема 5



Аддукты, образующиеся в реакциях сульфонилабромидов с алкенами **2** и **3**, были превращены действием триэтиламина в непредельные сульфоны (Схема 6), которые представляют интерес как фторсодержащие мономеры.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-08869а).

Список литературы

1. Wang M., Yueh W., Gonsalves K.E., *J. Fluor. Chem.*, **2008**, *129*, 607-612.
2. Murphy, A. R., Frechet, J. M. J. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1066-1096.
3. Wang, Y., Watson, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2536-2537.
4. Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications.* Wiley-VCH VerlagGmbH & Co. KgaA. Weinheim, 2004. – 308 Pp.
5. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Под редакцией Кнунянца И.Л. – Издательство «Мир», Т.3, 1968, С. 361.
6. Ермошкин А.А., Касаточкин А.Н., Боярский В.П. *Журн. орган. хим.*, **2007**, *43*, 996-1000.
7. Kamigata N., Yoshikawa Y., Shimizu T., *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, **1998**, *134/135*, 11-20.
8. Platonov V.E., Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Kireenkov V.V. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 13-17.
9. Horikoshi S., Fukui M., Tsuchiya K., Abe M., Serpone N. *Chem. Physics Let.* **2010**, *491*, 244-247.
10. Бредихин Р.А., Максимов А.М., Платонов В.Е. *Журн. орган. хим.*, **2011**, *47*, 396-400.

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
1,2-ЭПОКСИПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНА С *o*-
ДИАМИНОАРЕНАМИ**

**Т.И. Филякова, В.И. Филякова, А.Я. Запевалов, М.И. Кодесс,
П.А. Слепухин, В.И. Салютин**

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

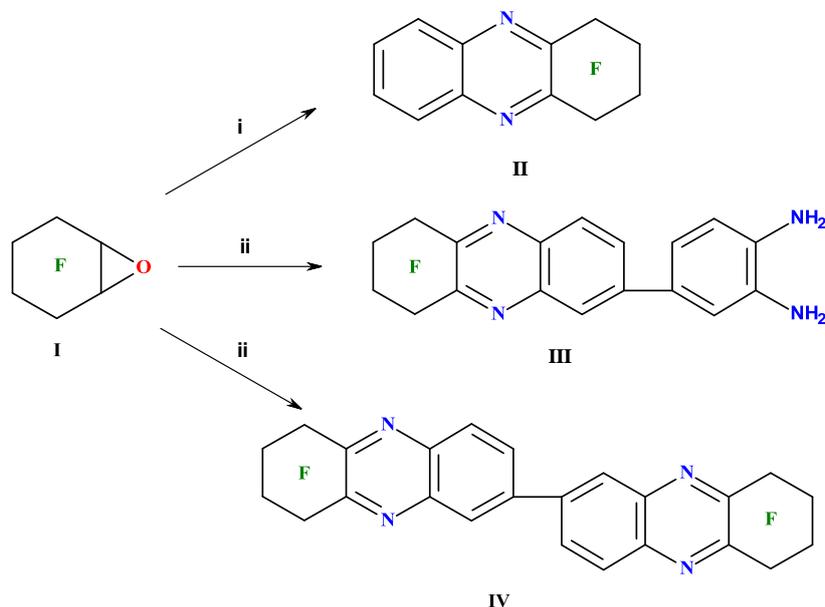
Окиси перфторолефинов являются высокорреакционными соединениями, обладающими большими синтетическими возможностями. На основе окисей терминальных и интернальных перфторалкенов получено большое число фторированных гетероциклов, однако окиси

перфторциклоалкенов в реакции гетероциклизации практически не представлены.

1,2-эпоксиперфторциклогексан (**I**) получен нами ранее методом гипогалогенитного эпоксидирования [1]. Реакции оксирана (**I**) с бинуклеофильными реагентами протекают с раскрытием эпоксидного цикла и последующим образованием продуктов гетероциклизации [2].

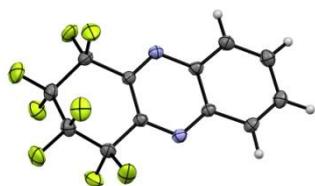
В настоящей работе показано, что 1,2-эпоксиперфторциклогексан (**I**) является перспективным синтоном для получения конденсированных фторсодержащих гетероциклов.

Установлено, что соединение (**I**) легко реагирует с *o*-фенилендиамином и 3,3'-диаминобензидином, образуя новые фторсодержащие полициклические структуры, а именно: 1,1,2,2,3,3,4,4-октафтор-1,2,3,4-тетрагидрофеназин (**II**), 4-(6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-6,7,8,9-тетрагидрофеназин-2-ил) бензол-1,2-диамин (**III**) и 6,6,7,7,8,8,9,9,6',6',7',7',8',8',9',9'-гексадекафтор-6,7,8,9,6',7',8',9'-октагидро[2,2']бифеназинил (**IV**), которые могут представлять интерес в качестве биологически активных веществ. Результат взаимодействия оксирана (**I**) с 3,3'-диаминобензидином зависит от соотношения реагентов, приводя к образованию феназинилдиаминобензола (**III**) (эквимольное соотношение), либо бифеназинила (**IV**) (2 моля эпоксида на 1 моль реагента).

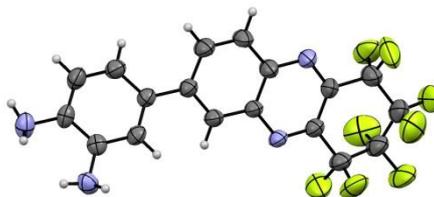


i: *o*-ФДА, апротонный растворитель, t^0 ;

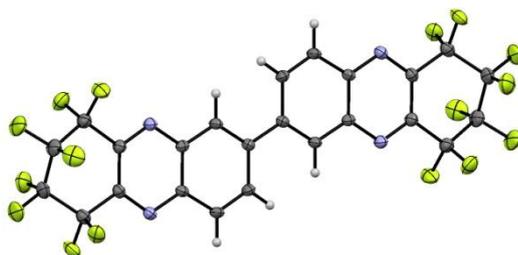
ii: 3,3'-диаминобензидин, апротонный растворитель, t^0



II



III



IV

Молекулярные структуры соединений (II) - (IV)

Состав и строение соединений (II - IV) подтверждены методами ИК, ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{13}C спектроскопий и данными элементного анализа. Их кристаллические структуры определены методом РСА.

На основе соединения (III) возможно формирование серии сопряженных гетероциклических систем, обладающих потенциальными люминесцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проекты 15-21-3-5, 15-21-3-6) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3656.2014.3).

Список литературы

1. Филякова Т.И., Запевалов А.Я., Коленко И.П. А.с. 666176. СССР. *Б.И.*, **1979**, № 21.
2. Филякова Т.И., Запевалов А.Я., Слепухин П.А., Кодесс М.И., В.И. Салоутин. *ЖОрХ.* **2014**, 50, 870.

ЛИТИЕВЫЕ ЕНОЛЯТЫ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 3-
КЕТОЭФИРОВ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ
КУМАРИНОВ

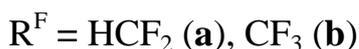
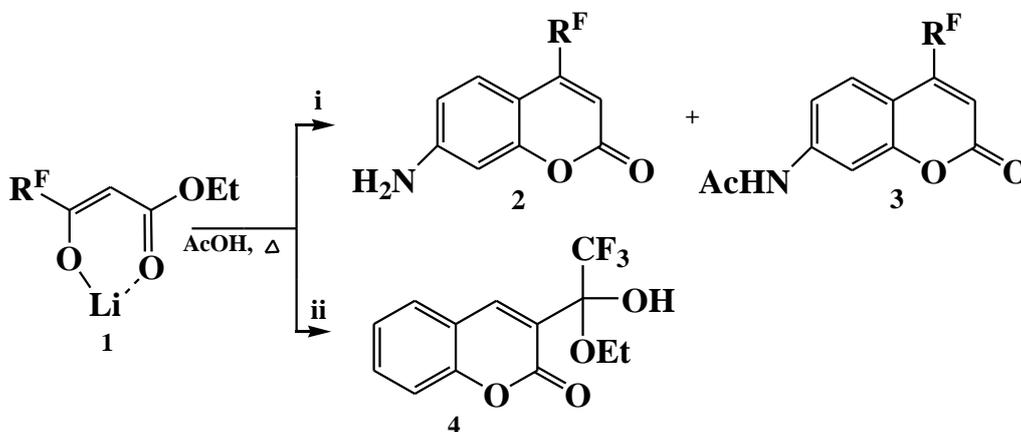
*В. И. Филякова, Н. С. Болтачева, П.А. Слепухин,
М.Г. Первова, В. Н. Чарушин*

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

Производные кумарина обладают уникальными фотохимическими и фотофизическими свойствами, а также различными видами биологической активности. Так, кумарины, содержащие CF_3 -группу, являются перспективными активными средами лазеров [1,2].

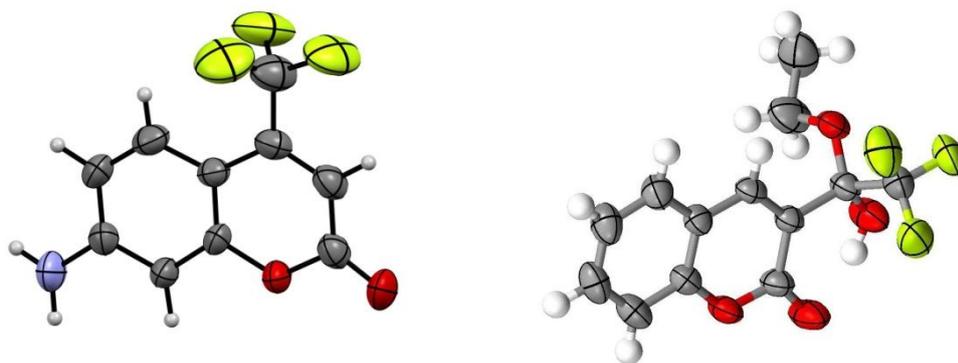
Для формирования 7-амино-4- R^{F} -кумаринов мы предлагаем модификацию реакции Пехмана, заключающуюся в использовании вместо 3-кетозэфиров (β -кетозэфиров) их более доступных и удобных в обращении литиевых енолятов **1**. Наряду с основным продуктом, кумарином **2**, в реакции образуется его N-ацилпроизводное **3**.

Из трехкомпонентной реакции енолята **1b**, салицилового альдегида и мочевины выделен полуацеталь 3-(трифторацил)кумарина **4**. Следует заметить, что в отсутствие мочевины реакция не идет.



i: 3-аминофенол; ii: салициловый альдегид + мочевины

Кумарины **2** - **4** охарактеризованы данными элементного анализа, хромато-масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии. Кристаллические структуры соединений **2** и **4** определены методом РСА.



Кристаллические структуры кумаринов **2** и **4**

Работа выполнена в рамках Федеральной программы по поддержке ведущих научных школ (Грант № НШ-3656.2014.3).

Список литературы

1. Федоров А.Ю., Нючев А.В., Белецкая И.П., *ХГС*, **2012**, *1*, 175.
2. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В. и др. *Квантовая электроника*, **2003**, *33*, 498.

УЛУЧШЕНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ

А.П. Харитонов^{1,2}

¹Филиал института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Гальперна РАН, Черногоровка, 142432, Россия. E-mail: khariton@biner.ac.ru

²Тамбовский Государственный технический университет, Тамбов, 392000, Россия

Свойства полимерных изделий, такие, как адгезионная способность, окрашиваемость, адгезия, антибактериальные и барьерные свойства, химическая стойкость, газоразделительные свойства полимерных мембран, сорбция определяется поверхностным слоем толщиной от ~10 нм до нескольких микрометров. Поэтому экономически выгодно производить изделия из недорогого доступного полимера, а затем модифицировать только поверхностный слой. В качестве такого способа поверхностного модифицирования весьма эффективным может быть метод прямого фторирования [1-9]. Прямое фторирование полимеров - это процесс гетерогенного взаимодействия газообразного молекулярного фтора или его газовых смесей (с N₂, He, Ar, O₂ и др.) с поверхностью полимера. Прямое фторирование полимеров обладает рядом важных, с точки зрения практического его приложения, особенностей. Процесс - «сухой» и протекает спонтанно при комнатной температуре с приемлемой скоростью и не требует ни нагрева, ни дополнительного, ни катализаторов. Экологическую безопасность технологии обеспечивают существующие

надежные и хорошо отработанные методы нейтрализации непрореагировавшего F_2 и продукта реакции HF. Применение прямого фторирования позволяет улучшить ряд эксплуатационных характеристик полимерных изделий, причем модифицируется только тонкий поверхностный слой изделия толщиной от нескольких нм до нескольких мкм, а объемные свойства изделия не изменяются [4-9, 11-13].

Фундаментальные характеристики процесса прямого фторирования полимеров

Нами исследованы следующие полимеры: полиэтилен низкой плотности, высокой плотности и сверхвысокомолекулярный полиэтилен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полистирол, полиметилметакрилат, полифениленоксид, полиимид Matrimid[®] 5218, поливинилтриметилсилан, полипропилен, блоксополимер сульфона и бутадиена (Серагель[®]), поликарбонатсилоксан (Карбосил[®]), поливинилметилсилан, полисульфон (Udel 3500), полиэфирэфиркетон, сульфонируемый полиэфирэфиркетон, поли-4-метилпентен-1, поли(4-метил-2-пентин), поливиниловый спирт и т.д.. При фторировании полимеров по радикально-цепному механизму происходит разрыв связей C–H и насыщение двойных (сопряженных) C=C связей фтором, разрыв значительной части связей C–N и C–Si с последующим присоединением атома фтора к углероду и образуются –COF группы, при контакте с атмосферной влагой трансформирующиеся в –COOH. При фторировании на поверхности полимера образуется фторированный слой (степень фторирования зависит от рода полимера и условий фторирования), отделенный от нефторированного полимера тонким переходным слоем толщиной $\ll 0.1$ мкм. Основные химические превращения происходят главным образом внутри этой переходной зоны, а лимитирующая стадия процесса фторирования - проникновение фтора через фторированный слой к немодифицированной области полимера. O_2 и HF ингибируют скорость формирования фторированного слоя. Плотность и показатель преломления фторированного слоя полимеров существенно превышает исходные величины. В слое фторированного полимера образуются долгоживущие пероксидные $RO_2\cdot$ и фторсодержащие радикалы, концентрация которых уменьшается в два раза за несколько часов в зависимости от природы полимера.

Практические приложения метода прямого фторирования полимеров

Улучшение барьерных свойств

Прямое фторирование используется в промышленном масштабе для улучшения барьерных свойств полимерных изделий, в том числе автомобильных топливных баков, изготовленных из полиэтилена высокой плотности, и бутылей для хранения летучих и токсичных жидкостей рядом

компаний Европы, США, ЮАР, Китая, ЮАР, России. Потери бензина и других видов топлива из-за диффузии через стенки полимерных топливных баков снижаются в 50-100 раз. Снижение проницаемости различных жидкостей в десятки и сотни раз имеет место для ряда других полимеров [2-7].

Улучшение газоразделительных свойств полимерных мембран

Полимерные мембраны широко применяются для разделения газовых смесей. Идеальной в практическом смысле будет такая полимерная мембрана, которая обладает одновременно высокой производительностью (проницаемостью) по одному из компонентов и высокой селективностью разделения газов. Однако реальные полимерные мембраны с высокой селективностью имеют невысокую производительность, и, наоборот, полимерные мембраны с высокой производительностью обладают недостаточной селективностью [10]. Выход из этой ситуации - фторирование газоразделительных мембран с высокой проницаемостью и малой селективностью. Прямое фторирование полимерных мембран приводит к более существенному уменьшению проницаемости молекул большого размера (CH_4 , C_2H_4 и т.д.) по сравнению с молекулами малого размера (H_2 , He) и, соответственно, к увеличению селективности газоразделения при незначительном снижении производительности мембраны по H_2 или He , что и было продемонстрировано нами для коммерчески доступных полимеров: полиимид Матримид[®] 5218, полиэфирэфиркетон, поливинилтриметилсилан и поли(4-метил-2-пентин) [4-7, 12]. При фторировании газоразделительных модулей на основе полых полиимидных волокон происходит существенное возрастание селективности разделения смесей CO_2/CH_4 и He/CH_4 — до 7 и до 47 раз, соответственно. При этом наряду с весьма существенным ростом селективности разделения смесей He/CH_4 и He/N_2 практически не снижается производительность мембран по гелию. Вследствие этого прямое фторирование поливинилтриметилсилана и полиимида дает возможность «перескочить» так называемую границу Робесона [10], определяющую максимальное соотношение проницаемости (производительности) и селективности для большинства исследованных полимеров. В результате фторирования плоских мембран из поливинилтриметилсилана существенно увеличивается селективность разделения смесей He/CH_4 (до 138 раз), CO_2/CH_4 и He/N_2 (в 19 раз) при незначительном снижении проницаемости по He . В нефтехимической, химической и энергетической отраслях промышленности обработанные фтором полимерные мембраны могут быть использованы для очистки природного газа от примесей CO_2 , что удешевляет процесс очистки, для коррекции соотношения H_2/CO в синтез-газе, выделения He из природного газа и выделения H_2 и Ne из отходящих газов нефтехимических

предприятий и при синтезе этилена, для очистки H_2 от CO , для разделения компонентов биогаза.

Улучшение адгезионных свойств и окрашиваемости.

При действии смесей фтора с кислородом на поверхность полимера образуются как полярные группы типа $-CHF-$ и $-FC(=O)$, при контакте с атмосферной влагой превращающиеся в группы $-C(=O)OH$. Вследствие этого значительно увеличивается поверхностная энергия [4-7, 13], адгезионная способность и окрашиваемость полимера.

Упрочнение полимерных композиционных материалов

При введении 1.6% кевларовых волокон диаметром 10 мкм в сополимер этилен-пропилен термостабильность композита увеличивается на $36^\circ C$, возрастают на 22% прочность на разрыв и на 89% модуль растяжения [14]. В последнее время нами был применен следующий перспективный метод упрочнения полимерных композитов. Для упрочнения были использованы фторированные углеродные многостенные нанотрубки типа «Таунит-М» производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Введение 0.1 весовых % фторированных УНТ в полимерную матрицу повышает прочность на разрыв до величины 89.6 МПа, или на 35% по сравнению с ненаполненными композитами. Максимальное значение прочности на изгиб (199.7 МПа, на 58% выше прочности ненаполненного композита) достигается при введении в эпоксидную композицию 0.2% фторированных УНТ. Полученные прочности на разрыв и изгиб превосходят литературные данные для композитов на основе аналогичных использованной нами смолы типа Бисфенол-А [11].

Улучшение химической стойкости полимерных трубопроводов

При определенных условиях фторирования на поверхности полимерного изделия образуется слой фторполимера, аналогичного по свойствам политетрафторэтилену, а именно, этот слой обладает повышенными барьерными свойствами и химической стойкостью к агрессивным жидкостям, таким, как кислоты, щелочи и растворители. Кроме того, уменьшается биообрастание полимерных трубопроводов и, соответственно, увеличивается время между остановками работы трубопровода для его очистки. Повышенная гидрофобность поверхности трубопровода может привести к снижению сопротивлению потока жидкости и уменьшению энергетических затрат на транспортировку жидкостей.

Улучшение антибактериальных свойств.

В настоящее время нетканые полипропиленовые материалы (НППМ) широко применяются в медицине в качестве одноразовой хирургической одежды и постельного белья. Для усиления антибактериальных свойств они подвергаются стерилизации, в основном гамма-облучением. Мы показали, что обработка НППМ смесями фтора с кислородом приводит к

возникновению стойких барьерных антибактериальных свойств: развитие грам-положительных *Staphylococcus aureus* полностью подавляется, а развитие грам-отрицательных *Escherichia coli* подавляется в значительной степени. Обработка смесью $F_2/N_2/O_2$ полностью подавляет развитие микроорганизмов *Candida albicans*. Прочность НППМ несколько возрастает при фторировании [15].

Улучшение сорбционных свойств

Фторирование полипропиленового волоконного материала и пенополиуретана увеличивает сорбционную емкость этих материалов по отношению к бензину, нефти, техническому маслу и другим нефтепродуктам в 1.5-2 раза по сравнению с немодифицированными материалами.

Исследования были частично поддержаны грантом РФФИ 13-03-12086-офи-м и государственным контрактом №16.711.2014/К от Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

1. R.J. Lagow, J.L. Margrave//Progr. in Inorg. Chem.-1979.-V.26.-P. 162-210.
2. M. Anand, J.P. Hobbs, I.J. Brass. Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications. Ed. R.E. Banks, B.E. Smart, J.C. Tatlow. N.Y.: Plenum Press, 1994, p.469.
3. R. Taeye, G. Ferrier//Eur. Coatings J.-2006.-№5-6.P.36-40.
4. A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugere, A.P. Kharitonov, L.N. Kharitonova//J. Fluor. Chem.-2007.-V.128.-P.378-391.
5. A.P. Kharitonov, R. Taeye, G. Ferrier G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Koops G.H//J. Fluor. Chem.-2005.-V.126.-P. 251-263.
6. Kharitonov A.P. Direct fluorination of polymers. Nova Science Publ. Inc. N.Y., 2008.
7. A.P. Kharitonov, L.N. Kharitonova//Pure and Appl. Chem. **81** (2009) 451-471.
8. J. Peyroux, M. Dubois, E. Tomasella, L. Brezet, A.P. Kharitonov, D. Flahaut//European Polymer Journal.-2015.-V.66.-P.18-32.
9. A.P. Kharitonov, G.V. Simbirtseva, A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugere, M. Dubois//J. Fluorine Chem.-2014.-V.165.-P.49-60.
10. D.R. Paul, L.M. Robeson//Polymer.-2008.-V.49.-P.3187-3204.
11. A.P. Kharitonov, G.V. Simbirtseva, A.G. Tkachev, A.N. Blohin, T.P. Dyachkova, A.A. Maksimkin, D.I. Chukov//Composites Science and Technology.-2015.-V.107.-P.162-168.
12. A.P. Kharitonov. Gas separation properties enhancement by direct fluorination of polymer membranes//Encyclopedia of Membranes, E. Drioli, L. Giorno, 2012. Article ID: 312309. Chapter ID: 794.
13. A.P. Kharitonov, G.V. Simbirtseva, V.M. Bouzник, M.G. Chepezubov, M. Dubois, K. Guerin, A. Hamwi, H. Kharbache, F. Masin//J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.-2011.-V.49.-P.3559-3573.
14. M. Mukherjee, C.K. Das, A.P. Kharitonov// Polym. Compos.-2006.-V.27.-P.205-212.
15. Н.П. Пророкова, А.П.Харитонов и др., Патенты РФ RU2488600 и RU2488601, 27.07.2013.

**УПРОЧНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ
ФТОРИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**А. П. Харитонов^{1,2}, А.Г. Ткачев², Г.В. Симбирцева¹, А.Н. Блохин², Т.П.
Дьячкова², А.В. Максимкин³, Д.И. Чусов³**

¹Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Гальперна, Черноголовка, Московской области, 142432, Россия. E-mail: khariton@biner.ac.ru

²Тамбовский Государственный технический университет, Тамбов, 392000, Россия

³ФГАОУПО НИТУ «МИСИС», Ленинский проспект, 6, Москва, Россия.

В качестве армирующих добавок к полимерной матрице на основе эпоксидной смолы ЭД-22 использовались немодифицированные и фторированные углеродные нанотрубки (УНТ) типа «Таунит-М» производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов, Россия). Было впервые проведено модифицирование УНТ типа «Таунит-М» методом прямого фторирования и показано, что фторирование УНТ существенно (до 2.26 раза) увеличивает удельную поверхность УНТ. Фторирование не влияет на термостабильность УНТ вплоть до 300°C и не ухудшает термостабильность наполненных композитов. Показано, что фторированные УНТ более эффективны по сравнению с немодифицированными УНТ для улучшения прочности композита на разрыв и изгиб. Введение 0.1 весовых % фторированных УНТ в полимерную матрицу повышает прочность на разрыв до величины 89.6 МПа, или на 35% по сравнению с ненаполненными композитами. Полученная прочность на разрыв превосходит литературные данные для композитов на основе смол, аналогичных использованным нами в данном проекте. Максимальное значение прочности на изгиб (199.7 МПа, на 58% выше прочности композита без добавок) достигается при введении в эпоксидную композицию 0.2% фторированных УНТ, что на 43% превышает максимальную из известных по литературным источникам величину для аналогичных использованной в нашей работе композитам при содержании наполнителей менее 5%. Введение фторированных УНТ в полимерную матрицу повышает температуру стеклования композита на 2-14°C. Исследовано влияние немодифицированных и фторированных УНТ типа «Таунит-М» на текстуру поверхности разрушения композитов. Полученные результаты могут быть применены в различных областях народного хозяйства, использующих полимерные изделия, где применение упрочненных композитов может уменьшить вес изделий при неизменной прочности (при этом уменьшится расход топлива на 1 км) либо при неизменном весе увеличить прочность: в авиационной промышленности (крылья, фюзеляж летательных средств), в автомобилестроении (бамперы,

панели автомобилей), при изготовлении лопастей ветряных турбин (превращение энергии ветра в электроэнергию), в производстве лодок и яхт и т.д..

Исследования были частично поддержаны грантом РФФИ 13-03-12086-офи-м и государственным контрактом №16.711.2014/К от Министерства образования и науки Российской Федерации.

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ/ГИДРОФОБНОСТИ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПРЯМОГО
ФТОРИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГАЗОФАЗНОЙ
ПРИВИВКОЙ МОНОМЕРОВ**

А. П. Харитонов^{1,2}, Jinlong Zha^{3,4}, M. Dubois^{3,4}

¹Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе, Черноголовка, Московской области, 142432, Россия.

khariton@binep.ac.ru

²Тамбовский Государственный технический университет, Тамбов, 392000, Россия. ³Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.³

⁴CNRS, UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63171 Aubière, France.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств и могут быть использованы в полимерных композитах, электронных приборах, дисплеях, для хранения водорода. Однако УНТ существуют в форме тяжёлой, вследствие чего их растворимость ограничена и дальнейшее модифицирование методами «мокрой» химии затруднено. Для улучшения растворимости УНТ их необходимо функционализировать. Один из часто применяемых методов – прямое фторирование при повышенной температуре – повышает полярность УНТ и снижает их тенденцию к агрегации в растворителях. Тем не менее значительное количество УНТ всё равно остаётся в тяжёлых. Поэтому необходимо проводить дополнительную ковалентную функционализацию УНТ. Большинство из известных методов функционализации – многостадийные процессы, слишком продолжительные (до нескольких дней) и инструкции по проведению синтеза не всегда чёткие и понятные. Все эти синтезы проводятся при повышенной температуре с использованием летучих токсичных растворителей (ДМФА, ТГФ, HNO₃, HCl и т.д.).

Мы предлагаем «сухой» метод без использования растворителей, весь процесс занимает не более 4-5 часов. Продукт синтеза не требует дополнительной очистки, его не нужно фильтровать, отмывать или центрифугировать. УНТ помещаются в закрытый реактор, вакуумируются

до давления менее 0.1 мбар и нагреваются до 100-300°C. Затем в реактор вводится газообразный фтор при давлении ниже атмосферного и обрабатываются в течение 0.5-2 часов. После удаления фтора УНТ переносятся в другой сосуд, который вакуумируется и заполняется парами стирола или акриловой кислоты и выдерживается 0.5-2 часа при комнатной температуре для проведения прививочной полимеризации к радикалам, образовавшимся при фторировании УНТ. После удаления паров мономера модифицированные УНТ готовы к использованию. Полная продолжительность процесса не превышает 4-5 часов. Образование долгоживущих радикалов продемонстрировано методом ЭПР. Количество радикалов уменьшается в 2 раза через 30 минут после окончания фторирования и остается на постоянном уровне не менее месяца. Прививка полистирола и полиакриловой кислоты подтверждено методами ИК Фурье спектроскопии и твердотельного ЯМР ^{19}F . Исходные и только фторированные УНТ после 30-минутного УЗ перемешивания выпадают в осадок из растворов в воде, этаноле, толуоле и хлороформе в течение 5 минут. УНТ с привитой полиакриловой кислотой растворяется в этаноле и даже через 65 часов не наблюдалось выпадения осадка. Осадок начинал выпадать через 195 часов. УНТ с привитым полистиролом растворяется в толуоле и хлороформе, через 33 часа после растворения выпадения осадка не наблюдалось. Выпадение осадка начиналось через 128 часов.

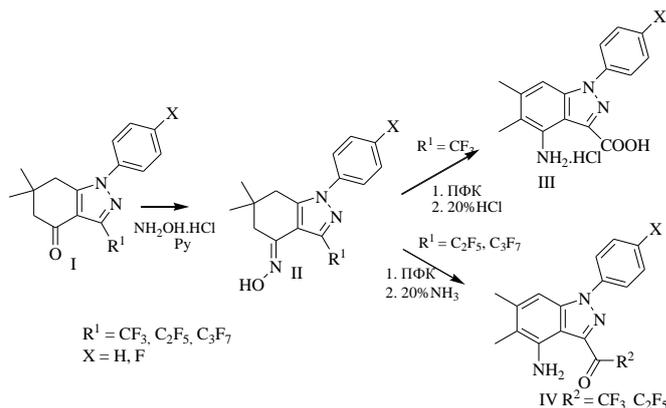
Исследования были частично поддержаны грантом РФФИ 13-03-12086-офи-м и государственным контрактом №16.711.2014/К от Министерства образования и науки Российской Федерации.

АРОМАТИЗАЦИЯ ОКСИМОВ 3-ПЕРФТОРАЛКИЛ-6,7-ДИГИДРО-1H-ИНДАЗОЛ-4(5H)-ОНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

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

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
220141, г. Минск, ул. ак. Купревича, 5/2;
e-mail: khlebnicova@iboch.bas-net.by

В настоящее время интенсивно развиваются методы синтеза фторалкилсодержащих полифункциональных гетероциклических структур как потенциальных лекарственных препаратов и средств защиты растений. Ранее нами на основе 2-перфторалканоилциклогексан-1,3-дионон был разработан эффективный синтез перфторалкилсодержащих 6,7-дигидро-1H-индазол-4(5H)-онон (I) [1], что обеспечило доступность таких соединений и позволило исследовать их химические трансформации с целью получения биологически активных производных.



Путем кипячения индазолонов (I) с избытком $NH_2OH \cdot HCl$ в Py нами синтезированы (*E*)-оксимы (II) с высоким выходом. При нагревании (*E*)-оксимов (II $R^1 = CF_3$) в ПФК при $120^\circ C$ в течение 15 ч с обработкой 20% HCl получены гидрохлориды 4-амино-5,6-диметил-1*H*-индазол-3-карбоновых кислот (III). Нагревание в аналогичных условиях в течение 8 ч (*E*)-оксимов (II $R^1 = C_2F_5, C_3F_7$) с обработкой 20% аммиаком давало 1-(4-амино-5,6-диметил-1*H*-индазол-3-ил)-фторалкан-1-оны (IV), образование которых включает ароматизацию по Земмлеру-Вольфу оксимов (II) и гидролиз CF_3, C_2F_5, C_3F_7 групп до карбоксильной, трифторацетильной и пентафторпропаноильной групп соответственно.

Список литературы

1. Синтез и спектроскопические исследования новых полифторалкилсодержащих индазолонов/ Хлебникова Т.С., Исакова В.Г., Барановский А.В., Лахвич Ф.А. // ЖОХ. – 2008. – Том 78; №3. – С. 1718-1727.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ХИММОТОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА «ФОРУМ»

Цветников А.К.

Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии
Наук

690022 Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159

E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

В Институте химии ДВО РАН в 1982 г. в процессе разработки методов термоградиентного (ТГД) синтеза ультрадисперсных фторуглеродных материалов [1] было обнаружено ранее неизвестное явление переноса тяжелых молекул полимера в газовую фазу в процессе термодеструкции ПТФЭ с последующей гомофазной нуклеацией и конденсацией в виде нанопленок толщиной менее 40 нанометров. В зависимости от условий конденсации, нанопленки могут вырастать до нескольких кв. см, сворачиваться в микротрубки, или при малых размерах

образовывать пакеты нанопленок в виде микросферы диаметром около 1 мкм. Изучение процесса термодеструкции ПТФЭ (фторопласта-4) привело к созданию термогазодинамического (ТГД) метода и технологии получения ультрадисперсного политетрафторэтилена, который решает отмеченные выше проблемы получения высокодисперсных порошков ПТФЭ и может обеспечить промышленное производство ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). В 1986 г. межведомственная комиссия рекомендовала разработку к внедрению на Кирово-Чепецком химкомбинате. ТГД метод позволяет получать не только простые порошки УПТФЭ, но и модифицировать их с целью придания определенных физико-химических свойств. Например, проведение термодеструкции ПТФЭ в восстановительной атмосфере позволяет получать низкомолекулярный порошок УПТФЭ с заметным содержанием водорода, что позволяет повысить его лиофильные свойства и использовать в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока [2]. Термодеструкция ПТФЭ в инертной атмосфере или в атмосфере тетрафторэтилена позволяет получать порошок УПТФЭ, обладающего химическими и трибологическими свойствами блочного ПТФЭ и нашедшего широкое применение в качестве «сухой» смазки и компонента масляных, полимерных и металлополимерных композитов [3]. На базе разработанных методов получения и модификации УПТФЭ была создана опытная технология и установка по переработке отходов фторопласта-4 [4]. Сравнительно низкий выход порошка УПТФЭ (около 30%) требовал совершенствования технологии, что и привело к созданию новой установки с «кипящим» слоем, резко повысившим выход целевого продукта до 70% [5]. Организация в 1995 г. на базе Института химии ДВО РАН опытного производства антифрикционной противоизносной добавки к маслам на основе УПТФЭ, получившей товарное название ФОРУМ, испытания на АЗЛК и начало реализации товарной продукции на рынке вызвали необходимость совершенствования технологии получения ПТФЭ ФОРУМ с целью повышения адгезии порошка к металлическим трущимся поверхностям двигателей внутреннего сгорания и трансмиссий. Решение задачи позволило разработать способ термодеструкции ПТФЭ в атмосфере, содержащей, помимо продуктов термодеструкции, до 1% кислорода или до 5% насыщенного влагой воздуха, что привело к появлению незначительного количества карбонильных групп в молекуле ПТФЭ и заметному повышению адгезии частиц порошка к металлу [6].

Рассмотрение рентгенографических дифракционных данных и моделирование структуры позволяет уверенно сформулировать элементы различий двух форм политетрафторэтилена. УПТФЭ представляет собой форму ПТФЭ с полной угловой разупорядоченностью спирали, в то время как у исследованного образца фторопласта-4 разупорядочение составляет

168°. Угловое разупорядочение для УПТФЭ сопровождается сдвиговым разупорядочением соседних молекул вдоль оси спирали. Сформулированные изменения проявляются в исчезновении всех рефлексов общего вида и увеличении параметра решетки с 5.653 Å до 5.681 Å. [7]

Данные ДТА свидетельствует о том, что ПТФЭ ФОРУМ представляет собой олигомер-полимерную смесь с широким молекулярно-массовым распределением. Об этом свидетельствует наличие на кривых дифференциальной потери массы (TG) и ДТА эффектов, обусловленных плавлением, сублимацией низкомолекулярных олигомеров (в диапазоне температур 60-275 °С) и плавлением высокомолекулярных фракций (в диапазоне температур 275-510 °С). В отличие от высокомолекулярного промышленного ПТФЭ фторопласт-4, характеризующегося температурой начала интенсивной термоокислительной деструкции 425° С, для НПТФЭ наблюдается потеря массы уже при температурах более 60 °С [8].

Разработаны основные подходы к исследованию процессов фракционного разделения политетрафторэтилена ФОРУМ. Установлено, что гомофазная нуклеация молекул в зависимости от молекулярного веса приводит к конденсации на охлажденных поверхностях слоистых (пленочных) частиц для низкомолекулярных фракций и сферических частиц онионного строения для высокотемпературных фракций. Все фракции подвергались хроматомасс-спектрометрическому анализу (рис. 1). Образцы ПТФЭ возгоняли без разложения, нагревая с 50° С до 500° С со скоростью 100 °С/мин. Разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 °С до 320 °С. На хроматограмме для ПТФЭ с числом атомов углерода от 5 до 8 (C5-C8) и начиная с 31 (C31-C65) пики насыщенного и ненасыщенного ПТФЭ (C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n}) не разделяются. Для ПТФЭ с числом атомов углерода от 9 до 30 (C9-C30) пики C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} достаточно хорошо разделены. Установлено, что в масс-спектрах насыщенных ПТФЭ C_nF_{2n+2} наиболее интенсивный ион с m/z 69, а для ненасыщенных ПТФЭ C_nF_{2n} наиболее интенсивный ион с m/z 131 [9].

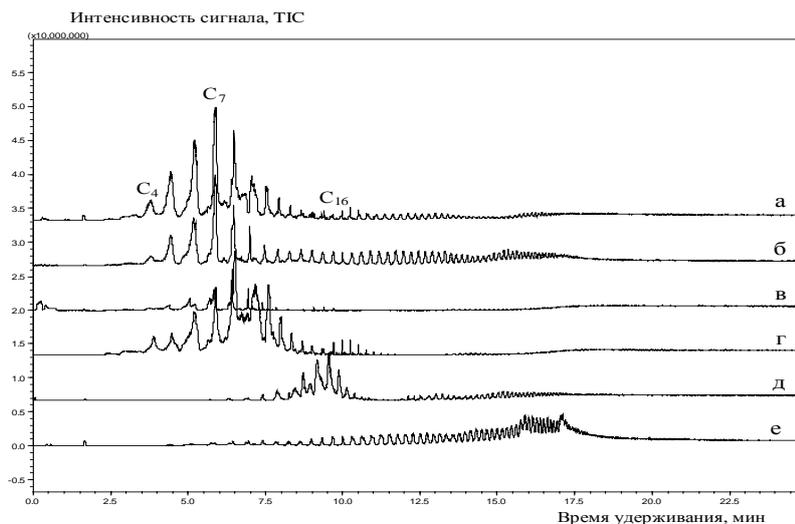


Рис. 1. Хроматограммы фракций Форума: а) до 70°C, б) 70-100°C, в) 100-150°C, г) 150-200°C, д) до 220°C и е) до 310°C

Методом хроматомасс-спектрометрии установлено, что при получении нанодисперсного ПТФЭ ФОРУМ методом контролируемой термодеструкции блочного ПТФЭ состав газообразных продуктов следующий: Тетрафторэтилен 82,12 %, гексафторпропилен 4,15 %, перфторгексан 3,83 %, перфторгептан 2,46 %, перфтороктан 0,76 %, перфтордодекановая кислота 1,01 %. Все продукты являются ценнейшим сырьем для синтеза ПТФЭ и его сополимеров, а также в качестве диэлектриков – теплоносителей в радиоэлектронной и электротехнической промышленности, разделительной, гидравлической, запорной жидкости, как растворитель для фторорганических соединений. В медицине и косметике перфторированные жидкости широко применяются в качестве переносчиков кислорода и углекислого газа. Проведена фотохимическая реакция газообразных продуктов термодеструкции ПТФЭ с бромом. Получена прозрачная жидкость состава $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ (фреон-114Б2) - эффективное средство для тушения пожаров различных классов, в том числе пожаров оборудования под электрическим напряжением

Добавка к маслам «Форум» устраняет пусковой износ двигателя, и значительное время защищает двигатель при работе без масла. Стендовые испытания на заводе АЗЛК показали, например, что через 300 часов работы двигателя (т. е. эквивалент пробега 35 тыс. км) на поршневых кольцах и коренных вкладышах коленвала наблюдается нулевой износ. Испытания двигателей на заводе КАМАЗ на безотказность и ресурс, а также аварийную эксплуатацию подтвердили положительное воздействие добавки ФОРУМ на двигатель и трансмиссионные узлы автомобиля КАМАЗ. Испытания на стенде испытания шестерен АО «ВНИИТрнсмаш» (С.-Петербург) показали, что добавка Форум в 52 раза снижает интегральный износ шестерен через 100 часов работы стенда.

Добавка Форум[®] прошла весь комплекс испытаний в ряде научных и промышленных организаций России (Гос. Предприятие АЗЛК, 25-й ГосНИИ МО РФ, 21-й ГосНИИИ АТ МО РФ, АО «ВНИИТрансмаш», АО «КАМАЗ» и др.), и за рубежом (США, Япония, Китай, Беларусь, Словения) и показала на новых двигателях и узлах трансмиссий следующие результаты:

- мощность двигателя возрастает до 6% с одновременным снижением расхода горючего до 10%;
- износ шестерен падает в 52 раза;
- минеральное масло сохраняет свои эксплуатационные свойства в 2-3 раза дольше;
- в два раза снижается расход масла на угар;
- вдвое снижается нагарообразование;
- износ цилиндро-поршневой группы снижается в 2-3 раза, вкладышей в десятки раз;
- трение в масле уменьшается на 17%, без масла – в 100 раз;
- срок службы подшипников и приводов повышается в два-три раза;
- шум механизмов снижается на 2-7 дВ.

На изношенных двигателях эффект от применению добавки ФОРУМ возрастает многократно.

В 1995 году Форум[®] допущен Государственной межведомственной комиссией («Общество производителей масел и присадок», ВНИИ НП, НАТИ, НИИАТ, АО «НАМИ-ХИМ», АМО «ЗИЛ», ЯМЗ, АО «ГАЗ», 25 ГосНИИ МО РФ, АО «Москвич») к применению в легковом автотранспорте.

В 2006 году по результатам испытаний принято совместное Решение ЦУРТГ МО РФ, ГАБТУ МО РФ и АО «КАМАЗ» о допуске к применению добавки Форум[®] на федеральной (военной) автомобильной технике.

Список литературы

1. А.К. Цветников. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение //Вестник ДВО РАН. 2009. - №2. – С. 18-22.
2. Способ получения полифторуглерода: П. № 1808194 РФ, МКИ⁵ C08F 8/50, C08J 11/18/ Цветников А.К., Уминский А.А. (РФ).-4 с.: ил., опубл. 10.09.1990 г.
3. Способ переработки политетрафторэтилена: П. № 1775419 РФ, МКИ5 C08J 11/04/ Цветников А.К., Уминский А.А. (РФ).-4 с.: ил., опубл. 26.10.1993 г.
4. Установка для переработки политетрафторэтилена: П. 1763210 РФ, МКИ5 B29B 17/00/ Цветников А.К., Уминский А.А., Царев В.А. (РФ).-4 с.: ил., опубл. 30.03.1993 г.
5. Установка для переработки политетрафторэтилена: П. № 2035308 РФ, МКИ5 B29B 17/00/ Цветников А.К. (РФ).-4 с.: ил., опубл. 20.05.1995 г.
6. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция: П. № 2100376 РФ, МКИ⁶ C08F 114/26, C08J 11/04, 11/10/ Цветников А.К., Бузник В. М., Матвеев Л.А. (РФ).-5 с.: ил., опубл. 27.12.1997 г.

7. V.M. Bouznik, S.D. Kirik, L.A. Solovyov, A.K. Tsvetnikov. A crystal structure of ultra – dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X – ray powder diffraction data. // Powder Diffraction 19 (2), June 2004, p. 135-141.
8. В.М. Бузник, И.Н. Михалин, П.П. Семянников, Т.С. Кухлевская, А.К. Цветников, А.В. Карташев. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена. // Химия в интересах устойчивого развития, 12, 2004, с. 605-610
9. А.Д. Павлов, С.В. Суховерхов, А.К. Цветников, Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для идентификации нанодисперсных материалов// Вестник ДВО РАН 2013, №5, С\

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРПРОИЗВОДНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

***Цветников А.К., Матвеев Л.А., Курявый В.Г., Устинов А.Ю.,
Николенко Ю.М., Опра Д.П., Соколов А.А., Синебрюхов С.Г., Гнеденков
С.В., Сергиенко В.И.***

Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии Наук
690022 Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока 159
E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

Огромное количество отходов химической переработки древесины – гидролизного лигнина (ГЛ) постоянно привлекают внимание экологов, исследователей и практиков. Гидролизный лигнин - аморфное порошкообразное вещество с плотностью 1,25-1,45 г/см³. Молекулярная масса 5000 - 10 000 а.е.м. Методами импедансной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии нами исследованы электропроводность, морфология и элементный состав гидролизного лигнина. Изучены основные параметры и поведение литиевых химических источников тока на основе лигнина с использованием двух электролитных систем, а именно 1 М LiBF₄ в γ -бутиролактоне и 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследован состав отработанных катодных материалов ГЛ_{LiBF₄} и ГЛ_{LiClO₄}. На основании анализа состава продуктов сделаны предположения о возможных токообразующих реакциях в системе литий/гидролизный лигнин [1].

Теоретическая энергоемкость катодного материала на основе лигнина 963 А·ч/кг, что при сравнительно высокой удельной электронной проводимости $1 \cdot 10^{-10}$ См/см и низкой себестоимости позволяет предполагать большую перспективность применения нового материала для энергоемких литиевых химических источников тока [2].

Согласно данным СЭМ, размеры образующих ГЛ частиц меняются в пределах от 5 до 30 мкм (рис. 1а), а сама частица имеет на поверхности развитую систему микро- и макропор (рис. 1б). Такая пористость и

сетчатая морфологическая структура ГЛ могут в существенной степени облегчить диффузию катионов лития в объеме катода при работе литиевого источника тока.

В Институте химии ДВО РАН были впервые разработаны методы жидкофазного [3] и газофазного фторирования [4] гидролизного лигнина (ГЛ) для катодов литиевых химических источников тока, что позволяет в несколько раз увеличить их удельную емкость и, тем самым, продлить срок службы автономных устройств. В ходе термодеструкции отходов политетрафторэтилена образуется большое количество газообразного тетрафторэтилена и гексафторпропилена, которые могут использоваться для мягкого фторирования ГЛ, при этом степень фторирования достигает 5 ат.%. Фторирование ГЛ газообразным фтором высокой чистоты, разбавленным азотом позволяет повысить степень фторирования до 20-25%. Максимальная степень фторирования лигнина 30% достигается путем жидкофазного фторирования ГЛ трифторидом брома, синтезированного прямым фторированием брома газообразным фтором высокой чистоты, полученного с помощью генератора фтора Generation-F[®] 80.

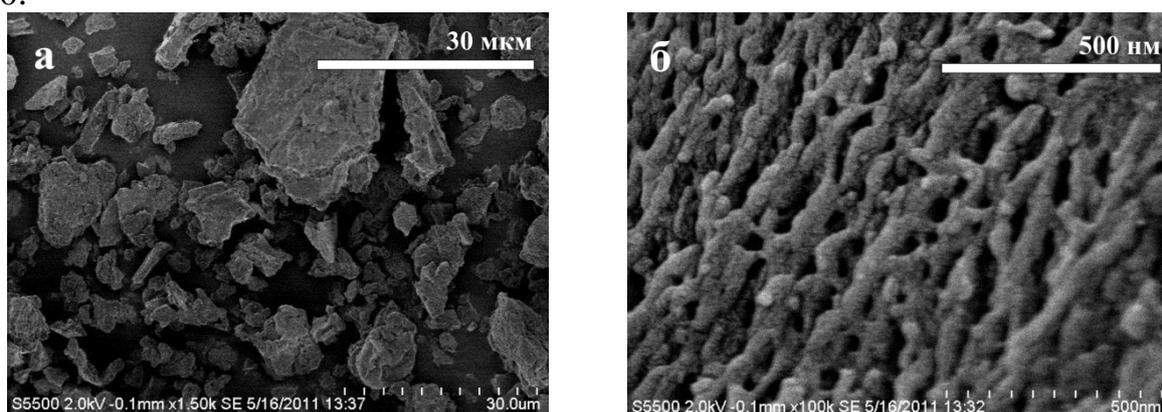


Рис. 1. СЭМ–изображения гидролизного лигнина, полученные с разным разрешением.

Полимерная структура фторированного ГЛ (ФГЛ) содержит алифатические и ароматические атомы углерода. Часть атомов углерода связана с кислородом. Анализ химического состояния углерода и фтора в ФГЛ в сложных спектрах C1s и F1s был проведен с помощью компьютерного моделирования (рис. 2.). Широкая F1s линия ФГЛ состоит из двух пиков с $E_{св.} = 689.2 \pm 0.2$ эВ (F1) и $E_{св.} = 687.8 \pm 0.2$ эВ (F2). В соответствии с $E_{св.}$ линии F1 фтор может быть ковалентно связан с углеродом в $\equiv CF$ и $>CF_2$ группы. В спектрах присутствуют линии C1s с $E_{св.} = 290.5 \pm 0.2$ эВ и 292.5 ± 0.2 эВ, соответственно. Энергия связи F2 позволяет отнести эту линию к фтору, который образует с углеродом полу-ионную связь. Энергия связи соответствующая C1s равна 289.2 ± 0.2 эВ. Наличие полу-ионной фторуглеродной связи вызвано структурными особенностями ФГЛ.

С целью установления механизма фторирования и характера замещения функциональных групп ГЛ, методом РФЭС были проведены исследования ГЛ различных степеней фторирования. На рис. 3 приведены спектры и суперпозиции сигналов, соответствующие энергии связи 1s электронов углерода и фтора во фторированном при 110°C лигнине: Полоса D – алифатический углерод (C-C, C-H), А, В, С – фторированные и окисленные формы, примерно -CF-CH, -CF-CF-, -C-O-, соответственно (рис.3а). Полоса А -CF-CF-, В -CF-CH (рис. 3б).

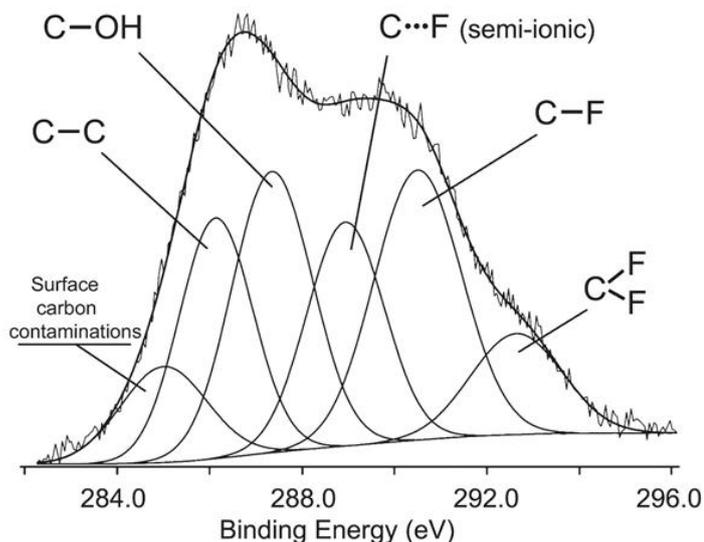


Рис.2. РФЭС-спектры жидкофазного фторирования гидролизного лигнина.

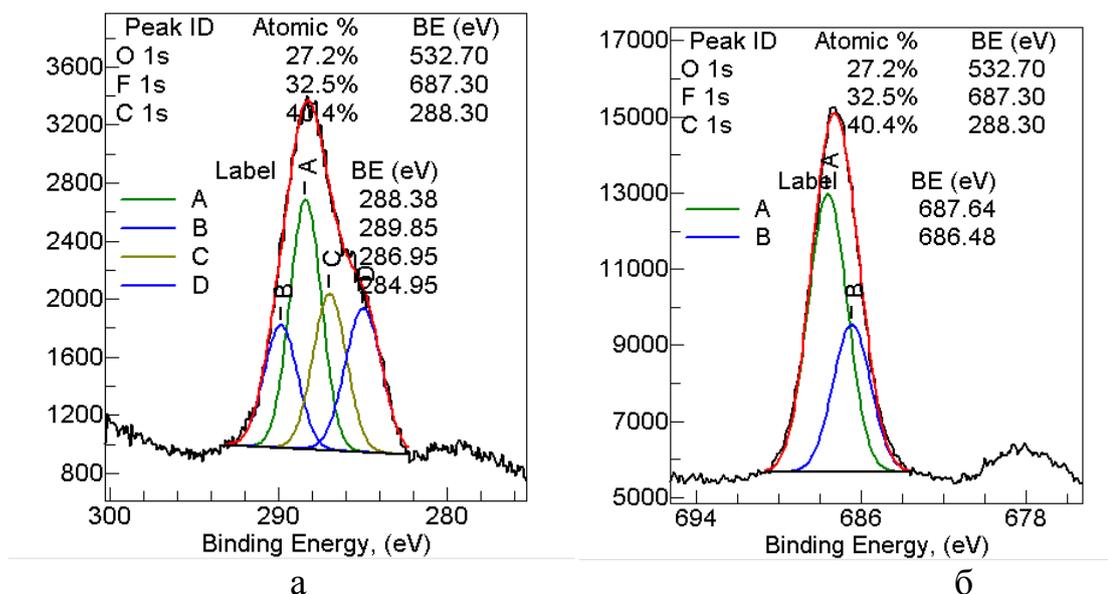


Рис.3. РФЭС-спектры фторированного лигнина: энергия связи 1s электрона C (а) и энергия связи 1s электрона F (б).

Методом РФЭС были проведены исследования древесины (Д) исходной и различных степеней фторирования. В таблице 1 приведены

данные энергий связи углерода, кислорода в древесине и фтора во фторированной древесине (ФД), содержащей более 30 ат.% фтора.

Таблица 1.

Данные РФС-спектроскопии исходной (Д) и фторированной древесины (ФД)

В-во	E _{св.} F1s, эВ			E _{св.} O1s, эВ		E _{св.} C1s, эВ					
Д				533.	3	288.	286.	285.			
Ат.%				32	7	34	27				
ФД	689.	687.	685.	534.	533.	293.	291.	290.	288.3	286.	285.
Ат.%	1	7	3	9	5	4	6	0	6	0	
Связь	CF3	COF	CF	COF	CO	CF3	CF2	COF	CO2,CF	CO	CC

Испытания систем Li/ГЛ, Li/ФГЛ Li/ФДС проводили с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимической системы оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,005 В при плотности тока 25 мА/г (рис. 4а, 5). И разрядом при постоянном сопротивлении внешней цепи 50 кОм (рис. 4б).

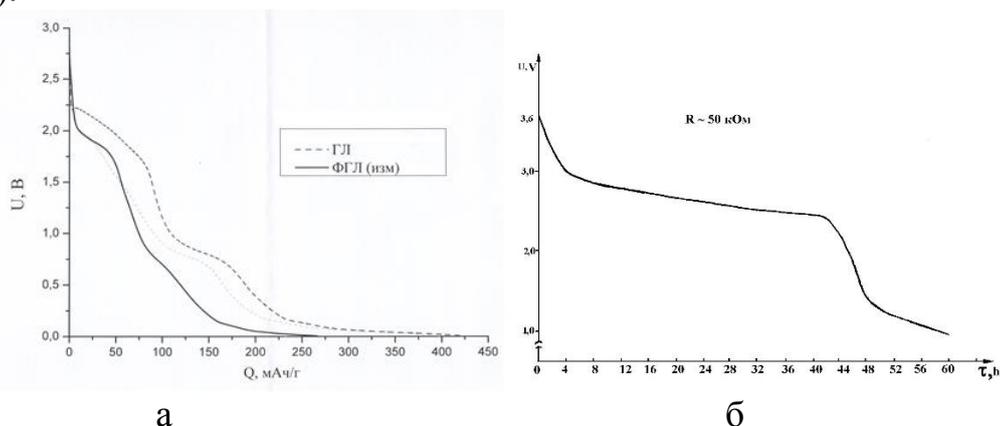


Рис.4. Разрядные кривые Li/ГЛ, фторированный (80° С) фтором гидролизный лигнин (ФГЛ).

Измерения электропроводности образца методом импедансной спектроскопии проводились на высокоточном комплексе, включающем в себя анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Solartron Dielectric Interface 1296 с использованием переменноточкового сигнала амплитудой 0.5 В диапазоне частот 0,1 Гц – 1 МГц с разверткой 10 точек на декаду. Удельная проводимость ФД $1,6 \cdot 10^{-11}$ См/см. На рис. 5 приведены разрядные кривые ФД разных степеней фторирования из которых следует, что фторированная древесина в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока обладает высокими разрядными характеристиками и представляет большой практический

интерес для создания нового класса катодных материалов на основе возобновляемого сырья – природных биополимеров.

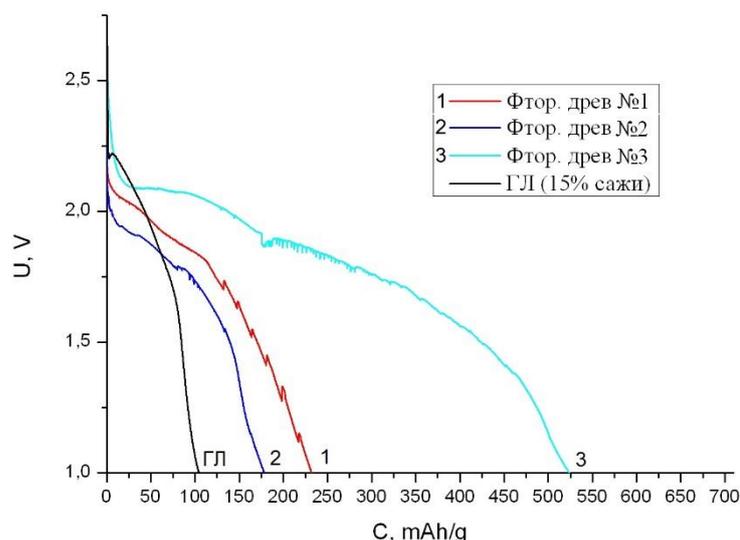


Рис. 5. Разрядные кривые Li/ФД различных степеней фторирования в сравнении с гидролизным лигнином (ГЛ).

Список литературы

1. S.V. Gnednikov, S.L. Sinebryukhov, D.P. Opra, L.A. Zemnukhova, A.K. Tsvetnikov, A.N. Minaev, A.A. Sokolov, V.I. Sergienko *Electrochemistry of Klason lignin* *Procedia Chemistry*, 2015 11 (2014) 96 – 100.
2. Способ получения катодного материала для химических источников тока. Цветников А.К., Опра Д.П., Матвеев Л.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. П. №2482571, опубликован 20.05.2013.
3. Способ получения фторированного углеродного материала: П. № 2036135 РФ, МКИ6 C01B 31/00/ Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. (РФ).-3 с.: ил., опубли. 27.05.1995 г.
4. S. Gnednikov, D. Opra, S. Sinebryukhov, A. Tsvetnikov, A. Ustinov, V. Sergienko, *Fabrication of Battery Cathode Material Based on Hydrolytic Lignin*// *J. of Solid State Electrochemistry*: Vol. 17, 2013, 10, 2611-2621.

СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАЗОЛОВ

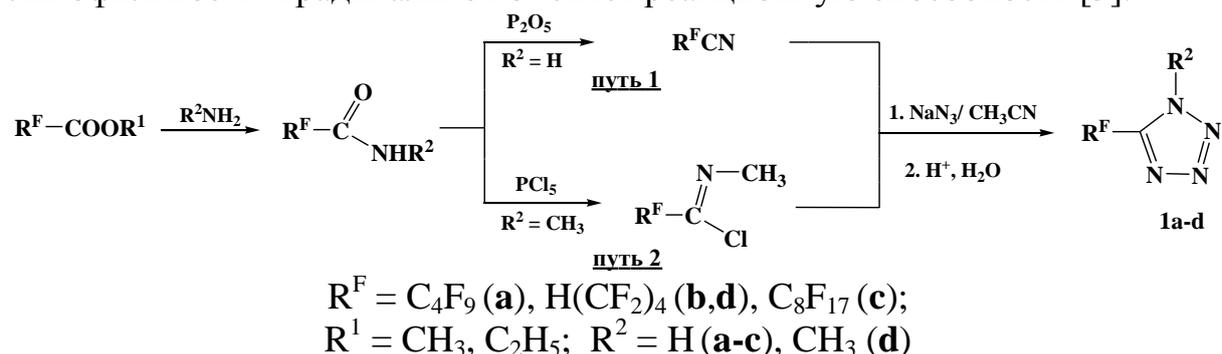
*Д.Л. Чижев, Р.И. Ишметова, Д.С. Ячевский, Г.Л. Русинов,
В. И. Филякова, В. Н. Чарушин*

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского
отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, ул. Софьи
Ковалевской, д.22/ул. Академическая, д.20. Тел./факс: (343) 369-30-58.

E-mail: vif@ios.uran.ru

Производные тетразола обладают уникальным комплексом свойств. Тетразольный цикл не раскрывается под действием кислот, щелочей, окислителей и восстановителей. Малотоксичные тетразолы интересны не

только как биологически активные соединения, но и как важные синтоны для получения оксадиазолов, триазолов, бензотриазепинов, формазанов и др. Соли тетразолия могут быть использованы как катализаторы межфазного переноса в реакциях окисления, ацилирования, образования ацилазидов и некоторых других [1,2]. Свойства производных тетразола довольно легко модифицируются за счет различных комбинаций заместителей у атомов азота и углерода. Так, введение в структуру соединений фторированных фрагментов обычно увеличивает их липофильность и радикально изменяет реакционную способность [3].



На основе эфиров полифторкарбоновых кислот нами осуществлен синтез новых тетразолов **1a-d**. N-незамещенные тетразолы **1a-c** получены известным путем 1,3-диполярного циклоприсоединения азиды натрия к полифторалкилнитрилам (путь 1). Схема получения N-метилзамещенного тетразола **1d** разработана впервые. Она базируется на конденсации метилимидоилхлорида октафторвалериановой кислоты с азидом натрия (путь 2). Следует отметить, что данный подход может быть использован для получения тетразолов с иными сочетаниями заместителей R^F и R^2 .

Во всех случаях тетразолы образуются в виде натриевых солей. Тетразолы **1a-d** выделяют путем обработки солей газообразным хлороводородом или раствором соляной кислоты.

Выходы соединений **1a-d** составляют 65-80 %. Индивидуальность, состав и строение тетразолов **1a-d** подтверждены данными ВЭЖХ, элементного анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР 1H и ^{19}F .

Список литературы

1. Afshin Sarvary, Ali Maleki. *Molecular Diversity*. **2015**, 19(1), 189.
2. Roh J., Vavrova K., Hrabalek A. *Europ. J. Org. Chem.* **2012**, 31, 6101.
3. Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. **2004**. 315 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (Проект 13-3-033-ЯЦ).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ТРИФТОРИДА АЗОТА

А.Р. Чолач, Д.В. Яковин*

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск

E-mail: cholach@catalysis.ru

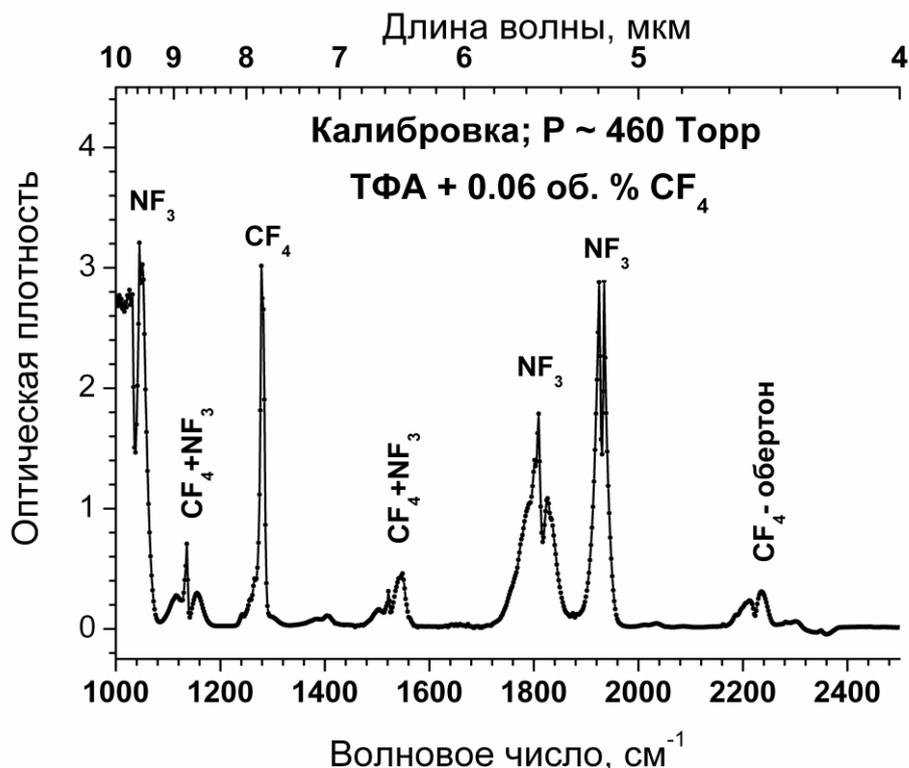
Трифторид азота (ТФА) является лидером мировых продаж на рынке «электронных» газов как оптимальный фторагент для контролируемого удаления SiO_2 в передовых нанотехнологиях по производству жидкокристаллических дисплеев, микропроцессоров и т.п. Основное преимущество ТФА перед традиционными реагентами (SF_6 ; $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$) состоит в наличии единственного побочного продукта – элементарного азота, который не нарушает ключевых свойств изделия, легко удаляется из рабочей зоны и исключает экологические проблемы производства. Оценка мирового потребления ТФА составляет ~ 10000 т (2011 г.); ~ 19500 т (2012 г.), при этом его рыночная стоимость определяется степенью чистоты: ~ \$70 (99.5%); ~ \$600 (99.99%); ~ \$1100 (99.9999%) за 1 кг. При изготовлении электронных схем с плотностью элементов ~ 10^{11} cm^{-2} используют ТФА с содержанием примеси, не более 50 ppm (чистота > 99.995%). Доля такого продукта составляет ~ 20% мирового производства ТФА и показывает устойчивую тенденцию к росту. Наиболее жесткие требования по чистоте относятся к углеродосодержащим примесям, которые в условиях применения ТФА могут образовывать проводящие графитоподобные конгломераты, нарушающие целевые функции изделия. Удаление CF_4 , в ряду других примесей, является наиболее сложной задачей из-за малых различий размеров молекул, высокой химической инертности CF_4 и близких температур кипения ТФА (144.1 К) и CF_4 (145.1 К). Ведущие компании крупнотоннажного производства ТФА в США, Японии и Южной Корее используют химический способ синтеза – с применением элементарного фтора, который содержит «биографическую» примесь CF_4 . Отечественные производители не представлены на мировом рынке, поскольку в России, к настоящему времени, не объявлено ни о промышленном, ни о пилотном производстве ТФА.

Количественный анализ ТФА является неотъемлемым элементом его производства, хранения и применения. В данной работе анализ рабочих газовых смесей проводили методами инфракрасной спектроскопии (ИК), с чувствительностью 3 ppm (IFS-113V Bruker), и масс-спектрометрии (МС), с чувствительностью 100 ppm (MX-7304). Исходный ТФА (~99.5%), после 5 лет хранения, в результате натекания из атмосферы и взаимодействия со стенками баллона из нержавеющей стали, содержал ~ 50 % N_2 и ~ 3 % O_2 .

Путем вакуумной дистилляции смесь довели до состава 99.5 % ТФА + 0.5 % CF_4 , при справочных коэффициентах чувствительности (к.ч.) по компонентам.

Калибровка ИК спектров

$\nu_{NF_3}, \text{ см}^{-1}$	$P_{total}^{calibr}, \text{ Торр}$	$P_{CF_4}, \text{ Торр}$	$P_{total}^{calibr} / P_{CF_4}$	$I_{CF_4}^{calibr} / I_{NF_3}^{calibr}$
1810	461.25	0.286	1613	3.38
1826				5.56



Калибровка масс-спектров

m/e	$P_{total}^{calibr}, \text{ Торр}$	$P_{CF_4}, \text{ Торр}$	$P_{total}^{calibr} / P_{CF_4}$	$I_{CF_4}^{calibr} / I_{NF_3}^{calibr}$
69 (CF_3^+) 52 (NF_2^+)	152.26	1.305	116.7	$5.40 \cdot 10^{-2}$

Применение калибровочных смесей позволяет установить точное

искомое значение $x_{CF_4} = \frac{100 \cdot [\hat{a} \cdot \%]}{(\alpha - 1) \cdot (P_{total}^{calibr} / P_{CF_4} - 1)}$ (где $\alpha \equiv \frac{I_{CF_4}^{calibr} / I_{NF_3}^{calibr}}{I_{CF_4}^{mix} / I_{NF_3}^{mix}}$; I_i^{mix}, I_i^{calibr} — интенсивности ИК/МС пиков в рабочей и калибровочной смеси), которое не зависит от к.ч.. Калибровочную смесь при давлении $P_{total}^{calibr} = P_{CF_4} + P_{mix}$ готовили смешением CF_4 (P_{CF_4}) и чистого ТФА (P_{mix}), с остатком CF_4 .

Содержание CF_4 контролировали по пику $\nu_{\text{CF}_4} \sim 1280 \text{ см}^{-1}$ (см. рис.) с нормировкой интенсивности по данным [<http://webbook.nist.gov/chemistry/>].

Интенсивности основных полос $\nu_{\text{NF}_3} = 1925 - 1935 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах, полученных после очистки ТФА, превысили допустимые пределы регистрации. Поскольку пик $\nu_{\text{NF}_3} \sim 1136 \text{ см}^{-1}$ содержит вклад от CF_4 , то количественный анализ проведен по $\nu_{\text{NF}_3} \sim 1810$ и $\sim 1826 \text{ см}^{-1}$. Результаты исследования исходного, очищенного ТФА и калибровочных смесей приведены в таблицах. Глубокую очистку ТФА проводили по авторской лабораторной методике, которая основана на сходстве и различии индивидуальных физико-химических свойств ТФА и CF_4 и предполагает доведение ТФА от ~ 70 - 90% до, теоретически, произвольной степени чистоты. Суть метода составляет коммерческую тайну и подлежит патентованию. Один цикл очистки газовой смеси $\sim 30 \text{ г}$ занимает ~ 1 час, потеря ТФА при этом близка к x_{CF_4} . Масштабирование лабораторной методики не представляет видимых затруднений. Необходимые инвестиции пренебрежимо малы по сравнению с ожидаемой прибылью, при этом основные расходы предполагают приобретение стандартного промышленного и аналитического оборудования для непрерывного контроля состава рабочей газовой смеси.

Комментарий	$I_{\text{CF}_4}^{\text{mix}} / I_{\text{NF}_3}^{\text{mix}}$	α	x_{CF_4} , ppm	x_{NF_3} , об. %
ИК-спектроскопия, очищенный ТФА				
$\nu_{\text{NF}_3} = 1810 \text{ см}^{-1}$	0.8094	4.18	195	99.9805
$\nu_{\text{NF}_3} = 1826 \text{ см}^{-1}$	1.3077	4.25	190	99.9810
Масс-спектрометрия, исходный и очищенный ТФА				
Исходная смесь, $\sim 30 \text{ г}$	-	-	~ 5000	~ 99.500
2 цикла очистки	$33.48 \cdot 10^{-4}$	16.1	570	99.994
3 цикла очистки (пик CF_3^+ не отличим от фона)	$7.75 \cdot 10^{-4}$	69.7	< 100	> 99.990
Через 1 час	$9.30 \cdot 10^{-4}$	58.7	150	99.985
Через 2 часа	$11.09 \cdot 10^{-4}$	48.7	180	99.982

Таблица показывает приемлемое согласие в результатах анализов, проведенных методами ИК и МС. Достоинство МС состоит в простоте организации непрерывного контроля газовых смесей, в то же время, данный метод неприменим при содержании примесей $< 100 \text{ ppm}$. ИК анализ требует более весомых затрат времени и средств, но его высокая чувствительность, $< 3 \text{ ppm}$, гарантирует высокую точность в определении чистоты целевого продукта.

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНОВ

В.Н. Ковтонюк

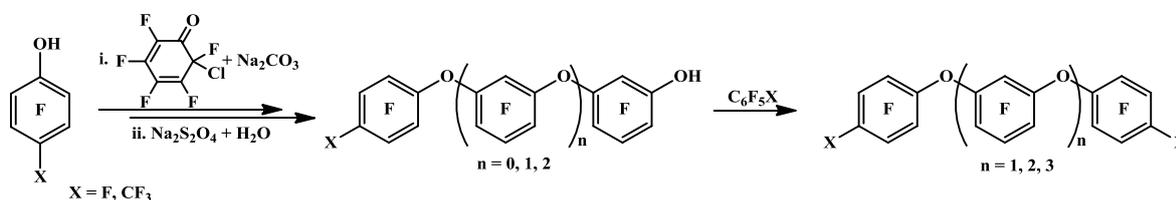
Новосибирский институт органической химии

им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9; e-mail:

kovtonuk@nioch.nsc.ru

Доступность, высокая и разнообразная реакционная способность, а также легкость ароматизации полифторированных циклогексадиенонов делает их удобными полупродуктами для синтеза фторсодержащих органических соединений различных классов. Ранее нами на базе последовательности реакций перфтор-4 фенокси-2,5-циклогексадиенона с различными фенолами и последующего восстановления образующихся производных был разработан метод синтеза разветвленных полифторированных полифениловых эфиров [1,2]. Использование в данной последовательности реакций пентафтор-6-хлор-2,4-циклогексадиенона позволяет проводить синтез линейных полифторированных полифениловых эфиров с различным количеством ароматических ядер в молекуле.



«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-08869»

Список литературы

1. Ковтонюк, В.Н., Кобрина, Л.С., *Журн. орган. химии*. **1991**. Т. 27. Вып. 11. С. 2289-2297.
2. Ковтонюк, В.Н., Кобрина, Л.С., *Журн. орган. химии*. **1999**. Т. 35. Вып. 1. С. 82-86.

Содержание

SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES HAVING A PENTAFLUOROSULFANYL SUBSTITUTION AT PERIPHERAL POSITIONS <i>Norio Shibata</i>	3
DEVELOPMENT OF NEW FLUORO-FUNCTIONALIZATION REAGENTS <i>Norio Shibata</i>	4
СИНТЕЗ, ВНУТРЕННЯЯ ПОДВИЖНОСТЬ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ И $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ <i>Т.Ф. Антохина, В.Я. Кавун, Н.Н. Савченко, А.Б. Подгорбунский, Т.А. Кайдалова</i>	6
СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С ГАЛОГЕНАЛКАНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ. <i>Р.А. Бредихин^{1,2}, А.М. Максимов¹, В.Е. Платонов¹</i>	12
ХИМИЯ ФТОРА В РОССИИ: БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ <i>В.М. Бузник^{1,2}, И.В. Зибарева^{3,4}</i>	15
ХЕМОСТОЙКИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЕЙ ФТОРОПЛАСТА 4Д ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ <i>С.Ю. Вавилова, Н.П. Пророкова</i>	16
ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРФТОРДИАРИЛОВ ИЗ ПЕРФТОРАРИЛЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПЕРФТОРАРЕНОВ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК KF И CsF НА РЕАКЦИИ. <i>А.С. Виноградов, В.Е. Платонов</i>	21
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРОАНТИМОНАТОВ(III) МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ <i>Е.И. Войт, Л.А. Земнухова, А.А. Удовенко</i>	24
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ФТОРОАНТИМОНАТОВ(III) МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ <i>Войт Е.И., Земнухова Л.А., Удовенко А.А.</i>	25
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ИЗ КАТОДНОГО ОСАДКА <i>Ф.А. Ворошилов</i>	30

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ РЕНИЯ <i>В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин</i>	33
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ РЕНИЯ МЕТОДОМ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА РЕНИЯ <i>В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин</i>	36
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЫСШИХ ФТОРИДОВ РЕНИЯ <i>В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин</i>	39
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ: ВЗГЛЯД ИЗ КУРЧАТОВСКОГО ИНСТИТУТА <i>А.Ю. Гагаринский А.Л. Шимкевич</i>	43
СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВО ФТОРОЦИРКОНАТНО-ФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ <i>В.К. Гончарук, В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, С.А. Сарин, В.Е. Силантьев, И.Г. Масленникова</i>	44
ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА УГОЛЬНЫХ АНОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРА <i>Дамм Ю.П., Лавренова Е.А., Жеронкина О.Г., Софронов В.Л.</i>	50
НОВЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ДИФТОРКАРБЕНА <i>А.Д. Дильман, В.В. Левин</i>	51
ФТОРИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА. <i>И.А. Екимова^{1,2}, Т.С. Минакова¹, В.М. Бузник¹, В.В. Козик¹</i>	54
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРФТОРПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ, В БЛИЖНЕМ ИК И ТЕРАГЕРЦОВОМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДИАПАЗОНАХ. <i>А.А. Жаров², М.С. Китай¹, И.Б. Коновалова², С.И. Молчанова¹, М.М. Назаров¹, В.И. Соколов¹</i>	58
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА И ЕГО ПЕРФТОРАЛКИЛ- И ПЕНТАФТОРФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ С СО В СРЕДЕ SbF_5 <i>Я. В. Зонов^{а,б}, В. М. Карпов^а, В. Е. Платонов^а</i>	62
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $TeO_2-P_2O_5-PbO-PbF_2-EuF_3$ <i>Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Гончарук В.К., Масленникова И.Г.</i>	65
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОРМЫ ПТФЭ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ <i>^аИгнатъева Л.Н., ^бБузник В.М.</i>	67

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА РУТИЛЬНОЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ИЗ РАСТВОРОВ СОДЕРЖАЩИХ ФТОРАММОНИЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ТИТАНА <i>А.С. Кантаев, А.Л. Лаптур</i>	69
ВЫДЕЛЕНИЕ Ti-ПОРОШКА ИЗ СМЕСИ ФТОРИДНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>В.А. Карелин, А.Н. Страшко, Е.В. Сорокина</i>	71
ТЕЛОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА: РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА. <i>Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куц, В.М. Бузник</i>	75
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА. <i>Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куц, В.М. Бузник</i>	76
1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АРИЛНИТРИЛОКСИДОВ К ПОЛИФТОРИРОВАННЫМ ЦИКЛОГЕКСА- 2,4-ДИЕНОНАМ И БИЦИКЛО[2.2.2]ОКТА-2,5-ДИЕНОНАМ <i>В.Н.Ковтонюк, Ю.В.Гатилов</i>	77
НЕВОДНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ <i>Е.К. Копкова, М.А. Муждабаева, П.Б. Громов</i>	79
ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА <i>Т.Ю. Кумеева, Н.П. Пророкова</i>	82
О ЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМОВ ФТОРА И КИСЛОРОДА В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОКСОФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ <i>Н.М. Лапташ, А.А. Удовенко</i>	86
ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ ДИФЕНИЛ- И ДИПИРИД-3-ИЛ- ДИСЕЛЕНИДЫ КАК РЕАГЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА <i>А.Г. Макаров, А.Ю. Макаров, И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.В. Зибарев</i>	88
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ <i>Е.В. Малыхин,^а Т.А. Ваганова,^а А.И. Плеханов,^б С.Л. Микерин,^б А.Э. Симанчук^б</i>	91
СИНТЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ 2,1,3-БЕНЗОТИА/СЕЛЕНАДИАЗОЛОВ	

<i>Т.Ф. Михайловская, А.Г. Макаров, А.Ю. Макаров, И.Ю. Багрянская, А.В. Зибарев</i>	96
СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА VF_2 И VPh_2 КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ 6,7-ДИФТОР-8- ГИДРОКСИХИНОЛИНА	
<i>Т.Н. Мошкина¹, Э.В. Носова¹, Г.Н. Липунова², В.Н. Чарушин²</i>	97
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОКСИ- И ТИИРАНОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>С.А. Налетько, Т.И. Горбунова, А.Я. Запезалов, М.Г. Первова, К.А. Плотникова, М.С. Топорова, В.И. Салоутин</i>	99
РЕАКЦИИ 1,2,4-ТРИФТОРТРИХЛОРБЕНЗОЛА С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ	
<i>П.В. Никульшин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов</i>	103
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ФТОРАЛЛИЛОВЫХ СПИРТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ МЕДИ(I) СОЛЬВОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЕМ-ФТОРГАЛОГЕНЦИКЛОПРОПАНОВ	
<i>М.А. Новиков, Н.В. Волчков, М.Б. Липкинд, О.М. Нефедов</i>	106
ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПИРОГИДРОЛИЗА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА	
<i>Островский Д.Ю.¹, Жерин И.И.²</i>	108
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФТОРИДА ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ С УГЛЕРОДОМ	
<i>Д.С. Пашкевич¹, Д.А. Мухортов³, Ю.И. Алексеев², В.Б. Петров², П.С. Камбур³, В.В. Капустин¹, Б.М. Ласкин⁴</i>	111
СИНТЕЗ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРПОЛИПЕРОКСИДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА КИСЛОРОДОМ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ	
<i>В.Б. Петров¹, Д.С. Пашкевич², Ю.И. Алексеев¹, Д.А. Мухортов¹, М.П. Камбур¹, В.Г. Барабанов¹, Е.В. Ирисова¹, В.В. Беренблит³, Н.В. Лебедев³</i>	115
СИНТЕЗ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРПОЛИПЕРОКСИДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ФТОРИНИЦИРОВАННЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОМ ГАЗОЖИДКОСТНОМ РЕАКТОРЕ	
<i>В.Б. Петров¹, Д.С. Пашкевич², Ю.И. Алексеев¹, Д.А. Мухортов¹, М.П. Камбур¹, В.Г. Барабанов¹, Е.В. Ирисова¹, С.И. Озол¹</i>	117

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>В.Е. Платонов</i>	121
ФТОРПОЛИМЕРЫ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Н.П. Пророкова¹, В.М. Бузник²</i>	121
СИНТЕЗ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ХЛАДОНОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ВЫСОКОАКТИВНОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО Cr-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА <i>С.И. Решетников, Л.Г. Симонова, А.А. Зирка, Л.А. Исупова</i>	124
ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИДИН-2-ОНОВ С МОЧЕВИНОЙ <i>Л. В. Салоутина, А. Я. Запезалов, П. А. Слепухин, М. И. Кодесс, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин</i>	128
ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ - МОДИФИКАЦИЯ И СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ <i>Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев</i>	130
СИНТЕЗ 1-ГИДРОКСИ-2-(ПЕРФТОРАРИЛ)ИМИДАЗОЛОВ <i>Б. А. Селиванов, В.А. Савельев, А.Я. Тихонов, А.С. Виноградов, В.Е. Платонов</i>	134
СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА И ИХ ДАЛЬНЕЙШАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПУТЕМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ФТОРА <i>Н.Ю. Селихова¹, А.Г. Макаров^{1,2}, А.Ю. Макаров^{1,2}, Ю.Г. Слижов¹, А.В. Зибарев^{1,2}, В.С. Мальков¹, И.Ю. Багрянская²</i>	135
ТЕХНОЛОГИЯ ВСКРЫТИЯ КОНЦЕНТРАТА АКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНА ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ <i>А.А. Смороков</i>	142
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА $KVrF_4$ ФТОРИРОВАНИЕМ БРОМИДА КАЛИЯ <i>В.И. Соболев, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов, С.И. Ивлев, И.И. Жерин</i>	144
ПОЛИМЕРНАЯ ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОПТИКА НА ОСНОВЕ НОВЫХ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ АКРИЛАТОВ <i>В.И. Соколов*, А.С. Ахманов*, И.М. Ашарчук*, В.М. Бузник**, С.М. Игумнов***, А.А. Тютюнов***, К.В. Хайдуков*, В.Я. Панченко*</i>	148
НОВАЯ ЖИЗНЬ ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНА <i>А.А. Тютюнов^{ab}, А.В. Синько^{ab}, Н.Д. Каграманов^a, С.Р. Стерлин^a, С.М. Игумнов^{ab}</i>	151

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА <i>Д.О. Усатенко^{1,2}, Р.А. Бредихин^{1,2}, А.М. Максимов¹, В.Е. Платонов¹</i>	155
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,2- ЭПОКСИПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНА С <i>o</i> -ДИАМИНОАРЕНАМИ <i>Т.И. Филякова, В.И. Филякова, А.Я. Запезалов, М.И. Кодесс, П.А. Слепухин, В.И. Салоутин.....</i>	158
ЛИТИЕВЫЕ ЕНОЛЯТЫ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 3-КЕТОЭФИРОВ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КУМАРИНОВ <i>В. И. Филякова, Н. С. Болтачева, П.А. Слепухин, М.Г. Первова, В. Н. Чарушин</i>	161
УЛУЧШЕНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ <i>А.П. Харитонов^{1,2}</i>	162
УПРОЧНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ФТОРИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ <i>А. П. Харитонов^{1,2}, А.Г. Ткачев², Г.В. Симбирцева¹, А.Н. Блохин², Т.П. Дьячкова², А.В. Максимкин³, Д.И. Чусов³</i>	167
РЕГУЛИРОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ/ГИДРОФОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГАЗОФАЗНОЙ ПРИВИВКОЙ МОНОМЕРОВ <i>А. П. Харитонов^{1,2}, Jinlong Zha^{3,4}, M. Dubois^{3,4}</i>	168
АРОМАТИЗАЦИЯ ОКСИМОВ 3-ПЕРФТОРАЛКИЛ-6,7-ДИГИДРО-1 <i>H</i> - ИНДАЗОЛ-4(5 <i>H</i>)-ОНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ <i>Т.С.Хлебникова, Ю.А.Пивень, Ф.А.Лахвич.....</i>	169
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ХИММОТОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА «ФОРУМ» <i>Цветников А.К.</i>	170
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРПРОИЗВОДНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ <i>Цветников А.К., Матвеев Л.А., Курявый В.Г., Устинов А.Ю., Николенко Ю.М., Опра Д.П., Соколов А.А., Синебрюхов С.Г., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И.</i>	175
СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАЗОЛОВ <i>Д.Л. Чижов, Р.И. Ишиметова, Д.С. Ячевский, Г.Л. Русинов, В. И. Филякова, В. Н. Чарушин</i>	179

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ТРИФТОРИДА АЗОТА <i>А.Р. Чолач, Д.В. Яковин*</i>	181
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ДИАЦЕТИЛЕНЬ: СШИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ПОЛИГЛИЦИДИЛАЗИДА <i>Д.С. Ячевский, Г.Л. Русинов, В. И. Филякова, В. Н. Чарушин</i>	185

Научное издание

ХИМИЯ ФТОРА

Материалы X Всероссийской конференции,
приуроченной к 100-летию со дня рождения
член-корреспондента АН СССР Ю.В. Гагаринского

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 26.05.2015. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 11,17. Уч.-изд. л. 10,10.
Заказ 364-15. Тираж 150 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru