

## СОДЕРЖАНИЕ

### СЕССИЯ I

<b>Н.Н. Логинова</b> Российские фторполимеры между прошлым и будущим .....	11
<b>А.Л. Виллемсон</b> Тенденции развития мирового рынка фторполимерных продуктов .....	12
<b>А.П. Харитонов, Ю.Л. Москвин, E. Drioli, G.De Luka</b> Улучшение потребительских свойств полимерных изделий методом прямого фторирования. Фундаментальные результаты и возможности практического применения .....	14
<b>Д.П. Кирюхин, А.И. Большаков, И.П. Ким, Г.А. Кичигина, В.М. Бузник</b> Синтез, свойства и перспективы использования теломеров тетрафторэтилена в ацетоне .....	15
<b>Л.Н.Никитин, А.Ю.Васильков, Ю.Е.Вопилов, Э.Е.Саид-Галиев, М.О.Галлямов, А.А.Самойленко, Л.Л.Гервиц, В.М.Бузник, А.Р.Хохлов</b> Фторполимеры и сверхкритический диоксид углерода .....	16
<b>В.Г. Назаров, Е.Б. Баблюк, В.И. Севастьянов, В.П. Столяров, М.В. Гагарин, В.А. Баранов, Л.А. Евлампиева</b> Гомогенные и мозаичные фторсодержащие поверхностные нано- и микроструктуры в полимерах .....	17

### СЕССИЯ II

<b>В.М. Бузник</b> Новые подходы во фторполимерном материаловедении .....	18
<b>В.Н. Василец, В.И. Севастьянов</b> Создание новых гемосовместимых материалов на основе фторполимеров с использованием технологий плазмохимического и фотохимического модифицирования .....	19
<b>Н.П. Пророкова, В.М. Бузник, Л.Н. Никитин, Д.П. Кирюхин, А.П. Харитонов</b> Возможности использования политерафторэтилена для придания специальных свойств синтетическим волокнистым материалам .....	20
<b>Э.К. Кондрашов</b> Сополимеры винилиденфторида и покрытия для защиты ПКМ от внешних воздействий .....	21
<b>К.П. Гриценко, В. Ксенцов, С. Шрадер, Х. Беуер, Б. Гримм, Д. Прешер, Ю.В. Коломзаров, Б. Сервет, С. Еноуз-Ведренне, Г. Гай, В.А. Барачевский, А.О. Айт, А.М. Горелик, Т.М. Валова</b> Тонкие нанокompозитные пленки на базе ПТФЭ .....	22
<b>Т.П. Кулагина, П.С. Маникин, О.М. Вяселев, Д.В. Пугачев, А.М. Столин</b> Определение топологической структуры фторопласта методом ЯМР .....	23

<b>А.А. Жаров, И.А. Гузьева, О.К. Николаева</b> Синтез и закономерности получения новых фторсодержащих полимеров при высоких давлениях.....	24
--	----

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

<b>Н.К. Подлеская, Н.Б. Невинская, Н.Н. Логинова</b> Проблемы фторопласта-40 .....	25
<b>И.П. Ким, А.Ф. Шестаков, В.А. Бендерский</b> Коллоидные растворы олигомеров тетрафторэтилена в ацетоне.....	26
<b>А.Б. Гильман, М.С. Пискарев, М.Ю. Яблоков, А.А. Кузнецов</b> Модификация поверхности пленок фторсодержащих полимеров под воздействием низкотемпературной плазмы.....	27
<b>А.В. Тарасов, Г.А. Киракосян, А.С. Алиханян, И.В. Архангельский</b> Превращения фторполимера F42 при пиролизе и взаимодействии с переходными металлами.....	28
<b>Г.А. Емельянов, В.М. Родин, В.Е. Юдин</b> Полифторированные радикалы для модификации наночастиц и полимерных систем.....	29
<b>Б.А. Логинов</b> Практическое применение фторполимеров (ФП).....	30
<b>В.Г. Курявый, В.М. Бузник, Л.Н. Игнатьева</b> Синтез фторсодержащих соединений в плазме продуктов фторопласта.....	31
<b>Ю.А. Смирнова, Н.Б. Владер, Н.К. Подлеская, Н.Н. Логинова</b> Экструзионные пленки из термопластичных фторполимеров .....	32
<b>Е.И. Беляева, Р.К. Идиатулов, Е.О. Омарова, А.П. Харитонов, А.Г. Дедов, В.М. Бузник</b> Влияние прямого фторирования полимерных материалов на сорбцию нефтепродуктов .....	33
<b>С.А. Дедов, А.С. Мурин, В.Ю. Филатов, В.М. Бузник</b> Гидротермальный метод переработки промышленных отходов политетрафторэтилена.....	34
<b>С.Ю. Вавилова, Н.П. Пророкова, В.М. Бузник</b> Получение и свойства полипропиленовой нити, армированной ультрадисперсным политетрафторэтиленом .....	35
<b>О.М. Горбенко, Л.Н. Игнатьева, А.Б. Слободюк, А.К. Цветников, В.М. Бузник</b> Исследование свойств низкотемпературной фракции, выделенной из нанодисперсного политетрафторэтилена .....	36
<b>С.А. Слепцова, Е.С. Афанасьева, В.П. Григорьева</b> Структура и свойства фторопласта-4, модифицированного слоистыми силикатами.....	37
<b>А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова</b> Терморасширенный графит как модификатор политетрафторэтилена.....	38
<b>А.В. Акимов, В.А. Белов, Д.А. Тюрин, Е.Я. Мисочко</b> ИК-спектроскопия и строение радикального интермедиата $\text{XeF}_3$ .....	39

<b>С.Л. Фукс, С.В. Хитрин, С.А. Казинков, В.Ю. Филатов</b> Исследование возможности термодеструкции твердых отходов процессов производства фторполимеров.....	40
---	----

<b>А.К. Цветников</b> Термоградиентный метод синтеза высокодисперсных фторуглеродных материалов.....	41
--	----

### СЕССИЯ III

<b>В.Г. Барабанов, Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, О.В. Ландратова</b> Технологические особенности промышленного получения предельных и непредельных фторидов элементов.....	42
--	----

<b>С.М. Игумнов, Г.И. Леконцева, А.А. Шипигусев, В.Л. Дон, К.С. Наринян, А.А. Заболотских</b> Новые методы синтеза базовых фторорганических соединений.....	43
--	----

<b>Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, П.С. Камбур, В.Б. Петров, Ю.И. Алексеев, М.П. Камбур</b> Фторирование газообразных соединений элементарным фтором в режиме гомогенного и диффузионного горения.....	44
--	----

<b>Н.И. Делягина, В.Ф. Черстков</b> Производные гексафторизобутилена.....	45
--	----

<b>Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов</b> Полифтораренсульфонилгалогениды. Превращения сульфониалгалогенидной функции.....	46
---	----

<b>А.Ю. Волконский, Э.М. Каграманова, Н.Д. Каграманов</b> Фторсодержащие $\beta,\beta$ -дизамещенные триметилсилилвиниловые эфиры. Синтез и реакции с $\alpha,\alpha$ -дифторалкиламинами.....	47
--	----

<b>Т.С. Кострюкова, Г.В. Затонский, Н.В. Васильев</b> Внутримолекулярное циклоприсоединение фторсодержащих 1,3,4-оксадиазолов.....	48
--	----

### СЕССИЯ IV

<b>В.И. Салоутин, Я.В. Бургарт, О.Н. Чупахин</b> Фторированные 2-функционализированные 1,3-дикарбонильные соединения в органическом синтезе.....	49
--	----

<b>А.С. Голубев, В.О. Богомолов, А.Ф. Шидловский, Л.Г. Деженкова, А.А. Штиль, А.С. Перегудов, Н.Д. Чкаников</b> Синтез фторалкилсодержащих аналогов противоопухолевого алкалоида луотонина А.....	50
---	----

<b>Я.В. Бургарт, М.В. Горяева, В.И. Салоутин</b> Синтез бензо[4,5]имидазо[1,2-А]пиримидинов на основе этил-3-оксо-3-полифторалкил-2-этоксиметилиденпропионатов.....	51
---	----

<b>Д.В. Гусев, А.А. Кадыров, М.О. Шелудько, О.Н. Вешкурова, В.В. Максимов, В.В. Узбеков, Ш.И. Салихов, А.С. Перегудов, М.Ю. Антипин, К.А. Лысенко, Н.Д. Чкаников</b> Полифторированные хромены.....	52
--	----

**В.И. Филякова, Н.С. Болтачева, Д.Л. Чижов, Д.С. Ячевский,  
П.А. Слепухин, Д.В. Севенард, В.Н. Чарушин**  
Литиевые еноляты фторалкилсодержащих 1,3-дикарбонильных соединений: синтез, строение, амбидентные свойства..... 53

**В.Б. Соколов, А.Ю. Аксиненко, Т.А. Епишина,  
Т.В. Горева, И.В. Мартынов**  
Реакции циклоконденсации 1,2- и 1,3-бисэлектрофилов, синтезированных на основе метилтрифторпирувата и гексафторацетона..... 54

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

**Т.С. Кострюкова, Н.П. Ивановская, Н.С. Осин,  
Г.В. Затонский, Н.В. Васильев**  
Фторсодержащие тетракетоны для иммунофлуоресцентного анализа..... 55

**В.Н. Ковтонюк, Л.С. Кобрина, А.А. Рябичев**  
Синтез полифторированных циклогексадиен-спиро-диоксазолов ..... 56

**И.В. Щур, Е.В. Щегольков, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин**  
Взаимодействие фторалкилсодержащих 2,2'-(4,4'-дифенил)гидразонов бис(1,2,3-трионов) с гидразинами ..... 57

**Н.С. Болтачева, П.А. Слепухин, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин**  
Необычные превращения этил-4,4,4-трифтор-3-оксибутеноата лития..... 58

**Д.Л. Чижов, Д.С. Ячевский, П.А. Слепухин, И.Г. Овчинникова,  
О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин**  
Фторсодержащие бис(1,3-дикетоны), модифицированные полиэфирными фрагментами, и гетероциклы на их основе..... 59

**Г.Т. Щетников, М.А. Зотова, С.Н. Осипов**  
 $\alpha$ -CF<sub>3</sub>- $\alpha$ -аминокислоты с интернальной тройной связью: синтез и внутримолекулярная циклизация в 1,5-дегидропролин..... 60

**В.И. Поткин, Ю.А. Зубенко, В.Л. Широкий, Е.Е. Николаева,  
А.И. Быховец, Р.М. Золотарь, В.М. Гончарук**  
Фторсодержащие эфиры 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и их биологическая активность ..... 61

**Т.И. Филякова, А.Я. Запевалов, М.И. Кодесс,  
П.А. Слепухин, В.И. Салоутин**  
Окись димера гексафторпропилена в реакциях с 1,2-динуклеофилами ..... 62

**И.Н. Гайдуков, Л.М. Попова**  
Изучение взаимодействия смоляных кислот и их функциональных производных (хлорангидридов и смешанных ангидридов) с фторсодержащими спиртами ..... 63

**Д.Ю. Вебрицкий, М.А. Курыкин**  
Реакции 2,4,6-трис(перфторалкил)-5-фторпиримидинов с о-нуклеофильными реагентами ..... 64

**А.Ф. Гонтарь, В.Л. Дон, Э.В. Игумнова, С.М. Игумнов**  
1,1-дигидроперфторалкиламины..... 65

<b>Ю.В. Зейфман, С.Р. Стерлин</b> Синтез 2-алкокситетрафторпропионовых кислот и термолиз их солей.....	66
<b>И.Ю. Каргаполова, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников</b> Подходы к синтезу эпоксизамещенных полифторпирилоцианинов.....	67
<b>Г.И. Каурова, В.А. Маталин, А.А. Красильников, В.Г. Барабанов, Б.Н. Максимов</b> Электрохимическое фторирование в синтезе фторорганических соединений.....	68
<b>Г.И. Каурова, В.А. Маталин, Н.В. Пеганова, А.А. Людикайнен, Н.Б. Лесневская, Н.В. Пузанова, Т.В. Михайлова</b> Некоторые особенности синтеза перфторполиэфиров.....	69
<b>Г.И. Каурова, В.А. Маталин, В.И. Грибель, В.В. Беренблит</b> Хроматомасс- и ЯМР <sup>19</sup> F-спектральное исследование продуктов электрохимического фторирования трипропил- и триаллиламинов.....	70
<b>Г.И. Каурова, В.А. Маталин, Н.Б. Лесневская</b> Исследование анодного поведения никеля в жидком фтористом водороде.....	71
<b>З.Л. Баскин, В.Т. Орехов, А.Н. Голубев, В.Ю. Филатов</b> Использование обедненного гексафторида урана в качестве фторирующего агента в производстве фторорганических соединений.....	72
<b>Я.В. Зонов, В.М. Карпов, В.Е. Платонов</b> Превращения полифторированных 1-оксобензоциклоалкенов в системах, содержащих пятифтористую сурьму.....	73
<b>М.Л. Кештов, Т.Е. Григорьев, В.С. Мирошников, А.Р. Хохлов</b> Новые фторсодержащие фенилзамещенные полифенилены.....	74
<b>А.А. Козловский, С.И. Кузина, Д.А. Гордон, В.А. Володина, А.С. Есманский, М.В. Гудков, А.И. Михайлов</b> Экстремальная реакционная способность в свободно-радикальных реакциях низкотемпературного галогенирования.....	75

## СЕССИЯ V

<b>П.П. Федоров, О.К. Алимов, Т.Т. Басиев, М. Дорошенко, В.А. Конюшкин, С.В. Кузнецов, В.А. Маслов, Ю.В. Орловский, В.В. Осико, К.В. Дукельский, И.А. Миронов, А.Н. Смирнов, Е.А. Гарибин, М.Ш. Акчурин, Р.В. Гайнутдинов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов, О.В. Палашов, А.А. Лугинина, Г.М. Шапочкин</b> Фторидная оптическая нанокерамика.....	76
<b>И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Н.М. Лапташ</b> Оксифториды с кубической структурой — фазовые переходы, калорические и термические эффекты.....	77
<b>А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурын</b> Фторпроводящие твердые электролиты.....	78
<b>А.В. Окотруб</b> Электронное строение фторированных углеродных наноматериалов.....	79

<b>П.Н. Дьячков</b> Структура и электронное строение фторированных нанотрубок и фуллеренов .....	80
<b>О.Б. Громов, В.А. Середенко</b> Очистка тетрафторида кремния от фторидов фосфора .....	81
<b>С.В. Кузнецов, П.П. Федоров, В.В. Осико</b> Нанофториды .....	82
<b>Е.Б. Меркулов, В.К. Гончарук, В.Я. Кавун, Р. М. Ярошенко</b> Стеклообразование в системах на основе $ZrF_4$ и $BiF_3$ .....	83

## СЕССИЯ VI

<b>В.Н. Митькин</b> Достижения и тенденции в развитии химии фторидов благородных металлов (обзор) .....	84
<b>В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, Е.И. Войт, С.Л. Синябрюхов, Е.Б. Меркулов, В.К. Гончарук</b> Ионная подвижность, строение и ионный транспорт в стеклах в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_n$ ( $M = Li, Na, K, Sr, Ba, Pb$ ) .....	85
<b>Е.Г. Ильин</b> О лабильности фторсодержащих комплексов циркония и гафния в растворах .....	86
<b>А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко</b> Фтороаммонийные технологии в переработке минерального сырья .....	87
<b>Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова</b> Фторсодержащие координационные полимеры олова (II) .....	88
<b>В.О. Гельмбольдт, Э.В. Ганин, М.С. Фонарь, Ю.А. Симонов, Я. Липковский</b> Стабилизация фторокомплексов <i>p</i> - и <i>d</i> -элементов в супрамолекулярных соединениях с краун- и азкараун-эфирами .....	89

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

<b>М.Б. Серегин, А.Ю. Кузнецов</b> Исследование взаимодействия газообразного фтористого водорода с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов и термического разложения образующихся гидрофторидов .....	90
<b>В.А. Притужалов, А.А. Виноградов, Е.В. Хомякова, Е.И. Ардашникова, В.А. Долгих</b> Исследование термических свойств анионпроводящих фаз: флюоритоподобной фазы $Bi_{1-x}Te_x(O, F)_{2+8}$ ( $x=0,50-0,77$ ) и оксофторидных стекол на основе $TeO_2$ .....	91
<b>А.А. Фёдорова, С.Ю. Архипенко, И.В. Морозов, П.П. Фёдоров</b> Новый способ получения твёрдых растворов $YbF_3-CaF_2$ и $NdF_3-CaF_2$ .....	92
<b>А.В. Герасименко, И.А. Ткаченко, Р.Л. Давидович, Т.Ф. Антохина, Е.Б. Меркулов</b> Комплексный анион $[NbOF_3]^{2-}$ в пентафторооксониобатах (V)	

состава $(C_2H_6NO_2)_2[NbOF_5]$ , $(C_3H_8NO_2)_2[NbOF_5] \cdot 2H_2O$ , $K_4[Sb_2F_8][NbOF_5]$ и $Mn[NbOF_5] \cdot 4H_2O$ .....	93
<b>Е.Я. Мисочко, А.В. Акимов</b> Химические реакции атомов фтора в криогенных матрицах благородных газов .....	94
<b>Л.П. Демьянова, О.Б. Громов</b> Кинетика процесса фторирования кварцевого песка.....	95
<b>В.Д. Федоров, О.А. Аржаткина, Л.А. Аржаткина, О.В. Акимова, П.Б. Басков, В.В. Сахаров</b> Создание опытных стендов в ОАО «ВНИИХТ» по получению ОСЧ-фторидов и на их основе фторидных стекол и волокон .....	96
<b>Б.О. Дуйсебаев, М.П. Копбаева, А.С. Мукушева, Е.Н. Панова, К.Д. Полиновский, А.С. Сарсенбаева</b> Разработка технологии переработки никелевой руды.....	97
<b>В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, А.А. Быков</b> Исследование процессов фторирования примеси MgO во фториде магния с помощью системы $CeF_3-EuF_3$ .....	98
<b>А.А. Козлов, В.Д. Богдан-Курило, А.А. Лугинина</b> Технология производства фторида лития особой чистоты для монокристаллических термолюминесцентных детекторов с дополнительной очисткой сырья.....	99
<b>Л.П. Демьянова</b> Исследование процесса образования гексафторосиликата аммония .....	100
<b>Н.М. Лапташ, В.К. Гончарук, И.Г. Масленникова</b> Разделение аммонийнофторидных комплексов титана и железа в водных растворах.....	101
<b>В.А. Притужалов, Ж.С. Петрова, Е.В. Хомякова, Е.И. Ардашникова, В.А. Долгих</b> Зависимость проводимости фазы $Vi_{1-x}Te_x(O,F)_{2+\delta}$ ( $x=0,27-0,43$ ) от состава, температуры и содержания кислорода в газовой фазе.....	102
<b>В.Т. Орехов, А.Г. Рыбаков, Е.Л. Гурдина</b> Конверсия тетрафторида урана в оксиды с помощью $SiO_2$ или простых эфиров.....	103
<b>З.Л. Баскин, А.Л. Лаптев, В.Ю. Филатов</b> Промышленный хроматографический контроль процессов фторирования неорганических и органических веществ .....	104
<b>З.Л. Баскин, А.Л. Лаптев</b> Динамические методы получения поверочных газовых смесей с примесями фторсодержащих газов.....	105
<b>П.П. Федоров, Е.В. Чернова</b> Химия фтора на почтовых марках.....	106
<b>Н.И. Янченко, А.Н. Баранов, А.О. Каменский</b> Фтор в системе «алюминиевый завод – атмосфера – снежный покров» .....	107
<b>З.Л. Баскин, А.Л. Лаптев, В.Ю. Филатов</b> Непрерывные хроматографические методы анализа примесей фторидов в воздухе и выбросных газах .....	108

<b>Н.А. Диденко, К.А. Гайворонская, А.В. Герасименко, В.Я. Кавун</b> Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ( $n=5, 2, 0$ ).....	109
<b>А.Е. Панасенко, Л.А. Земнухова</b> Синтез и физико-химические свойства оксогалогенидов сурьмы (III).....	110
<b>Б.О. Дуйсебаев, М.П. Копбаева, Е. Н. Панова, К.Д. Полиновский</b> Оценка возможности и целесообразности утилизации фторсодержащих газов бериллиевого производства.....	111
<b>В.И. Выбыванец, В.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин</b> Фторидный процесс получения изделий из вольфрама.....	112
<b>Р.Л. Давидович</b> Концепция структурной деполимеризации фторидов металлов: новые данные.....	113
<b>А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко</b> Аспекты технологии получения диоксида титана переработкой ильменита фторидами аммония.....	114
<b>М.Г. Серов, Ж.В. Доброхотова, А.А. Горюнков, П.А. Хаврель, Г.Г. Петухова, В.М. Новоторцев</b> Жидкофазное фторирование низших хлорфуллеренов.....	115
<b>Н.А. Овчинникова, С.Г. Сахаров, Н.А. Минаева</b> Прямой способ синтеза производных s-триазина на основе внедрения $EtNCO$ и $MeCN$ по связи $Nb-F$ .....	116
<b>Л.Г. Булушева, Ю.В. Лавская, В.О. Коротеев, А.В. Окотруб, Е. Flahaut</b> Структура и электронное строение фторированных двухслойных углеродных нанотрубок.....	117
<b>Л.Н. Игнатьева, Н.Н. Савченко, С.А. Полищук, Е.Б. Меркулов, Т.Ф. Антохина, Ю.В. Марченко, В.М. Бузник</b> $Bi$ -содержащие фторидные и оксифторидные стекла.....	118
<b>В.Я. Кавун, И.А. Ткаченко, Н.А. Диденко, Н.Ф. Уваров, В.И. Сергиенко</b> Ионная подвижность и проводимость в гептафтороцирконатах с гетероатомной катионной подрешеткой по данным ЯМР и импедансной спектроскопии.....	119
<b>В.Н. Митькин</b> Структурно-химические принципы дизайна углерод- фторуглеродных матриц и нанокомпозитов с химическим углеродным токосъемом (контактом).....	120

## СЕССИЯ I

### РОССИЙСКИЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ МЕЖДУ ПРОШЛЫМ И БУДУЩИМ

Н.Н. Логинова

ОАО «Пластполимер», Полюстровский пр., д.32, 195197, Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: [Ftorlon@plastpolymer.info](mailto:Ftorlon@plastpolymer.info)

1. Фторсодержащие полимеры (ФП) существуют 70 лет. Они составляют малую часть в общем объеме выпускаемых пластмасс, но являются незаменимыми в новой специальной технике и позволяют внедрять высокие технологии в обычные сферы деятельности человека.

2. Россия – вторая после США страна, где было организовано производство ФП. Исследования по ФП были начаты в 1947 году в специально созданной лаборатории в ОАО «Пластполимер» (б. НИИПП) под руководством Черешкевича Л.В. В 1949 г. на опытном производстве НИИПП был начат выпуск первых партий ПТФЭ, а впоследствии разрабатывались и выпускались другие виды ФП. Российские ФП создавались с использованием известных тогда теоретических представлений о процессе полимеризации и имеющегося опыта по синтезу других полимеров.

3. В 1956 г. по технологиям и при непосредственном участии ОАО «Пласт-полимер» совместно с ГИПХ, проектными организациями, КЧХК и другими было открыто первое в России промышленное производство ПТФЭ в Кирово-Чепецке. В 1961 – 1964 гг. там же были освоены процессы получения первых плавких ФП – Ф-42 и Ф-40, СКФ-26 и -32. Затем появились Ф-4МБ, Ф-2М, Ф-3, 3М, новые марки ПТФЭ. В 1966 году был пущен второй завод по производству ПТФЭ на УПО «Галоген».

4. К 80-м годам отдел ФП в ОАО «Пластполимер» превратился в мощный научно-технический центр, решающий и координирующий все проблемы по ФП. Новым поколением специалистов под руководством Паншина Ю.А. были разработаны новые виды ФП, в т.ч. оригинальные: Ф-10, 100, 15, 400, 50, 40ВЭМ, 40АМ, 2МЭ, 62, 208, 408. Найдены и проверены новые технологии синтеза, накоплен большой научно-технический потенциал, создана российская фторполимерная научная школа.

5. Это позволило России многие годы занимать 2-е место в мировом производстве ФП, выпуская около 30 % общего объема. В России производилось более 30 видов ФП, включающих около 110 марок для различных назначений и способов переработки.

6. В годы перестройки российское фторполимерное общество распалось, координационные связи нарушились. Практически прекратился научный поиск, технологические разработки. Некоторые опытные установки закрылись, объемы производства снизились. В условиях сильной конкуренции российские производители не смогли удержать прежние позиции.

7. В ОАО «Пластполимер» продолжают работы по синтезу ФП, новым композициям, разработан и выпускается широкий ассортимент экструзионных пленок. Востребованными являются ФП покрытия, по которым имеются обширные разработки по материалам и технологиям их нанесения.

8. Производство ФП в России представляет ОАО «Галополимер», объединившее Завод полимеров КЧХК, ОАО «Галоген» и компанию «9-й элемент». Сообщалось об увеличении выпуска ФП до 13 тыс. тонн в 2007г., о проектах по реконструкции производства, изменениях в структуре, о планах заниматься в ЦЗЛ «чистой наукой».

9. Российская фторполимерная наука и производство имеют многолетний опыт и потенциал для участия в мировом бизнесе. Для его успешной реализации необходим коллективный разум и координация работ.

## ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИРОВОГО РЫНКА ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ

А.Л. Виллемсон

Открытое Акционерное общество «Галополимер», г.Москва, ул. Большая Грузинская, дом 38.

*[www.halopolymer.com](http://www.halopolymer.com) [a.villemson@halopolymer.com](mailto:a.villemson@halopolymer.com)*

Мировые мощности по производству фторполимеров к настоящему времени составляют (по оценкам экспертов) немного более 220 тыс. тонн/год. По данным аналитиков загрузка мировых мощностей не превышает 90 %, то есть производство составляет примерно 190 тыс. тонн фторполимеров в год. Страны ЕС экспортируют за пределы Евросоюза почти 25 тыс. тонн фторполимеров (в том числе около 60 % политетрафторэтилена) не считая внутрирегиональной торговли. Лидирующее место по производству политетрафторэтилена (ПТФЭ) в мире занимают США, на втором месте Западная Европа, третье место принадлежит Китаю. В последнее время все большей популярностью пользуются термопластичные сополимеры на основе тетрафторэтилена (или ТФЭ) - Ф-40, Ф-50 и др. Преимуществом термопластичных марок фторполимеров, является высокая технологичность, отличные диэлектрические свойства, что делает их пригодными для использования во многих отраслях промышленности и значительно расширяет сферы применения по сравнению с традиционным ПТФЭ. Основными отраслями потребления являются кабельно-проводниковая промышленность, производство полупроводников, строительство и другие отрасли промышленности.

На первое место среди импортеров ПТФЭ в 2008 году вышла Италия (более 11%). На втором месте находились США, далее Германия, Китай и Франция. На пятерку лидеров пришлось около 48% мирового импорта ПТФЭ. В настоящее время серьезное влияние на развитие мирового рынка оказывает новый, но серьезный игрок – Китай. В 2007г. доля Китая в мировом импорте ПТФЭ возросла примерно до 9% в стоимостном выражении, а в мировом экспорте – почти до 10%. Как уже говорилось выше, Китаю принадлежит не менее 18% мировых мощностей по производству фторполимеров. К 2009 году мощности Китая по фторполимерам достигли примерно 60 тыс. тонн/год, производство в 2010г. будет находиться на уровне 50 тыс. тонн/год.

До 90-х годов российские производители фторполимеров были практически полностью ориентированы на удовлетворение потребностей внутреннего рынка - машиностроение, особенно производство вооружения, забирало большой объем фторполимеров отечественного производства. В начале 90-х годов в связи с резким сокращением производства вооружений потребность во фторопластах резко упала, что вынудило российских производителей искать новые региональные рынки сбыта. Фактически именно в 1992-1993 годах и началось вхождение российских производителей фторопластов на внешний рынок. К началу 21 века российское производство фторполимеров стало практически полностью ориентированным на внешний рынок – статья экспорта стала доминирующей в структуре внешней торговли. В этом отношении, необходимо отметить, что отечественное производство фторполимеров стало напрямую зависеть от ситуации на мировом рынке.

В последние годы тенденции развития российского рынка фторполимеров во многом определяются тенденциями мирового рынка. В России существует около 40 компаний, перерабатывающих фторполимеры. Мощности по выпуску фторполимерного сырья в настоящее время значительно превышают потребности внутреннего рынка переработки (в 3-4 раза). Основными, потребляющими фторполимеры отраслями являются: химия (включая нефтехимию и агрохимию), машиностроение, электротехника. Помимо этих отраслей можно выделить ряд перспективных, динамично развивающихся направлений, доля потребления фторполимеров которых постоянно растет темпами превышающие среднерыночные. Это промышленное и гражданское строительство, пищевая промышленность, легкая промышленность, медицина. Доля сополимеров на основе ТФЭ в России, как и в мире, растет, хоть и меньшими темпами. Они находят свое применение в таких отраслях как химия

(антикоррозионная защита сложного оборудования), электротехника (изготовление кабельной продукции), автомобилестроение, машиностроение и другие, где от материала требуются высокие конструкционные характеристики и свойства присущие ПТФЭ.

Учитывая, что в период до 2015 года существенная часть фторполимеров российского производства будет продолжать экспортироваться, развитие отрасли в значительной степени будет зависеть от состояния мировых рынков фторполимеров. Вступление России в ВТО приведет к повышению отпускных цен на фторполимеры российского производства за счет выравнивания мировых цен. Что в свою очередь при отсутствии совершенствования марочного ассортимента фторполимеров может привести к сокращению рынка сбыта российской продукции.

Введение антидемпинговых пошлины на ввоз российских фторопластов в некоторых странах (например, Индии), а также возможное их введение (страны ЕС), прекращение действия льгот для поставок российских фторопластов (рынок США) существенно сказывается на объемах, вывозимых за рубеж российских фторполимеров. В целях защиты отечественных производителей необходимо активизировать переговорный процесс по вопросам обеспечения недискриминационных условий доступа российских фторполимеров на внешние рынки (в первую очередь, на рынки США и ЕС). Емкость российского рынка фторполимеров к 2015 году способна достигнуть уровня более 6-7 тыс. тонн/год, загруженность производственных мощностей фторполимеров должна составить около 70- 75%.

ОАО «ГалоПолимер» - это крупнейшее в России холдинг по производству фторопластов, композиций, изделий, заготовок и уплотнительных материалов на их основе. Благодаря проверенной временем технологической базе заводов холдинга - ООО «Завод Полимеров» и ОАО «Галоген» наша компания может гарантировать партнерам высокое качество всех видов фторопластовой продукции, а также реализацию комплексных инженеринговых решений любой сложности с применением фторопластовых материалов.

# УЛУЧШЕНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

А.П. Харитонов<sup>1</sup>, Ю.Л. Москвин<sup>1</sup>, Е. Drioli<sup>2</sup>, G.De Luka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН (ФИНЭПХФ РАН), г. Черноголовка, Московская область, Россия, 142432. E-mail: [khariton@binp.ac.ru](mailto:khariton@binp.ac.ru)

<sup>2</sup>Institute on Membrane Technology of the National Research Council, c/o Università della Calabria, Via P. Bucci Cubo, 17/c, 87030 Rende (CS), Italy. E-mail: [g.deluca@itm.cnr.it](mailto:g.deluca@itm.cnr.it)

Представлен обзор результатов исследований как фундаментальных характеристик протекания процесса прямого фторирования полимеров и физико-химических свойств поверхностного модифицированного слоя, так и исследований возможностей улучшения потребительских свойств полимерных изделий. Исследовано более 25-и различных полимеров, в т.ч. полиолефины, поликарбонаты, полиимиды, полисульфоны, простые и сложные полиэфирсы, фенил-содержащих полимеров, кремний-содержащих полимеров, полиакрилатов, полиэфирэфиркетона, различных сополимеров и т.д. Были использованы следующие методы исследований: Фурье ИК-спектроскопия, спектроскопия в видимой и ближней УФ областях спектра, рефрактометрия, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, газохроматографическое измерение транспортных свойств полимерных мембран, измерение поверхностной энергии полимеров, стойкости покрытия полимерной поверхности к стирке, измерение проницаемости бензина через полимерные пленки, “in situ” интерференционная методики изучения кинетики формирования фторированного слоя и методика измерения плотности фторированных полимерных слоев малой толщины (0.5-10 мкм). Экспериментально установлено, что процесс формирования фторированного слоя на поверхности всех исследованных полимеров при прямом фторировании является диффузионно-контролируемым. Количественно измерены зависимости толщины фторированного слоя на поверхности полимера от состава и давления фторирующей смеси, времени и температуры обработки. Исследовано изменение химического состава, плотности, показателя преломления, текстуры поверхности и поверхностной энергии полимеров при фторировании. Количественно исследована кинетика гибели долгоживущих радикалов во фторированных полимерах. Разработана теоретическая модель, описывающая кинетику и механизм прямого фторирования полимеров. Разработан способ улучшения барьерных свойств фторированного полиэтилена высокой плотности по отношению к смесям бензина и спирта. Установлено, что фторирование одного из компонентов полимер-полимерных композитов приводит к улучшению их термостойкости и прочностных свойств. Показано, что при прямом фторировании плоских мембран и полволоконных мембранных модулей значительно улучшаются газоразделительные характеристики. Фторирование существенно улучшает адгезионные свойства полимерных изделий и стойкость нанесенных на них покрытий. При фторировании существенно улучшается нефте- и маслостойкость пенополиуретана.

*Исследования были частично поддержаны грантом РФФИ 09-08-92420-КЭ\_а.*

## СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В АЦЕТОНЕ

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

Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова, 1,  
г. Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: [kir@icp.ac.ru](mailto:kir@icp.ac.ru)

Благодаря уникальному комплексу химических и физико-химических свойств политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко применяется в различных областях науки и техники. В ИПХФ РАН разработан радиационно-химический метод получения растворов теломеров ТФЭ в ацетоне (товарная марка «**ЧЕРФЛОН**<sup>®</sup>»). Проведено изучение кинетики и механизма синтеза, позволившее предложить технологическую схему процесса. Сконструирован специальный реактор для проведения процесса теломеризации ТФЭ в растворе ацетона под действием  $\gamma$ -излучения при постоянной концентрации мономера, позволяющий получать концентрированные растворы теломеров различной молекулярной массы, практически однородные по составу. Осуществлена наработка опытных партий растворов теломеров ТФЭ, отработана методика нанесения защитных покрытий на различные изделия. Определены условия получения теломеров с наиболее оптимальными свойствами и технологичностью процесса для создания композиционных материалов и нанесения защитных покрытий. Показано, что в зависимости от исходной концентрации мономера в ацетоне в ходе реакции происходит образование истинных растворов, коллоидных частиц, или ориентированных фаз. Набором физических методов проведено всестороннее исследование строения растворов и фторполимерных продуктов, полученных из них. С использованием методов ГПХ и ДТГА разработана методика и проведены измерения молекулярных масс и ММР теломеров тетрафторэтилена. Проведено исследование морфологии и температурных превращений субмикронных покрытий из коллоидных растворов теломеров тетрафторэтилена в ацетоне на различных подложках (кремний, слюда, стекло).

Показана перспективность создания радиационно-химической технологии производства растворов фтортеломеров в ацетоне и их использования для получения композиционных материалов и нанесения защитных, гидрофобных, антифрикционных фторполимерных покрытий на металлические, керамические и др. изделия различного предназначения. Теломеры ТФЭ в ацетоне можно использовать для создания тонких уникальных покрытий (мкм) на развитых поверхностях (силикагели, песок), деталях сложной конфигурации, там, где невозможно нанесение покрытий из высокомолекулярного ПТФЭ. Растворы теломеров ТФЭ можно применять для пропитки тканей, дерева, асбеста, цемента и др. для придания им химической и коррозионной стойкости, водоотталкивающих, антифрикционных, противоизносных свойств. Изучено влияние обработки полиэфирной ткани раствором теломеров ТФЭ для придания ей водо- и маслоотталкивающих свойств. Показана возможность получения нанокомпозитов с использованием оксида цинка, обладающих интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра.

1. Д.П.Кирюхин и др. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2008, **LI(3)**, 66-72.
2. Д.П.Кирюхин и др. *Химия высоких энергий*. 2008. **42(5)**, 393-400.

## ФТОРПОЛИМЕРЫ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Л.Н. Никитин, А.Ю. Васильков, Ю.Е. Вопилов,  
Э.Е. Саид-Галиев, М.О. Галлямов, А.А. Самойленко,  
Л.Л. Гервиц, В.М. Бузник, А.Р. Хохлов

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия;

Физический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, 119992, Москва, Россия;

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, 119991, Москва, Россия;

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект д.49, 119991, Москва, Россия

E-mail: [lnik@ineos.ac.ru](mailto:lnik@ineos.ac.ru)

В докладе проанализированы преимущества и недостатки сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>), выступающего в качестве растворителя или модификатора фторполимеров. Продемонстрировано, что СК-СО<sub>2</sub> способен диффундировать в высокомолекулярные фторполимеры (тефлон, винилиденфторид и др.). Вместе с ним во фторполимеры диффундируют низкомолекулярные вещества, растворенные в этой среде, что открывает широкие перспективы для модифицирования этих полимеров и получения нанокompозитов.

В случае фторполимеров с широким молекулярно-массовым распределением («Форум», «Флуралит» и др.) или сополимеров (АФ-1600, АФ-2400 и др.) возможно проведение растворения низкомолекулярных фракций полимеров в СК-СО<sub>2</sub> с последующим модифицированием различных поверхностей и приданием им новых физико-химических характеристик (гидрофобизация, полимер-полимерные композиты и др.). Изучена кинетика растворения низкомолекулярных фракций фторполимеров в сверхкритической среде и дано описание процесса с привлечением полуэмпирических моделей: Чрастиля (*Chrastil*), Бартла (*Bartle*) и Мендеса-Сантьяго (*Mendez-Santjago*).

Для порошковых фторполимеров возможно их модифицирование и получение металлсодержащих нанокompозитов при сочетании двух методик:

- подготовка фторполимеров в СК-СО<sub>2</sub> с помощью метода импульсного модифицирования, а также экстракцией низкомолекулярных олигомеров с последующей импрегнацией и восстановлением органических комплексов металлов;

- применение металлопарового синтеза для получения нанокompозитов с пористыми фторполимерами.

Показано, что сочетание данных методов открывает возможность создания металлсодержащих фторполимерных нанокompозитов с включением в их состав широкого спектра переходных и благородных металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-00294 08-03-90012, 08-03-12152 и 09-03-91227), Российской академии наук (грант в рамках комплексной программы ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло, полимерных и композиционных материалов»).*

## ГОМОГЕННЫЕ И МОЗАИЧНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАНО- И МИКРОСТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

В.Г. Назаров<sup>1</sup>, Е.Б. Баблюк<sup>1</sup>, В.И. Севастьянов<sup>2</sup>, В.П. Столяров<sup>3</sup>,  
М.В. Гагарин<sup>3</sup>, В.А. Баранов<sup>3</sup>, Л.А. Евлампиева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет печати, 127550, г. Москва, ул. Прянишникова, 2а.

<sup>2</sup>НИИ трансплантологии и искусственных органов, 123182, г. Москва, ул. Щукинская, дом 1.

<sup>3</sup>27 Научный центр МО РФ, 105005, г. Москва, Бригадирский пер., 13.

E-mail: [nazarov2@mtu-net.ru](mailto:nazarov2@mtu-net.ru)

На основе разрабатываемых авторами эффективных методов поверхностного фторирования и сульфирования получены полимеры (материалы и изделия в целом) с нано- или микроразмерными по толщине модифицированными слоями, которые в зависимости от сочетания этих методов обладают свойствами от максимальной гидрофобности (при фторировании) до предельной гидрофильности (при сульфировании). Исследованы закономерности формирования гомогенных и мозаичных структур на поверхности полимеров и разработаны математические модели этих процессов.

На примере сульфирования серным ангидридом из газовой фазы пленок предварительно фторированного полиэтилена проведено исследование одного из способов формирования мозаичных (мультиплетных) поверхностных структур, содержащих фторированные и сульфированные фрагменты макромолекул. Разработана математическая модель процесса, учитывающая существенные различия сульфирования фторированного и исходного полимеров. В результате расчетов получено аппроксимационное уравнение, описывающее изменение степени сульфирования фторированной пленки в зависимости от продолжительности сульфирования при прочих равных условиях. Показано, что рассчитанные по предложенному уравнению величины хорошо согласуются с полученными экспериментальными результатами. Методом электронной микроскопии изучены особенности морфологических изменений поверхностного слоя фторированного полиэтилена в результате сульфирования.

В качестве одного из перспективных практических приложений сформированных гомогенных и мозаичных поверхностных структур установлено, что при фторировании, так и при сульфировании тромборезистентность поверхности ПЭНП улучшается. При фторировании количество адгезированных тромбоцитов снижается по мере увеличения времени фторирования, однако, показано оптимальное время обработки, при котором наблюдается минимальная степень активации адгезированных тромбоцитов. Сульфирование неоднозначно сказывается на параметрах взаимодействия поверхности полиэтилена с тромбоцитами. Так, при времени обработки 30 минут количество адгезированных клеток минимально, однако степень их активации – максимальна. Исследования однородных и мозаичных поверхностных структур будут продолжены с задачей получения оптимальных по морфологии и химическому строению образцов для конкретных прикладных медико-биологических задач.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-13513-офи\_ц.*

## СЕССИЯ II

### НОВЫЕ ПОДХОДЫ ВО ФТОРПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

**В.М. Бузник**

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии»,  
Ленинский проспект, 49, 119991, Москва, Россия.

**E-mail: [bouznik@imet.ac.ru](mailto:bouznik@imet.ac.ru)**

Фторполимеры обладают рядом свойств, не свойственных другим полимерам. Так базовый полимер, политетрафторэтилен имеет: высокую химическую, климатическую и термическую стойкости, прекрасные электроизоляционные свойства, рекордно низкий коэффициент трения, биоинертность и другие качества. Это определило широкое применение фторполимеров в различных отраслях, в тоже время, весовая доля производства фторполимеров в мировом полимерном рынке не велика (0.2%), что связано с рядом факторов технического, технологического, экологического и экономического характера. Снятие ограничений может быть осуществлено с помощью новых технологических приемов и организационных форм исследований и производства.

В докладе обсуждены новые фторполимерные материалы (ультрадисперсные порошки, волокна, теломерные растворы фторполимеров), способы нанесения фторполимерных покрытий (жидкофазные технологии, низкотемпературного газодинамического напыления), новые методы получения композитных материалов на основе фторполимеров, процессы фторирования углеводородных полимеров.

Рассмотрены способы получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков из газофазных фторуглеродных продуктов, полученных различным переделом блочных фторполимеров. Выявлены механизмы формирования частиц порошка фторполимеров из наноаэрозолей, установлены способы технологического регулирования качества и размеров порошков, и области их применения. Обсуждаются технологии переработки отходов с термическими методами, радиационной и лазерной обработки с целью получения товарных продуктов и решения экологических и экономических проблем.

Жидкофазные методы существенно расширяют возможности применения фторполимеров, однако их нерастворимость делает использование технологии проблематичной. Анализируются метод теломерных растворов тетрафторэтилена в жидких растворителях и метод растворения фторполимеров в сверхкритическом диоксиде углерода. Технологии позволяют получать сверхтонкие (до единиц нанометров) покрытия, преобразующие поверхностные свойства материалов и изделий, создавать оригинальные материалы, включая композитные материалы на основе фторполимеров.

Обсуждается ряд оригинальных приемов получения композитных материалов на основе фторполимеров, включая наноразмерные наполнители. Анализируются возможности использования фторирования углеводородных различными реагентами с целью регулирования свойств полимеров.

Рассматриваются области применения новых фторполимерных продуктов и технологий.

С позиции докладчика новой формой организации исследований, в нынешних отечественных условиях, являются консорциумы исследователей, производителей и представителей бизнеса, её эффективность подтверждена положительным опытом простого товарищества «Консорциум «Фторполимерные материалы и технологии». Полезными структурами в производстве новых товаров и изделий из фторполимеров, являются малые инновационные предприятия, опыт и перспективы которых анализируются в докладе.

# СОЗДАНИЕ НОВЫХ ГЕМОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО И ФОТОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

В.Н. Василец<sup>1</sup>, В.И. Севастьянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

<sup>2</sup>Федеральный научный центр трансплантологии и искусственных органов  
им. академика В.И. Шумакова, Москва, Россия.

**E-mail: [vnvasilets@yandex.ru](mailto:vnvasilets@yandex.ru)**

В последние годы фторуглеродные полимерные материалы находят все большее применение в различных областях современной медицины, в частности в сердечно-сосудистой хирургии, офтальмологии, эндоскопии и ортопедии. Очевидным требованием ко всем биоматериалам, включая фторполимеры, является сочетание их целевых физико-химических и физико-механических характеристик с биосовместимостью. В зависимости от конкретного применения фторполимера биосовместимость может включать в себя самые различные, иногда противоречащие друг другу требования. Так в случае применения для искусственных сосудов, дренажей, биосенсоров, эндоскопов или катетеров необходимо минимизировать взаимодействие полимера с биологической средой для надежного функционирования соответствующего изделия. Напротив, в случае большинства ортопедических применений, для успешного функционирования требуется активное взаимодействие и срастание имплантата с тканью.

В данной работе описаны различные плазмохимические и фотохимические методы поверхностной фукционализации и регулирования биологических свойств медицинских полимеров с целью повышения их гемосовместимости [1,2]. Для повышения поверхностной энергии и гидрофильности фторуглеродных полимеров используется плазмохимическая обработка и ВУФ-иницированное фотоокисление в кислородсодержащих газах. Модифицирование морфологии и химического состава достигается посредством плазмохимического травления и нанесения биосовместимых материалов. Плазмохимическая иммобилизация белков в сочетании с другими методами плазмохимического и фотохимического модифицирования открывает пути для создания гемосовместимых материалов нового поколения.

*Работа выполнена частично при поддержке гранта РФФИ № 09-02- 00162a*

1. Севастьянов В.И., Василец В.Н., Российский Химический Журнал, 2008, т.52, №3, стр. 72-80.

2. Vasilets V.N., Kusnetsov A.V., Sevastianov V.I., J. Biomedical Materials Research., 2004. v.69A, p. 428- 435.

## ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИТЕРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ПРИДАНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛАМ

**Н.П. Пророкова<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>2</sup>, Л.Н. Никитин<sup>3</sup>, Д.П. Кирюхин<sup>4</sup>, А.П. Харитонов<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия.

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский просп., 49, 119991, г. Москва, Россия.

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, 119991, г. Москва, Россия.

<sup>4</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Семенова, 1, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., Россия.

<sup>5</sup>Филиал института энергетических проблем химической физики РАН,  
просп. Семенова, 1/10, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., Россия.

**E-mail: [npp@isc-ras.ru](mailto:npp@isc-ras.ru)**

На мировом ранке повышенным спросом пользуются текстильные материалы со специальными свойствами, в том числе, обладающие гидро- и олеофобностью. В настоящее время для придания тканям водо- и маслоотталкивания используются комплексные препараты на основе специального синтезированных фторированных углеводов. В качестве альтернативного варианта нами предлагаются способы гидрофобизации текстильных материалов, основанные на создании на поверхности составляющих их волокон ультратонкого фторсодержащего покрытия, которое формируется посредством адсорбции фторполимера из раствора. В работе использовались растворы теломеров тетрафторэтилена в ацетоне («Черфлон») и ультрадисперсного политетрафторэтилена («Форум») в сверхкритическом диоксиде углерода. Установлено, что создание на поверхности волокон наноразмерной фторполимерной пленки обеспечивает высокую гидрофобность текстильных материалов при сохранении их воздухопроницаемости. Выявлены основные факторы, влияющие на степень достигаемой гидрофобности. Разработан и испытан основанный на использовании растворов теломеров способ придания водоотталкивающих свойств полипропиленовым нетканым материалам, предназначенным для изготовления воздушных фильтров.

Показано, что повышения гидрофобности и улучшения целого ряда потребительских характеристик полипропиленовых нитей (прочности, высокой износостойкости, устойчивости к агрессивным средам) можно достичь при введении в расплав полипропилена на стадии формования нитей ультрадисперсного политетрафторэтилена («Флуралита»). Микрочастицы политетрафторэтилена, равномерно распределяясь по всему объему нити и частично локализуясь на поверхности, оказывают существенное влияние на её свойства. Способ получения полипропиленовых нитей с улучшенными свойствами проходит испытания в производственных условиях.

Установлено, что повышения степени гидрофобности полипропиленового нетканого полотна можно также достичь его прямым фторированием (обработкой поверхности газообразным фтором или газовыми смесями на его основе). Одновременно такая обработка обеспечивает повышение способности полипропиленовых волокон к адгезии некоторых красителей.

## **СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПКМ ОТ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

**Э.К. Кондрашов**

ФГУП «ВИАМ», Москва.

Высокие термостойкость, атмосферостойкость, влагозащитные и физико-механические свойства способствовали широкому применению сополимеров винилиденфторида для покрытий, обеспечивающих защиту элементов конструкции и сополимерных композиционных материалов, эксплуатирующихся при периодическом воздействии температур до 300 °С в атмосферных условиях. С обладающими наименьшей диффузионной проницаемостью сополимерами трифторхлорэтилена и винилиденфторида были проведены исследования по повышению их термо- и теплостойкости и разработки на их основе систем покрытий, обеспечивающих длительную защиту элементов конструкции из ПКМ в атмосферных условиях.

Наиболее сложной было решение проблемы повышения теплостойкости покрытий на основе сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида, т.е. устойчивости покрытий к напряжениям трения, возникающим на поверхности покрытия при сверхзвуковом обтекании. Базируясь на теории гетерогенного катализа, согласно которой дисперсные среды могут являться как катализаторами, так и антикатализаторами процесса термоокислительной деструкции, были определены типы дисперсных наполнителей – антикатализаторов процесса термоокислительной деструкции сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида, используемых в рецептурах покрытий. Введение дисперсных наполнителей дало возможность повысить не только термостойкость, но и теплостойкость покрытий при сохранении высоких влагозащитных свойств. Термостойкость покрытий на основе сополимеров трифторхлорэтилена и винилиденфторида может быть повышена за счёт применения такого термостабилизатора, как дифторид ксинона.

## ТОНКИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА БАЗЕ ПТФЭ

К.П. Гриценко<sup>1,2</sup>, В. Ксенцов<sup>1</sup>, С. Шрадер<sup>1</sup>, Х. Беуер<sup>1</sup>, Б. Гримм<sup>1</sup>,  
Д. Прешер<sup>1</sup>, Ю.В. Коломзаров<sup>2</sup>, Б. Сервет<sup>3</sup>, С. Еноуз-Ведренне<sup>3</sup>, Г. Гай<sup>3</sup>,  
В.А. Барачевский<sup>4</sup>, А.О. Айт<sup>4</sup>, А.М. Горелик<sup>4</sup>, Т.М. Валова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Университет прикладных наук Вилдау, Банхофштрассе, Вилдау, 15745, Германия.

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАНУ,  
пр. Науки 45, 03650, Киев, Украина.

<sup>3</sup>Талес исследования и технология во Франции, Политехнический Кампус,  
авеню Августина Френеля 1, 91767, Палазю седе, Франция.

<sup>4</sup>Центр фотохимии РАН, Новаторов 7а, 119421, Москва, Российская Федерация.

**E-mail: *d.grytsenko@gmail.com***

Тонкие нано-композитные пленки на основе политерафторэтилена (ПТФЭ), наполненного органическими и неорганическими нано-кластерами, наносили со-осаждением в вакууме. Мы изучали влияние концентрации неорганических нано-кластеров, отжига и лазерной обработки пленок на размер кластеров и оптические свойства их ансамбля. Оптическая спектроскопия в процессе роста и отжига пленок, просвечивающая электронная, Раман и атомно-силовая микроскопии применялись для исследования характеристик пленок.

Установлено, что размер неорганических нано-кластеров пропорционален их концентрации в ПТФЭ матрице. Смещение плазмонного пика золота пропорционален его концентрации. Нелинейная зависимость смещения пика от температуры вызвана различными термическими свойствами двух материалов. Превращения начинаются при 100<sup>0</sup>С и заканчиваются при 300<sup>0</sup>С, таким образом, позволяя получать золотые нано-кластеры при низких температурах. Варьируя мощность излучения лазера, можно контролировать размер золотых нано-кластеров в микрообластях.

Получены пленки ПТФЭ, наполненные фталоцианинами, полиметинами, фторированными азо-красителями, фотохромными спиропиранами и т.д. Установлено, что кристаллизация всех красителей сильно подавляется. Выявлены и неожиданные свойства кластеров красителей в матрице ПТФЭ. Спектры поглощения и люминес-ценции кислотохромных красителей в матрице ПТФЭ не изменяются в присутствии паров растворителей. Темновая релаксация и фотодеградация спиропиранов протекает значительно медленнее, чем в растворах и даже в других полимерах. Увеличение стабильности таких пленок сложно объяснить известными свойствами ПТФЭ и красителей.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФТОРОПЛАСТА МЕТОДОМ ЯМР

Т.П. Кулагина<sup>1</sup>, П.С. Маникин<sup>1</sup>, О.М. Вяселев<sup>2</sup>, Д.В. Пугачев<sup>3</sup>, А.М. Столин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
пр.Семенова, 1, 142432, Черноголовка, Московской обл., Россия.

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН.

<sup>3</sup>Институт структурной макрокинетики РАН.

E-mail: [manikin@icp.ac.ru](mailto:manikin@icp.ac.ru)

Разработка энергосберегающих технологий получения изделий из политетрафторэтилена (ПТФЭ) или фторопласта – 4 связана с выбором температурного режима переработки ПТФЭ в твердой фазе и зависит от топологической структуры, степени кристалличности и релаксационных свойств образцов. Метод твердофазной экструзии при отсутствии энергоемких стадий нагрева и охлаждения расплавленного ПТФЭ, обладает высокой производительностью и экономией материала [1]. Фторопласт 4 - фторуглеродный полимер с температурой плавления около 600°K, степень кристалличности ПТЭФ колеблется от 50 до 70 % и зависит как от молекулярной массы, так и от скорости охлаждения образцов.

На основе развитой ранее теории спектров ЯМР в твердом теле [2] с целью определения изменения топологической структуры образцов Ф-4 от кристаллической до аморфной при повышении температуры проведено сравнение с экспериментальными спадами свободной индукции (ССИ) и формой линии. Теория позволяет учитывать влияние на ССИ кристаллически упорядоченного и аморфного состояний образца с учетом релаксационного и диффузионного процессов в широком температурном интервале. Для определения топологической структуры и степени кристалличности были выбраны три образца фторопласта-4: образец, полученный по традиционной технологии (жидкофазная технология ЖФТ) и образцы, полученные твердофазной экструзией (ТФЭ) при скоростях нагружения 5 и 95 мм/мин соответственно. ЯМР измерения проводились на ядрах <sup>19</sup>F на спектрометре Bruker MSL 300 при изменении температуры от 230 К до 383 К для трех образцов.

Из соответствия теоретических и экспериментальных ССИ и формы линии для всех образцов установлено изменение топологической структуры от кристаллической до аморфной при повышении температуры, и методом [3] определена степень кристалличности. Показано, что в образцах, полученных методом твердофазной экструзией, степень кристалличности на 5-7% выше, чем при жидкофазной экструзии.

1. Баронин Г.С. и др. *Физика и техника высоких давлений. НАН Украины.*, 2007, **17(6)**, 45–51.

2. Провоторов Б.Н. и др. *ЖЭТФ*, 1998, **113(3)**, 967-980.

3. Кулагина Т.П. и др. *Сб. тезисов XVI Всероссийской конференции « Структура и динамика молекулярных систем»*, 2009, 121.

# СИНТЕЗ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**А.А.Жаров, И.А.Гузьева, О.К.Николаева**

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский пр., 47.

**E-mail: zharov@ioc.ac.ru**

При высоких давлениях изучены реакции термической полимеризации гексафторпропилена (ГФП) и перфторметилвинилового эфира (ПФМВЭ).

ГФП и ПФМВЭ при низких давлениях (порядка десятков и сотен атмосфер) не вступают в реакции полимеризации.

В работе/1/ было показано, что давлениях от 400 до 1500МПа ГФП полимеризируется под воздействием  $\gamma$ -излучения. Нами было обнаружено, что при давлениях 400-1200МПа и температурах 230-300°C ГФП может полимеризоваться термически/2/, давая полимер с  $M_n \leq 10^6$ , с выходом до 90%. Скорость полимеризации возрастает с температурой и давлением. Активационный объем реакции  $\Delta V^\ddagger = -40 \text{ см}^3/\text{моль}$ , энергия активации скорости  $E_a = 184 \text{ кДж/моль}$ . В результате исследований предложен механизм инициирования термической полимеризации ГФП: две молекулы мономера, взаимодействуя образуют бирадикал, который инициирует реакцию полимеризации.

В работе/3/ сообщалось, что ПФМВЭ в условиях высоких давлений (300-1500МПа, 80-200°C) образует полимер ( $[\eta] \sim 2.5 \text{ дл/г}$ ) с выходом свыше 80%. В дальнейшем показано, что скорость термической полимеризации возрастает с температурой до 180°C, затем выход и  $M_n$  начинают падать и при 220°C полимеризация прекращается из-за возрастания роли обратной реакции- деструкции полимерных цепей.

Зависимость скорости полимеризации от температуры и давления характеризуется  $E_{акт} = 184 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta V_o^\ddagger = -40 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Сделана оценка величины предельной температуры полимеризации. По данным дериватограммы потеря 0.1 % веса образца полимера происходит при 372 °C. Полимер прозрачен, эластичен ( $T_g = -30 \pm 2^\circ\text{C}$ ) обладает низким показателем преломления, ( $n_D^{19} = 1.3234$ ). Полимер растворим в полностью фторированных бензоле, декалине, диметилциклогексане, растворителе FC-75, но не растворим в сложных эфирах, а также ароматических и галогенсодержащих растворителях.

1. R.E.Laury, D.W.Brown, L.A.Wall. J.Polymer Sci. pA, v.4, p.2229 (1966).

2. Москвин Д.И., Жаров А.А., « VIII Молодёжная школа-конференция по органической химии», Казань, 22-26 июня 2005г., тез. докл., с. 144

3. А.А.Жаров, О.К.Николаева, Д.И.Москвин, Изв. АН сер.хим. 2009, №2, с.463

# СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

## ПРОБЛЕМЫ ФТОРОПЛАСТА-40

**Н.К. Подлесская, Н.Б. Невинская, Н.Н. Логинова**

ОАО «Пластполимер»,  
Полуостровский пр., д. 32, 195197, Санкт-Петербург, Россия  
**E-mail: *Ftorlon@plastpolymer.info***

В отечественной промышленности Ф-40 выпускается по технологии, разработанной в ОАО «Пластполимер» (бывшем НИИ ПП) в 60-е годы, которая после ряда усовершенствований существует и сегодня.

Российский Ф-40 обладал высокими механическими характеристиками и превосходил появившийся через 10 лет зарубежный аналог (Tefzel) по максимальной рабочей температуре (200<sup>0</sup>С вместо 150<sup>0</sup>С). Однако Ф-40 имел недостаточную стойкость к растрескиванию и плохую перерабатываемость и ограниченный ассортимент экструзионных изделий. Условия сополимеризации серийного Ф-40 не обеспечивали необходимого ММР, поэтому синтезированный полимер подвергали многократному гранулированию перед переработкой в изделия.

В процессе усовершенствования технологии получения Ф-40 были найдены и реализованы различные приемы: применение специальных ПАВ, оптимизация состава исходных смесей, модификация третьим мономером и др., позволившие улучшить качество сополимера. Однако это не решило полностью основных проблем – недостаточной стойкости к растрескиванию и низкой цветостойкости, трудностей при переработке. По этим показателям российский Ф-40 уступал зарубежным аналогам.

Были разработаны новые варианты технологии, основанные на использовании органических пероксидов в качестве инициаторов – серия марок Ф-40Б и Ф-40БМ, которые позволили существенно повысить цветостойкость при температурах переработки и стабильность реологических характеристик.

Создана также вторая серия марок - Ф-40ВЭ, ВЭМ и АМ на базе специально разработанной иницирующей системы. Был изучен термораспад инициатора, определен качественный и количественный состав иницирующих радикалов и их участие в процессах передачи цепи. Разработанная на базе этих результатов технология позволила получить полимер, проявляющий стабильные свойства расплава при экструзии, стойкость к растрескиванию в широком диапазоне значений ПТР и высокую цветостойкость по сравнению с серийным Ф-40.

Из этой серии видов Ф-40 оптимальным как по технологии, так и по свойствам можно считать Ф-40 АМ, который по основным характеристикам наиболее близок зарубежному аналогу.

Новая технология обеспечивает получение Ф-40, пригодного для переработки, в отличие от серийного Ф-40, в самые разнообразные и сложные изделия: изоляция субминиатюрных проводов, пленки, волокна, покрытия и др.

# КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ОЛИГОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В АЦЕТОНЕ

И.П.Ким, А.Ф.Шестаков, В.А.Бендерский

Институт проблем химической физики РАН

Радикальную полимеризацию ТФЭ инициируют радикалы, образующиеся при радиоллизе ацетона, так что длина цепи олигомеров  $n$  увеличивается с ростом  $C$ . Наблюдаемое при  $C \approx 0.07$  моль/л расслоение (переход от истинного к коллоидному раствору) происходит при средней длине цепи теломера  $\bar{n} \approx 5$ . Верхняя граница расслоения (переход коллоидного раствора в гель) происходит при  $C \approx 0.30-0.35$  моль/л. В осадке после центрифугирования молярное отношение ацетон/ТФЭ уменьшается с ростом центробежного ускорения и  $C$ . Его минимальное значение  $\approx 4$  достигается при  $C > 2$  моль/л, когда  $\bar{n} \approx 12-15$ . Средний диаметр частиц в области расслоения составляет 0.6-0.8 мкм. Предложена скейлинговая модель радикальной полимеризации, в которой обрыв цепи при указанных выше фазовых переходах определяет молекулярно-массовое распределение теломеров.

Проведено квантово-химическое моделирование наноструктуры коллоидных частиц и гелей теломеров тетрафторэтилена  $H(C_2F_4)_nCH_2COCH_3$ ,  $n = 3-7$ , в ацетоне. Расчеты выполнены неэмпирическим методом функционала плотности РВЕ с использованием расширенного базиса для SBK псевдопотенциала с помощью программы «Природа». Установлено существование различных конфигураций комплексов теломера с энергиями связи от 2 до 6 Ккал/моль в расчете на одну молекулу ацетона (см. рис. 1a,b).

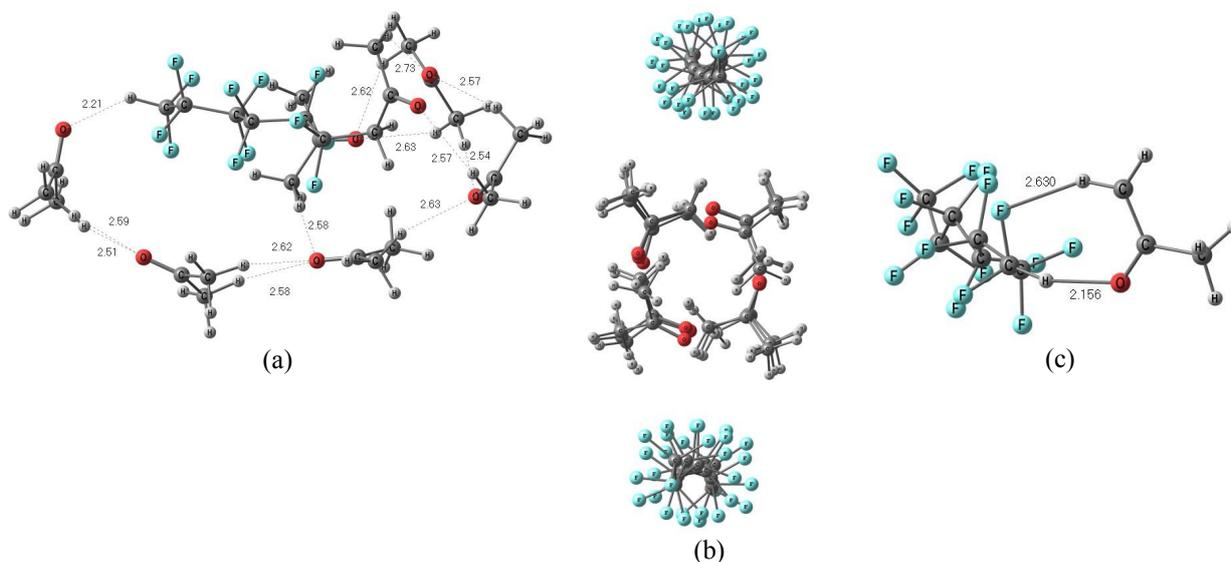


Рис.1. Структура комплексов  $H(C_2F_4)_3CH_2COCH_3 \cdot (CH_3COCH_3)_6$  (a),  $F(C_2F_4)_7F \dots (CH_3COCH_3)_{12} \dots F(C_2F_4)_7F$  (b) и  $C_6F_{13}CF_2H \dots CH_2COCH_3$  (c)

Образование коротких цепей обусловлено реакцией макрорадикала с ближайшей к фрагменту  $CF_2^\bullet$  молекулой ацетона. При этом возникает достаточно сильное взаимодействие  $\sim 3$  ккал/моль между атомом Н концевой  $CF_2H$  группы и карбонильной группой образующегося радикала  $CH_3COCH_2^\bullet$ , (см. рис.1c). Связь молекул ацетона с макрорадикалом в реакции передачи цепи обеспечивает пространственно-коррелированное расположение теломеров и приводит к образованию сетки, определяющей внутреннюю структуру коллоидных частиц и геля, в который переходит коллоидный раствор с ростом плотности сетки.

# МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

А.Б. Гильман, М.С. Пискарев, М.Ю. Яблоков, А.А. Кузнецов

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
ул. Профсоюзная 70, 117393, Москва, Россия

E-mail: [plasma@ispm.ru](mailto:plasma@ispm.ru)

Известно, что фторсодержащие полимеры обладают уникальными химическими и физическими свойствами; в то же время они характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются жидкостями, не склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов и т.п. Для ряда применений улучшение контактных свойств поверхности фторсодержащих полимеров является задачей большой практической важности. Обычно для этих целей используют модификацию пленок в коронном или тлеющем ВЧ (13.56 МГц) разряде [1], однако такого рода обработка не позволяет получить значительного и сохраняющегося в течение длительного времени улучшения контактных свойств поверхности полимеров.

Для улучшения контактных свойств поверхности фторсодержащих полимеров было использовано воздействие разряда постоянного тока пониженного давления (рабочий газ – воздух). Объектами исследования служили пленки политетрафторэтилена (Ф4), поливинилиденфторида (Ф2М), сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф4МБ), сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф42) и сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом (Ф-62). Модификацию поверхности пленок проводили, помещая их на катод или аноде. На основании экспериментально определенных величин краевых углов смачивания ( $\theta$ ) проводили расчеты работы адгезии ( $W_a$ ), полной поверхностной энергии ( $\gamma$ ), а также ее полярного ( $\gamma^p$ ) и дисперсионного ( $\gamma^d$ ) компонентов. Полученные данные свидетельствуют, что обработка пленок на аноде позволяет значительно улучшить контактные свойства полимеров и получить значения краевых углов смачивания существенно более низкие, а работы адгезии и поверхностной энергии более высокие, чем иные известные методы модификации. Например, для исходной пленки Ф4:  $\theta_{\text{вода}}=120^\circ$ ,  $\theta_{\text{глиц.}}=106^\circ$ ,  $W_{\text{вода}}=36.4$  мДж/м<sup>2</sup>,  $W_{\text{глиц.}}=45.9$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\gamma=13.18$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\gamma^p=0.03$  мДж/м<sup>2</sup>. После обработки пленки на аноде (I=50 мА,  $\tau=60$  с):  $\theta_{\text{вода}}=33^\circ$ ,  $\theta_{\text{глиц.}}=26^\circ$ ,  $W_{\text{вода}}=133.9$  мДж/м<sup>2</sup>,  $W_{\text{глиц.}}=120.4$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\gamma=61.5$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\gamma^p=42$  мДж/м<sup>2</sup>. Было установлено, что эффективность процесса обработки пленок на аноде выше, чем на катоде, а полученный эффект гидрофилизации поверхности сохраняется в течение  $\geq 30$  суток на уровне  $\theta_{\text{вода}} \leq 60^\circ$ .

Изучение состава и структуры поверхности модифицированных пленок методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии показало, что под воздействием плазмы образуются новые кислородсодержащие группы, с возникновением которых связано, по-видимому, улучшение контактных свойств фторсодержащих полимеров.

Разработана методика определения сопротивления отслаиванию (Т-тест с использованием адгезионной ленты Scotch® 810) и проведены измерения для пленки Ф4, позволяющие получить численные значения адгезионных характеристик.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН 18П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».*

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под ред. Фортова В.Е., М.: Наука 2000, 393.

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРА F42 ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А.В. Тарасов<sup>1,2</sup>, Г.А. Киракосян<sup>1</sup>, А.С. Алиханян<sup>1</sup>, И.В. Архангельский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва.

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

E-mail: tarassovandrey@gmail.com

Методом ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F (7.04 и 14.1 Тл) исследованы превращения неперфторированного сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (VDF–TFE, Ф42) при пиролизе и взаимодействии с переходными металлами (Mo, W, Ta, Nb и Ti). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F исходного Ф42 (71% VDF и 29% TFE) в ацетоне-*d*<sub>6</sub> содержит 26 сигналов от последовательностей углеродных атомов S<sub>7</sub>, образующих три группы сигналов от триад –020–, –022– и –222– (0 и 2 обозначают CH<sub>2</sub> и CF<sub>2</sub> группы полимерной цепи). Согласно данным масс-спектрометрии, основными продуктами реакции Ф42 с металлами являются летучие высшие фториды (и/или оксофториды из-за присутствия в Ф42 ~0.1% (0.4 mol %) H<sub>2</sub>O, абсорбированной в ходе полимеризации). Поэтому спектры ацетоновых растворов смесей Ф42–металл после термической обработки (~360–400°C) не содержат сигналов фторидов и оксофторидов металлов. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F этих растворов содержат, помимо сигналов 020, 022 и 222 триад, новые сигналы в диапазоне –100 ÷ –110 м.д. и в области –120 м.д., обусловленных возникновением неопределенных связей в полимерной цепи в результате образования фторидов металлов, и слабые мультиплетные сигналы в слабом и сильном поле, свидетельствующие об образовании низкомолекулярных фрагментов (по-видимому, содержащих сопряженные двойные связи и концевые группы CF<sub>3</sub> и CF<sub>2</sub>H). В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C появляются сигналы, свидетельствующие об образовании связей C=C=C (~209 м.д.) и C≡C–C (~68 и ~55 м.д.). В отличие от реакций с металлами, при пиролизе деструкция полимерных цепей проходит в гораздо большей степени.

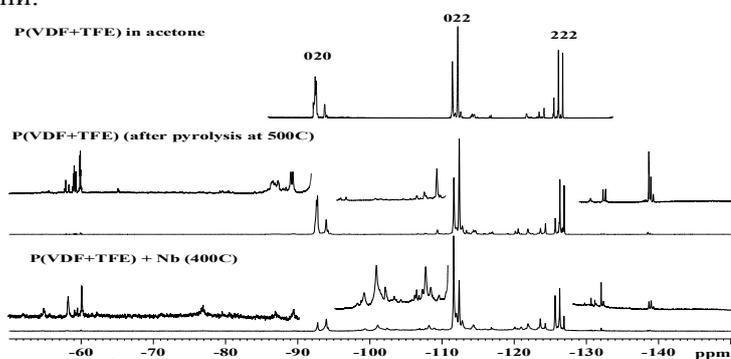


Рис. 1. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} изученных растворов в ацетоне-*d*<sub>6</sub>.

Из таблицы видно, что CF<sub>2</sub> группы, окруженные CH<sub>2</sub> группами, наиболее склонны к реакции с металлами.

Система	Интенсивность, %			Соотношение 020 : 022 : 222	Новые сигналы от –98 до –110 м.д., %
	020	022	222		
VDF–TFE	30	45	25	1.2 : 1.8 : 1.0	–
VDF–TFE+Nb	6.3	42.1	23.3	0.27 : 1.8 : 1.0	23.7
VDF–TFE+Ti	9	43	25	0.36 : 1.7 : 1.0	~18
VDF–TFE+W	19.1	47.6	27.1	0.7 : 1.8 : 1.0	5.6
VDF–TFE (после пиролиза)	24.2	43.4	23.4	1.03 : 1.8 : 1.0	6.1

# ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ И ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Г.А. Емельянов, В.М. Родин, В.Е. Юдин

ФГУП НИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева,  
Гапсальская ул. 1, 198035, Санкт-Петербург, Россия

Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Большой пр. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [emelianov@mail.ru](mailto:emelianov@mail.ru)

Наноразмерные наночастицы находят широкое применение в качестве наполнителей полимерных систем с целью улучшения их физико-механических характеристик. При этом требуется обеспечить стабильность свойств наночастиц в рабочих и дисперсионных средах, для чего необходимо преодолеть их склонность к агломерации и окислению. С этой целью на начальном этапе работ с наноматериалами основное внимание уделялось формированию на поверхности наночастиц защитных слоев за счет адсорбционных или иных поверхностных эффектов. Реализация этого подхода трудоемка и существенно ограничена возможным перераспределением модифицирующих веществ между фазами в многокомпонентных дисперсных системах.

Нами предложен новый общий подход, заключающийся в образовании ковалентных связей между полифторированными радикалами и поверхностью наночастиц. Этот подход первоначально был разработан для защиты наночастиц металлов в процессе формирования путем газофазного пиролиза карбониллов [1]. Высокая температура таких процессов (более 150 С) не дает возможности использовать для формирования протекторного слоя подавляющее большинство органических соединений из-за их неконтролируемого пиролиза. Термостабильность полифторированных радикалов позволила разработать технологию их прививки к поверхности металла, которая исключила пирофорность наночастиц и обеспечила направленное регулирование их фракционного состава в процессе синтеза, а также его стабильность при хранении и диспергировании в полимерных средах. Модифицированные полифторированными радикалами наночастицы исследованы методами ЯМР, рентгенофазного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной микроскопии, методом динамического светорассеяния.

Метод термообработки полифторированными прекурсорами оказался эффективен и для защиты наночастиц металлов, синтезированных другими методами. В частности, по предложенной технологии были обработаны наночастицы железа, произведенные конденсацией паров, полученных в дуговой плазме. Сильная зависимость вязкости дисперсий полученных наночастиц в олигосилоксанах от напряженности магнитного поля свидетельствует о перспективности применения таких систем в качестве магнитных жидкостей. Варьирование строения полифторированного прекурсора позволяет регулировать поверхностные свойства защищаемых наночастиц, обеспечивая тем самым их хорошую совместимость с полимерной средой заданного состава.

Показано, что термообработка полифторированными прекурсорами может быть использована как универсальный метод поверхностной модификации, применимый не только для металлов, но также для неметаллов и полимерных материалов, с целью повышения их стабильности и придания им ряда других интересных свойств.

1. Rodin V.M. et al. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2008, **16**, 706–710.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ (ФП)

Б.А. Логинов

Открытое Акционерное общество «Галополимер»,  
Москва, ул. Большая Грузинская, дом 38.

*[www.halopolymer.com](http://www.halopolymer.com), [login42@mail.ru](mailto:login42@mail.ru)*

Благодаря самым высоким показателям среди всех известных полимеров фторопласт нашел широкое применение в химии, электронике и энергетике, и прежде всего в военной и атомной промышленности, авиастроении и освоении космоса. Тем не менее, его применение в народном хозяйстве России значительно отстаёт от большинства стран. Российская промышленность производит около 8 % мирового производства фторполимеров, а потребляет менее 2%. Развитые страны давно оценили эффективность ФП.

Наша **фторполимерная** промышленность уже сегодня готова предложить высокоэффективные ресурсосберегающие технологии с применением ФП. Эти предложения дают возможность качественно повысить эффективность развития Российской индустрии и сельского хозяйства.

Весьма перспективно использовать **в электроэнергетике**:

- вместо бумажной изоляции проводов и обмоток - изоляцию из фторопластов;
- в загрязненных и агрессивных внешних средах вместо стеклянных, фарфоровых и полимерных изоляторов фторопластовые изоляторы, выдерживающие высокое напряжение, обладающие повышенной дугостойкостью, на них не задерживается и не прилипает грязь;
- вместо горючего трансформаторного масла - негорючие диэлектрические фторированные жидкости на основе трифторхлорэтилена и перфторэфиров, обладающие высокой электрической прочностью, теплостойкостью и морозостойкостью, химической и биологической инертностью;
- для высоковольтных выключателей - элегаз, обладающий прекрасными электрической прочностью и дугогашением;

Применение ФП позволяет реализовать **в строительстве** новые оригинальные технические решения в высотных и сейсмостойких сооружениях, на газо-инейфе-проводах, в дорожном строительстве.

Фторопласты зарекомендовали себя, как лучшие материалы для химической защиты оборудования и трубопроводов **в химии, металлургии, атомной промышленности.**

Фторполимеры могут дать простые решения различных технических задач **в аграрном секторе.** В животноводстве весьма актуальна задача защиты конструкций и оборудования от коррозии. Интересен опыт применения **в пищевой промышленности** методов защиты фторполимерами емкостей и фильтров при переработке молока, а также при производстве пива, вина и других продуктов. Они могут быть использованы и в процессах хранения и переработки продукции сельского хозяйства. Технология травления семян перед посевом также может предусматривать использование фторполимеров и для защиты оборудования, и для использования биологической инертности ФП.

**Для машиностроения** наиболее интересно то, что политетрафторэтилен обладает высокими антифрикционными качествами, работает при низких и высоких температурах, в любых агрессивных средах и вакууме. Изделия из него технологичны в изготовлении и удобны в эксплуатации. В связи с этим ФП и специальные композиционные материалы широко используются в качестве различных уплотнений, прокладок, подшипников, фильтров и т.п.

**Основными разработчиками ФП** материалов являются ОАО «Пластполимер», Кирово-Чепецкий химкомбинат и ВИАМ. За последнее время наука и производство предложили ряд новых высокоэффективных разработок. Учёные Москвы и Владивостока, Кирово-Чепецка и Черногловки, Санкт-Петербурга, Якутии, Красноярска, Новосибирска, Томска, Белоруссии в содружестве с производственниками предлагает инновационные методы и технологии на базе фторполимеров.

## СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕ ПРОДУКТОВ ФТОРОПЛАСТА

**В.Г. Курявый<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>2</sup>, Л.Н. Игнатьева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия.

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия.

**E-mail: [kvg@ich.dvo.ru](mailto:kvg@ich.dvo.ru)**

В работе проведены исследования деструкция политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки фторопласт-4 в плазме импульсного высоковольтного разряда. Действием плазменного электрического разряда фторполимер разлагается на составляющие: олигомерные цепочки, соединения содержащие фтор, в том числе и элементарный фтор. Продукты разложения вступают в химическое взаимодействие с материалом электродов, что приводит к образованию нанодисперсных фторсодержащих соединений и их композитов с фторопластом. Одновременно, компоненты распада фторопласта реагируют между собой, с компонентами плазмы газовой среды, в которой происходит разряд, и образуют дополнительные фторсодержащие соединения. В случае возбуждения разряда над поверхностью водных растворов реализуется возможность получения новых соединений фтора с элементами входящими в состав жидкости и паров. При проведении плазменного разряда в водной среде продукты разложения фторопласта частично переходят в воду, образуя электролиты. При проведении электрохимического процесса, с помещенными в электролит металлическими электродами, интенсивно выделяется ультрадисперсный осадок из оксидов материала электродов. Комбинируя материалы электродов, параметрами среды и электрическими параметрами разряда, можно регулировать выход и качество продуктов.

В данной работе проведенные исследования, связанные с получением нанодисперсных фторидов, оксидов и фторидов железа, оксифторидов титана, входящих в состав композитов с фторопластом и углеродом. Использовались железосодержащие и титановые электроды. Обсуждается синтез соединения  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , полученного путем фторирования стекла пирекса газовыми продуктами деструкции фторопласта при разряде между алюминиевыми электродами. Рассматривается процедура получения электролита с использованием водных электродов и ультрадисперсных оксидов меди, оксидов железа при проведении электрохимических процессов в таком электролите.

Синтезированные нанопорошки изучались набором физических методов: атомно-силовой микроскопией, электронной сканирующей микроскопией, рентгенофазным анализом, рентгеноэлектронной спектроскопией, инфракрасной спектроскопией, ядерным магнитным резонансом. Газовые продукты деструкции ПТФЭ, полученные с использованием алюминиевых электродов, изучались методами газовой хроматомасс-спектрометрии. Основной состав газообразных продуктов зависит от среды, в которой проводилась деструкция полимера, так в случае аргоновой среды основным продуктом является тетрафторэтилен ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ), в случае воздуха – смесь  $\text{C}_3\text{F}_8$  и  $\text{C}_4\text{F}_{10}$ . В малых количествах в газообразных продуктах деструкции содержатся низкомолекулярный политетрафторэтилен (от  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  до  $\text{C}_8\text{F}_{16}$ ), перфторбензол ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ), его производные ( $\text{C}_7\text{F}_8$ ,  $\text{C}_8\text{F}_8$ ,  $\text{C}_9\text{F}_8$ ) и  $\text{F}_4\text{N}_2$ .

## ЭКСТРУЗИОННЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ФТОРПОЛИМЕРОВ

**Ю.А. Смирнова, Н.Б. Владер, Н.К. Подлеская, Н.Н. Логинова**

ОАО «Пластполимер», Полюстровский пр., д.32, 195197, Санкт-Петербург, Россия.

**E-mail: [ssaj@mail.ru](mailto:ssaj@mail.ru)**

Особые свойства фторполимеров полностью сохраняются в пленочных материалах: эксплуатационный интервал – от -200 до +250°C, отличная химстойкость, высокие диэлектрические характеристики, антиадгезионные и антифрикционные свойства, атмосферостойкость, негорючесть, коэффициент светопропускания в видимой части спектра около 95%. Важным фактором является возможность реализовать эти эксплуатационные характеристики в изделиях при небольшом расходе фторполимерных материалов, что определяет эффективность их применения, несмотря на достаточно высокую стоимость.

Из общего объема производимых мировой промышленностью термопластичных фторполимеров (ТПФП) около 10% перерабатывается в пленки. Экструзионные пленки выпускают как ведущие фирмы по производству фторполимеров – Du Pont (США), Daikin и Asahi Glass (Япония), так и фирмы – переработчики: Nowofol GmbH (Германия), Saint Gobain (США) и др. Стоимость пленок примерно в 2-4 раз превышает стоимость исходного материала, например, стоимость пленок из FEP составляет 66-88 долларов/кг, при средней стоимости исходного полимера 25-30 долларов/кг.

В России разработчиком и единственным производителем экструзионных пленок из ТПФП является ОАО «Пластполимер», выпускающий пленки практически из всех видов ТПФП: Ф-2М, Ф-40, Ф-4МБ, Ф-10, Ф-50, Ф-3М. Ширина пленок от 100 до 500 мм, толщина от 10 до 500 мкм. Ассортимент разработанных пленочных материалов включает в себя как свободные пленки, так и окрашенные, наполненные, армированные, металлизированные, комбинированные, с липким слоем.

ОАО «Пластполимер», являясь разработчиком всех отечественных фторполимеров, уделял большое внимание созданию специальных видов и марок для переработки в пленку с учетом требований потребителей. В частности, был разработан пленочный материал на основе синтезированного оригинального фторполимера Ф-10 с повышенной эластичностью, химстойкостью и малой диффузионной проницаемостью.

Пленки из ТПФП могут подвергаться многократной экструзионной переработке практически без изменения основных свойств, что позволяет организовать безотходное производство с дополнительным выпуском пленки общего назначения. Способность пленок свариваться, делает возможным изготовление емкостей, мешков и других изделий различной конфигурации. Области применения экструзионных пленок из ТПФП постоянно увеличиваются, благодаря их широкому ассортименту, привлекательности свойств и доступности материала, применяемого ранее в основном в спец технике. В настоящее время пленки широко используются в строительстве, сельском хозяйстве, приборах и бытовой технике, спорте, медицине и др.

## ВЛИЯНИЕ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СОРБЦИЮ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Е.И. Беляева<sup>1</sup>, Р.К. Идиатулов<sup>1</sup>, Е.О. Омарова<sup>1</sup>,  
А.П. Харитонов<sup>2</sup>, А.Г. Дедов<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина

<sup>2</sup>Институт энергетических проблем химической физики РАН

**E-mail: [genchem@gubkin.ru](mailto:genchem@gubkin.ru)**

Наиболее эффективным способом ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности акваторий является сорбционная очистка. Однако применяемые в настоящее время сорбенты имеют ряд недостатков. Так, природные органические сорбенты характеризуются низким нефтепоглощением и быстро тонут вместе с сорбированной нефтью, неорганические материалы невозможно многократно использовать. Полимерные могут рассматриваться в качестве эффективных сорбентов, поскольку обладают высокой статической нефтеемкостью, низким водопоглощением и возможностью регенерации, однако лимитирующим фактором для их применения в реальных (природных) условиях является низкая сорбция нефти из водной среды (динамическая нефтеемкость). Поэтому ведется активный поиск полимерных материалов для эффективного сбора нефтепродуктов с поверхности воды.

В работе была предпринята попытка модификации полимерного сорбирующего материала фторирующими агентами с целью улучшения эксплуатационных свойств при избирательной сорбции нефти из воды.

Обработка исходного полимерного материала (ПМ) проводилась прямым фторированием в газовой среде в присутствии кислорода (ПМ F-1) и его отсутствии (ПМ F-2), при различных технологических режимах.

Эффективность испытываемых образцов оценивали на основании статической нефтеемкости (сорбция нефти), водопоглощения (сорбция воды) и динамической нефтеемкости (сорбция нефти из воды), а также визуально относительно исходного немодифицированного (контрольного) образца. Коэффициенты статической нефтеемкости, динамического водопоглощения и динамической нефтеемкости контрольного образца приняты за 100%. Результаты представлены в таблице 1:

Таблица 1

Наименование образца	Модификация	Коэффициент статической нефтеемкости	Коэффициент динамического водопоглощения	Коэффициент динамической нефтеемкости	Степень очистки поверхности воды от нефти
ПМ	Нет	100	100	100	Удовл.
ПМ F-1	Способ 1	90	525	84	Не удовл.
ПМ F-2	Способ 2	85	152	109	Хор.

Как видно из таблицы 1, фторирование ПМ привело к некоторому снижению статической нефтеемкости образцов и увеличению водопоглощения (особенно в случае образца ПМ F-1). Однако сорбент ПМ F-2, модифицированный фтором при отсутствии кислорода, стал лучше извлекать нефть с поверхности воды и превзошел контрольный образец в отношении очистки воды от нефти.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00984).*

## **ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

**С.А. Дедов<sup>1</sup>, А.С. Мурин<sup>1</sup>, В.Ю. Филатов<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината», г. Кирово-Чепецк.

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва.

Негативным фактором производства фторполимерных материалов является большое количество промышленных отходов. Высокие химическая, термическая климатическая стойкости ПТФЭ делают отходы практически вечными. Кроме того они сложны в повторной переработке и в уничтожении, так простое сжигание требует значительных энергетических затрат и сопровождается выделением вредных продуктов. К настоящему времени количество отходов фторполимеров в России оценивается тысячами тонн.

В свете сказанного становится актуальной задача переработки отходов ПТФЭ в товарные продукты или в сырье пригодное для повторного использования во фторполимерном производстве. Наиболее рентабельным, технологичным и экологичным способом утилизации является переработка отходов на предприятиях, производящих фторполимеры и обладающих технической базой для утилизации побочных газообразных продуктов в производстве.

На ООО «Завод полимеров КЧХК» внедрен гидротермальный метод переработки промышленных отходов производства политетрафторэтилена в сырьевые и товарные продукты. На основе лабораторной установки отработаны технологические режимы переработки и с учетом полученных результатов создана промышленная установка. Технология обеспечивает производительный и экономичный способ переработки с гибким регулированием выхода фтормономеров и мелкодисперсного порошка фторопласта. Исследования подтвердили высокую эффективность этого технического решения и выявили ряд особенностей процесса.

Отмечено, что термодеструкция в присутствии водяного пара сопровождается значительным гидролизом сырья с образованием оксидов углерода. Высокое содержание оксидов углерода приводит к потерям мономеров в процессе их дальнейшего выделения. Степень гидролиза возрастает при увеличении температуры пиролиза и массового соотношения водяной пар и фторопласта.

Определено влияние температуры пиролиза и удельной подачи водяного пара на выход мелкодисперсного фторопласта. Показано, в частности, что увеличение подачи водяного пара и снижение температуры пиролиза до 550°C приводят к увеличению выхода мелкодисперсного фторопласта до 50 % от массы загружаемых отходов.

Проведенные исследования процесса термодеструкции ПТФЭ перегретым паром позволили создать производительную и экономичную технологию и требуемое оборудование для переработки отходов фторопласта, что позволяет гибко варьировать выход фтормономеров и мелкодисперсного низкомолекулярного фторопласта, и более полно использовать получаемые продукты деструкции в качестве сырьевых и товарных продуктов.

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ НИТИ, АРМИРОВАННОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

**С.Ю. Вавилова<sup>1</sup>, Н.П. Пророкова<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, д.1, г. Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский просп., 49, 119991, г. Москва, Россия

**E-mail: [svj@isc-ras.ru](mailto:svj@isc-ras.ru)**

Производство и применение полипропиленовых нитей в России с каждым годом растет. Это обусловлено доступностью сырья и несложной технологией формования нитей. Однако полипропиленовые нити не обладают достаточной прочностью, свето- и термостойкостью и в настоящее время не могут составить конкуренцию другим, более дорогостоящим синтетическим нитям. Улучшить свойства полипропиленовых нитей можно различными способами: химической модификацией при синтезе полимера, физической модификацией поверхности готовых материалов и т.п. Нами был выбран подход, не требующий никаких технологических изменений и дополнений – введение модификатора при формовании нитей из расплава. В качестве такого модификатора нами был выбран ультрадисперсный фторопласт. Выбор был обусловлен уникальными свойствами ультрадисперсного фторопласта: размером и геометрической формой частиц порошка и химическими свойствами политетрафторэтилена.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния ультрадисперсного ПТФЭ, введенного в расплав при формовании полипропиленовых нитей, на их физико-механические характеристики.

Ставилась задача подбора оптимального содержания ПТФЭ, обеспечивающего высокое качество полипропиленовых нитей.

Проведение данной работы стало возможным благодаря уникальному оборудованию для изучения процессов формования и ориентационного вытягивания – станков СФПВ – 1 (машина для формования синтетических нитей из расплава) и ОСВ-1 (машина для ориентационного вытягивания синтетических нитей).

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии МНПВО, оптической микроскопии изучены свойства модифицированных ПТФЭ полипропиленовых нитей. Выявлено, что ультрадисперсные частицы ПТФЭ равномерно распределены в объеме нити и присутствуют в виде отдельной фазы. Установлено, что при ориентационном вытягивании модифицированных ультрадисперсным ПТФЭ полипропиленовых нитей сферические частицы фторопласта трансформируются с переходом в фибриллярную форму. Фибриллированные частицы фторопласта играют армирующую роль и вызывают упрочение нити. Определены физико-механические характеристики полипропиленовых нитей, содержащих ультрадисперсный политетрафторэтилен. Получены зависимости механической прочности нитей от концентрации ПТФЭ. Установлены концентрационные пределы влияния ультрадисперсного фторопласта на физико-механические свойства полипропиленовых нитей.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 27-047 программы «Поддержка инноваций и разработок»).*

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФРАКЦИИ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

О.М. Горбенко<sup>1</sup>, Л.Н. Игнатьева<sup>1</sup>, А.Б. Слободюк<sup>1</sup>,  
А.К. Цветников<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, пр. 100-лет Владивостоку, 159, 690022, г. Владивосток, Россия.

<sup>2</sup>Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский проспект, 49, 119991, г. Москва, Россия

**E-mail: [gorbenko@ich.dvo.ru](mailto:gorbenko@ich.dvo.ru)**

Модифицированные формы ПТФЭ, имеющие более низкие температуры плавления, размягчения и разложения, представляют интерес для ряда современных технологий. К таким формам относится нанодисперсный политетрафторэтилен (НПТФЭ), полученный термогазодинамическим методом (торговая марка ФОРУМ®). ФОРУМ® разлагается в широком температурном диапазоне: от 50 до 550°C. Такое поведение связано с наличием в составе порошка фаз с различной термической стойкостью, обусловленной различной молекулярной массой макромолекул, образующих эти фазы. Эта особенность позволяет выделить из НПТФЭ низкотемпературную и высокотемпературную фракции.

Низкотемпературная фракция была выделена из порошка ФОРУМ® при 70°C в изотермических условиях. Установка состояла из колбы-реактора, в которую помещали порошок, и хладоприемника, на котором конденсировался полимерный продукт. Для выделения низкотемпературной фракции колбу-реактор помещали в заполненный водой термостат. Полимерный продукт представляет собою блестящие мелкие пластинки желтоватого цвета. Низкотемпературная фракция не растворяется в воде, ацетоне, этиловом спирте, четыреххлористом углероде, но оказалась растворимой в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>, что позволило создать технологию нанесения нанотонких фторопластовых покрытий.

По данным электронной сканирующей микроскопии низкотемпературная фракция состоит из плоских бесформенных пленок с размерами ~ 10 мкм. Пленки в свою очередь составлены из наночастиц размером до ~ 0,2 мкм.

Рентгенофазовый анализ показал, что на соотношение степени кристалличности и аморфности в низкотемпературной фракции влияет механическая обработка образца и характер исходного сырья, из которого получен НПТФЭ.

Методом инфракрасной спектроскопии изучалось строение макромолекул низкотемпературной фракции. В ИК-спектре этой фракции наблюдаются полосы при 1785 и 985 см<sup>-1</sup>, которые характеризуют колебания концевых –CF=CF<sub>2</sub> и боковых –CF<sub>3</sub> групп, соответственно. Методами КР и ИК-спектроскопии выявлено влияние механической обработки образца на молекулярное строение фракции.

Спектр ЯМР ВМУ <sup>19</sup>F низкотемпературной фракции содержит до 20 индивиду-альных сигналов. Наиболее интенсивные из них относятся к группам –CF<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub>– и –CF<sub>3</sub>, другие, вероятно, вызваны разветвлениями во фторуглеродной цепи.

Изучались и термические свойства низкотемпературной фракции. Выявлено, что фракция возгоняется из расплава в температурном интервале 50 – 150°C, плавится при 83°C. Энергия активации возгонки фракции – 7,15 кДж/моль. При 151°C происходит окисление части образующихся при возгонке продуктов. Низкая температура плавления делает этот продукт технологически перспективным для нанесения покрытий, заполнения пор, создания композитов.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФТОРОПЛАСТА-4, МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

С.А. Слепцова, Е.С. Афанасьева, В.П. Григорьева

Якутский государственный университет имени М.К. Аммосова,  
Россия, г. Якутск, ул. Кулаковского, 48.

E-mail: [ssard@yandex.ru](mailto:ssard@yandex.ru)

Цель работы - исследование влияния слоистых силикатов на свойства ПТФЭ с использованием приемов механоактивации.

Объекты исследования: фторопласт-4 (ПТФЭ) - промышленный продукт (ГОСТ 10007-80), наполнители - вермикулит и серпентинит, относящиеся к подклассу слоистых силикатов.

По результатам анализа физико-механических и триботехнических исследований композитов выявлены оптимальные режимы механоактивации использованных силикатов. Отмечается значительное повышение триботехнических характеристик композитов: снижение скорости массового изнашивания в 1000 раз у композита, содержащего 5 мас. % серпентинита и в 1500 раз у композита, содержащего 10 мас. % вермикулита; почти у всех композитов наблюдается снижение коэффициента трения. Этот факт может быть связан с изменением структуры в процессе трения и изнашивания поверхностного слоя полимерных композитов, модифицированных активированными силикатами.

Для оценки влияния активированных наполнителей на триботехнические свойства композитов проведены структурные исследования методами АСМ и ИК-спектроскопии. Сопоставление сканированных участков поверхностей трения композитов в виде изображений распределения локальной жесткости и фазового контраста позволяет заключить, что они имеют достаточно однородную структуру с высокой степенью упорядоченности. Изучение рельефа поверхности трения композитов позволило выявить, что в процессе истирания наполнители вытесняются в поверхностные слои композитов. Анализ спектрограмм композитов до и после трения показывает, что введение активированных наполнителей в ПТФЭ повышает интенсивность его трибодеструкции и окислительных процессов в нем при трении. В области  $1600-1700\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах композитов наблюдаются пики различной интенсивности в зависимости от степени наполнения, не характерные для исходного ПТФЭ. Выявлено, что пики, лежащие в этой области, могут относиться к фрагментам солей карбоновых кислот. Известно влияние некоторых металлов на термо- и трибоокисление полимеров: металл на начальных стадиях переработки полимера инициирует окислительные процессы, приводящие к образованию карбоксильных групп. В дальнейшем, металл вступает во взаимодействие с карбоксильными группами, образуя соли, которые выступают как ингибиторы окислительных процессов. В процессе последующей термообработки полимера происходит сшивка отдельных фрагментов макромолекул и формируется сшитая, более упорядоченная, плотно упакованная структура, характеризующаясь повышенной износостойкостью.

Таким образом, показана перспективность использования природных минералов - серпентинита и вермикулита в качестве модификаторов ПТФЭ для разработки триботехнических материалов; показано существенное влияние активированных силикатов на процессы трибодеструкции и окисления, играющих значительную роль в формировании триботехнических характеристик материала.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект 09-03-98504-р\_восток\_*

# ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ КАК МОДИФИКАТОР ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.А. Охлопкова<sup>1</sup>, Т.С. Стручкова<sup>2</sup>

ГОУ ВПО Якутский государственный университет имени М.К. Аммосова

E-mail: [sts\\_23@mail.ru](mailto:sts_23@mail.ru)<sup>2</sup>

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются наиболее перспективными материалами, используемыми в машиностроении, и обеспечивают не только экономию металлов и сплавов, но повышают ресурс деталей машин. Применение их в узлах трения техники, особенно при эксплуатации в холодном климате позволяет решить проблему повышения работоспособности деталей. Изделия из современных ПКМ могут работать в вакууме, химически активных средах, широком интервале нагрузок и скоростей скольжения.

Исследование влияния нового углеродного наполнителя – терморасширенного графита (ТРГ) на эксплуатационные характеристики и структуру ПКМ. ПКМ на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и ТРГ были получены по стандартной технологии. Содержание наполнителя варьировали от 0,1 до 20 мас. %.

Показано, что введение в полимерную матрицу диспергированного в лопастном смесителе ТРГ (10-15 мас. %) приводит к улучшению прочностных и триботехнических характеристик: повышению прочности при сжатии в 2 раза, износостойкости в 15-40 раз и снижению коэффициента трения в 3 раза (табл.1).

Таблица 1.

Сравнение свойств композита на основе ПТФЭ и ТРГ с промышленным материалом Ф4Г15

Свойства	Ф4Г15 (аналог)	Ф4+10% ТРГ	Ф4+15% ТРГ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2140	2210	2200
Прочность при сжатии, МПа	12	27	27
Массовый износ, 10 <sup>-6</sup> , кг/ч	2,7	2	0,6
Коэффициент трения по стали	0,18	0,06	0,05

Структура на поверхностях трения существенно отличается от структуры в объеме происходит переориентация структурных элементов ПКМ по направлению скольжения. Из рис.1, в видно, что в процессе трения происходит текстурирование поверхностных слоев ПТФЭ с образованием физического рельефа, характеризуемого бороздками по линиям скопления дислокаций. Зарегистрировано обогащение поверхностей трения ПКМ на основе ПТФЭ и 15 мас.% ТРГ наполнителем, причем, видно, что последний также ориентирован в направлении скольжения. Сконцентрированные на поверхности трения островки из частиц ТРГ выполняют роль защитного экрана, предохраняющего поверхностный слой материала от истирания.

Таким образом, показана перспективность использования терморасширенного графита в качестве наполнителя политетрафторэтилена.

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И СТРОЕНИЕ РАДИКАЛЬНОГО ИНТЕРМЕДИАТА XeF<sub>3</sub>

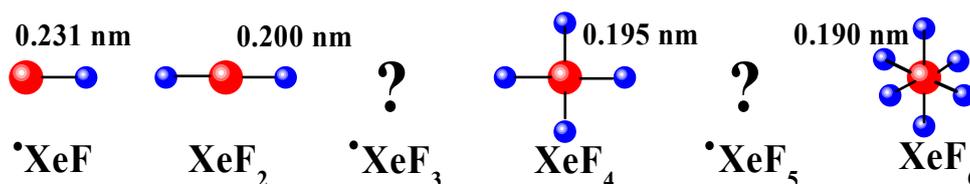
**А.В. Акимов<sup>1</sup>, В.А. Белов<sup>1</sup>, Д.А. Тюрин<sup>2</sup>, Е.Я. Мисочко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской Академии наук,  
142432 г. Черноголовка, Московская обл., Россия.

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия.

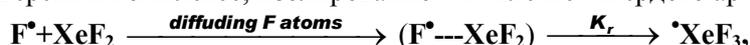
**E-mail: *misochko@icp.ac.ru***

Одним из уникальных свойств атомов благородных газов ксенона и криптона является их способность образовывать химические связи с другими атомами и молекулярными фрагментами, являющимися эффективными акцепторами электронов. Примерами устойчивых соединений такого типа являются XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> и XeF<sub>6</sub>, впервые синтезированные более 30 лет назад. Среди известных соединений фторидов ксенона, атом благородного газа демонстрирует способность образовывать устойчивые молекулярные структуры с четным количеством атомов фтора. В литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные об многоатомных радикальных частицах такого типа с нечетным количеством атомов фтора:



К настоящему времени только основное состояние  $^2\Sigma$  радикала  $\overset{\bullet}{\text{Xe}}\text{F}$  изучено различными экспериментальными методами.<sup>1, 2, 3</sup> В данной работе впервые зарегистрирован новый радикальный интермедиат  $\overset{\bullet}{\text{Xe}}\text{F}_3$  и идентифицированы его ИК-активные колебательные частоты.

Радикал  $\overset{\bullet}{\text{Xe}}\text{F}_3$  стабилизирован в твердой матрице аргона путем химической реакции подвижных атомов фтора с молекулами XeF<sub>2</sub>, внедренными в матрицу в качестве второго реагента. Анализ кинетических и спектроскопических данных, полученных методом ИК-Фурье-спектроскопии, в совокупности с выполненными квантово-химическими расчетами позволили заключить, что формированию устойчивой структуры с открытой электронной оболочкой  $\overset{\bullet}{\text{Xe}}\text{F}_3$  предшествует образование промежуточного комплекса F—XeF<sub>2</sub>. Последующая конверсия в комплексе, изолированном в “клетке” твердого аргона:



происходит с активационным барьером  $E \approx 1.2$  Ккал/моль и константой скорости реакции  $K_r \sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  при температуре 27 К. Квантово-химические расчеты методом функционала плотности (PBE1/4L22) показали, что радикал  $\overset{\bullet}{\text{Xe}}\text{F}_3$  имеет плоскую  $C_{2v}$  структуру с энергией связи 6.5 Ккал/моль.

*Работа выполнена при поддержке ИНТАС (грант INTAS № 05-1000008-8017) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00768).*

1. V. Aquilanti, E. Luzzatti, F. Pirani; and G.G. Volpi, *J. Chem. Phys.* 1988, **89**, 6165.
2. G. J. Hoffman and M. Colletto, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 2219.
3. Е. Я. Misochko et al. *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 4503.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ

С.Л. Фукс, С.В. Хитрин, С.А. Казиев, В.Ю. Филатов

Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, 610000, Киров, Россия.  
Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова. Завод полимеров,  
пер. Пожарный, 7, 613040, г. Кирово-Чепецк, Кировская область, Россия

E-mail: [skazienkov@mail.ru](mailto:skazienkov@mail.ru)

Фторопласты – это полимеры, обладающие уникальными свойствами: стойкостью к химическому, физическому и биологическому воздействиям, высокой температурой плавления, выше которой они не проявляют текучести, благодаря чему нашли широкое применение во многих областях производства и стали незаменимым материалом для современной техники. Высокая стойкость и специфика переработки фторопластов приводят к значительному накоплению производственных и эксплуатационных отходов.

Целью данной работы являлось получение вторичных продуктов ультрадисперсного политетрафторэтилена и мономеров, возвращаемых в процесс синтеза фторопластов или других фторорганических соединений.

В качестве одного из вариантов переработки отходов фторопластов предложен процесс, основанный на термодеструкции фторопластов в присутствии водяного пара при температурах до 750 °С, что исключает образование высокотоксичных продуктов, например перфторизобутилена.

Получены экспериментальные данные о влиянии температуры деструкции и соотношения количеств водяного пара и отходов фторопластов на выход продуктов термодеструкции. В результате проведения лабораторных исследований оказалось, что основным продуктом при всех режимах термодеструкции с водяным паром образуются газы следующего состава: тетрафторэтилен (до 79,6%), оксиды углерода (до 10,5 %), гексафторпропилен (до 10,6 %) и октофторциклобутан (до 8,7 %). Ультрадисперсный политетрафторэтилен (твердая фаза) составляет до 50 % масс. от загрузки реактора отходами и представляет собой порошок, состоящий из сферических моночастиц размером 0,5-1,5 мкм, сформированных в агрегаты размером до десяти микрометров.

В виду того, что в процессе пиролиза наряду с перфторалканами образуются мало востребованные смеси фторолефинов, представлялось интересным осуществить процесс деструкции отходов ПТФЭ с исчерпывающим фторированием в присутствии переносчика фтора  $\text{CoF}_3$  при температурах ниже 500 °С. Оказалось, что в этом случае наряду с ультрадисперсным политетрафторэтиленом образуются в основном перфторуглероды нормального строения  $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ , где  $n = 6 - 26$ .

Полученную твердую фракцию опробовали в качестве компонента твердой смазки скольжения. Результаты показали, что смазки на основе продуктов термодеструкции ПТФЭ близки к производственным или превосходят их по своим эксплуатационным характеристикам: антифрикционным свойствам, диапазону рабочих температур, химической стойкости, влагостойкости и длительности эксплуатации.

Таким образом, в работе показана возможность переработки твердых отходов процессов производства фторопласта марки Ф 4Д методами термодеструкции с получением газообразного мономера – тетрафторэтилена, который может быть снова использован в производстве фторополимеров, и твердой фракции, применяемой в качестве основы смазок скольжения.

# ТЕРМОГРАДИЕНТНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.К. Цветников

Институт химии ДВО РАН (ИХДВО РАН),  
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022

**E-mail: [tsvetnikov@ich.dvo.ru](mailto:tsvetnikov@ich.dvo.ru)**

Перспективным направлением получения нано-и микродисперсных фторуглеродных материалов является термоградиентный или термоударный синтезы, основанные на резких перепадах температур и ударного температурного воздействия на вещество в реакционной зоне.

С целью диспергирования и доокисления фтороксида графита был предложен способ химического и термического удара, суть которого заключается в бурно протекающем гидролизе  $\text{BrF}_3$ , интеркалированном в матрицу оксида графита [1,2]. В процессе гидролиза образуется атомарный кислород и происходит сильный разогрев фтороксида с образованием паров воды и, как следствие, разрыхление структуры окисленной углеродной матрицы. Лишь благодаря интенсивному теплоотводу из зоны реакции избытком холодной воды удается избежать возгорания и взрыва продукта.

Помимо графита, большой интерес для получения высокодисперсных фторуглеродных материалов представляет природный полимер растительного происхождения - лигнин. Взаимодействие лигнина с трифторидом брома и последующий гидролиз полученного продукта приводит к получению высокодисперсного фторлигнина [3]. В процессе обработки лигнина смесью азотной и плавиковой кислот происходит разрыхление, нитрование и фторирование лигнина [4].

Применение термоградиентного метода в переработке политетрафторэтилена (ПТФЭ) позволило получить микродисперсный монофракционный порошок, сферические частицы которого состоят из множества нанопленок [5].

Все синтезированные фторуглеродные высокодисперсные материалы являются уникальными и представляют большой практический интерес: в качестве катодных материалов для химических источников тока [6], для создания антифрикционных противоизносных высокотемпературных и химически стойких покрытий на различных материалах [7,8], для снижения виброактивности механизмов [9]; пьезополимерных материалов, реагентов - понизителей вязкости буровых растворов [10]; в качестве биоцидного компонента для противообрастающих красок морских судов [11]; наполнителей композиционных материалов для придания новых полезных свойств [12] и т.д.

1. Цветников А.К. и др. //Журн. неорг. химии. -1992. -Т.37. -№ 3. -С. 483-490.
2. Цветников А.К. и др. А. с. 1683284 РФ, МКИ<sup>5</sup> С01В 31/00/(РФ).-3 с: ил.
3. Цветников А.К. и др. П. 2036135 РФ, МКИ<sup>6</sup> С01В 31/00/ (РФ).-3 с: ил.
4. Цветников А.К. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т.9. С.299-305.
5. Цветников А.К. и др. П. 1775419 РФ, МКИ<sup>5</sup> С08J 11/04/(РФ).-4 с: ил.
6. Цветников А.К. и др. П. 1808194 РФ, МКИ<sup>5</sup> С08F 8/50, С08J 11/18/(РФ).-4 с: ил.
7. Цветников А.К. и др. П. 2100376 РФ, МКИ<sup>6</sup> С08F 114/26, С08J 11/04, 1 1/10/ (РФ).-5 с: ил.
8. Цветников А.К. и др.// Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. №1. С.20-21.
9. Глухоманюк Г.Г. и др. П. 2084716 РФ, МКИ<sup>6</sup> F16C 17/00/ (РФ).-4 с: ил.
10. Уминский А.А. и др. А. с. 1336531 РФ, МКИ<sup>4</sup> С07G 1/00/(РФ).-4 с: ил.
11. Цветников А.К. и др. П. 206841 РФ, МКИ<sup>6</sup> С07G1/00/ (РФ). ~4 с: ил.
12. Бузник В.М. и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Получение, свойства, применение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. - 260 с.

## СЕССИЯ III

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

**В.Г. Барабанов, Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, О.В. Лантратова**

ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия», пр.Добролюбова, 14, 197198, г.С.-Петербург, Россия.

**E-mail: *pdsac@peterlink.ru (vbarabanov@rscac.spb.ru)***

В современной промышленности фториды элементов находят очень широкое применение. При этом для поливалентных элементов нередко промышленное значение имеет не только предельный фторид, но один или несколько непердельных.

Можно выделить несколько групп технологий, в которых процессы получения предельных и непердельных фторидов различаются по признаку используемого сырья.

Первая группа – предельные и непердельные фториды получают из элементов и газообразного фтора. Преимущественное получение предельных или непердельных соединений достигается выбором условий проведения фторирования, основными из которых являются концентрация фтора в зоне реакции и температура. В большинстве случаев для получения высших фторидов элементов процесс проводят при избытке фтора относительно стехиометрического соотношения, температура же в зоне реакции может быть как выше, так и ниже, чем в процессах получения непердельных фторидов.

Характерным примером данной группы процессов является получение соединений углерода и фтора, среди которых в зависимости от условий процесса могут быть получены чистый  $CF_4$ , смесь  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_4F_{10}$ , которые находятся в смеси в сравнимых количествах, и твердый полифторид углерода  $(CF)_n$ .

Другими примерами из этой группы являются процессы получения гексафторидов и тетрафторидов серы, селена, теллура, иридия, монофторида, трифторида и пентафторида хлора, трифторида и пентафторида брома, пентафторида и гептафторида йода.

Вторая группа технологий - получение низших фторидов из высших. Обычно процесс проводят в условиях термической диссоциации высшего фторида элемента в присутствии акцепторов образующегося фтора. Примерами таких технологий могут служить процессы получения  $N_2F_4$  из  $NF_3$ ,  $C_2F_4$  из  $CF_4$ .

Третья группа - получение высших фторидов из низших. В этом случае процесс проводят при избытке фтора и в условиях, близких к адиабатическим. Примерами этой группы являются пары  $UF_4$ - $UF_6$ ,  $CoF_2$ - $CoF_3$  и другие фториды металлов переменной валентности. Характерной особенностью этой группы является возможность инверсии процесса, которую можно осуществить, используя высшие фториды как фторирующие агенты. При этом процессы инверсии могут быть рассмотрены как процессы второй группы.

К четвертой группе технологий можно отнести процессы, в которых для получения предельных и непердельных фторидов технологически целесообразно использовать различную сырьевую базу. Характерными примерами могут служить способы получения фторидов фосфора и сурьмы: для синтеза пентафторида в качестве сырья в промышленности используют фосфор, а для трифторида – трихлорид фосфора; пентафторид сурьмы получают обработкой элементарным фтором трифторида сурьмы, получаемого в свою очередь взаимодействием трехоксида сурьмы и безводного фтористого водорода.

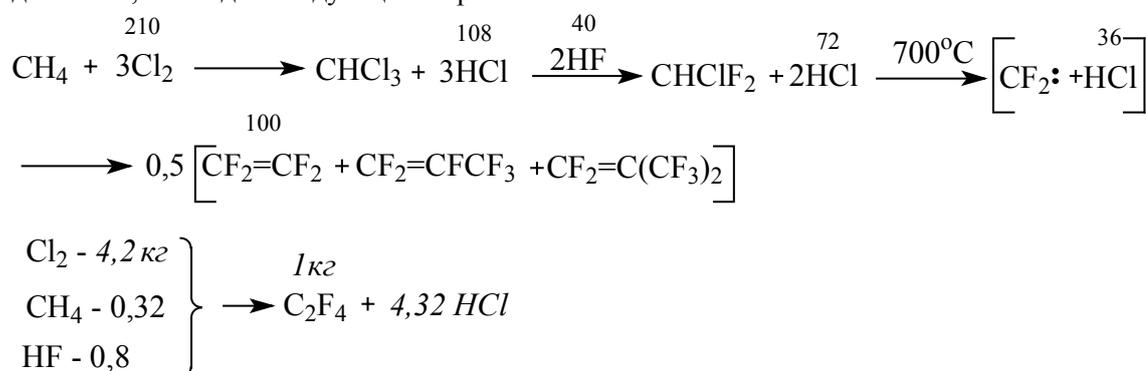
## НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА БАЗОВЫХ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.М. Игумнов, Г.И. Леконцева, А.А. Шипигусев, В.Л. Дон,  
К.С. Наринян, А.А. Заболотских

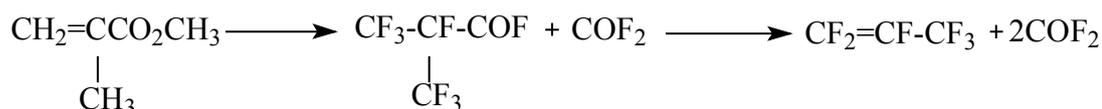
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, д.28, Россия

E-mail: [igumnov@fluorine.ru](mailto:igumnov@fluorine.ru)

I). Первой линией базовых фторорганических продуктов для производства большого ряда фторалкилатических соединений являются тетрафторэтилен и перфторпропилен. Единственная схема производства этих продуктов, реализованная всеми мировыми производителями, выглядит следующим образом.

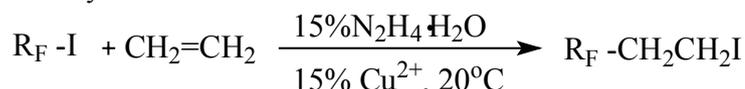


Нами предлагается новая схема производства этих продуктов:

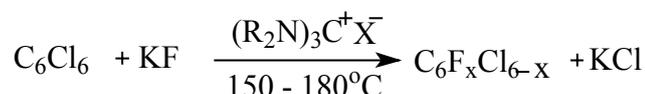


II). Другой ряд многотоннажных производств фторсодержащих соединений базируется на продуктах присоединения перфторалкилиодидов к алкенам. Этот процесс реализован в виде термического цепного радикального присоединения инициируемого либо перекисями (перекись бензоила), либо азобисизобутиронитрилом.

Нами разработана редокс система, позволяющая осуществлять подобные процессы в очень мягких условиях



III). Третий класс базовых фторорганических веществ – фторароматические соединения. Нам удалось разработать доступные и дешевые катализаторы на базе гуанидиниевых солей, позволяющие осуществлять "Калекс" процесс при умеренных температурах и атмосферном давлении



# ФТОРИРОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ В РЕЖИМЕ ГОМОГЕННОГО И ДИФФУЗИОННОГО ГОРЕНИЯ

Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, В.Б. Петров, Ю.И. Алексеев, М.П. Камбур

ФГУП «РНЦ «Прикладная химия»,  
пр. Добролюбова, 14, 197198, г. С.-Петербург, Россия.

**E-mail: [dmukhortov@mail.ru](mailto:dmukhortov@mail.ru)**

Фторирование газообразных веществ элементарным фтором является высокоэкзотермическим процессом, который имеет низкий активационный барьер и, как следствие, легко переходит в режим горения со всеми характерными чертами: волновой локализацией фронта реакции, температурой в зоне синтеза, близкой к адиабатической, способностью к пространственному самораспространению и т.д.

Целевые вещества, являющиеся продуктами неструктивного водородзаместительного фторирования, в большинстве случаев термолабильны при температуре, которая реализуется во фронте горения (порядка  $10^3\text{K}$ ), и подвергаются пиролизу и деструктивному фторированию.

Одним из приемов, позволяющих снизить температуру в зоне синтеза и получить селективное фторирование, является разбавление реагентов инертными газами. В этом случае определяющее значение для получения состава продуктов, далекого от термодинамического равновесия имеет предварительное смешение компонентов, позволяющее создать гомогенную смесь фтора, инертного газа и фторируемого вещества, которую затем подают в зону гомогенного горения.

Экспериментально было показано, что большинство предельных углеводородов и частично фторированных углеводородов этанового и пропанового ряда могут быть подвергнуты водородзаместительному фторированию в режиме гомогенного горения. При этом удавалось провести предварительное смешение фтора и углеводородного (или фторуглеводородного) сырья в высокотурбулентном газовом потоке, термически инициировать волновой процесс и стабилизировать пламя в зоне обратных токов на выходе из смесителя в реактор. Процесс фторирования носил неструктивный селективный характер, состав продуктов регулировали, изменяя концентрацию фтора в смеси.

Существует ряд термостабильных соединений фтора, для которых возможно проведение процесса синтеза в диффузионном режиме горения без предварительного смешения компонентов. В этом случае локальная концентрация фтора в газовой смеси может многократно превышать среднemasсовую, что, в общем случае, может приводить к перегреву в этой зоне и деструкции продуктов синтеза. Однако с технологической точки зрения проведение процесса в режиме диффузионного горения значительно проще. Характерным примером такого процесса является получение карбонилдифторида фторированием монооксида углерода. Проведенные эксперименты показали, что процесс получения карбонилдифторида в режиме гомогенного и диффузионного горения имеет близкие по величинам селективность и выход целевого продукта, которые достигают 90 и 75 %, соответственно.

Следует отметить, что во многих случаях не удастся провести смешение фтора и фторируемого газа без взаимодействия между ними и перехода процесса в режим диффузионного горения даже при достаточно больших значениях числа  $Re$ . В этом случае скорость процесса деструктивного фторирования велика по сравнению со скоростью водородзаместительного фторирования. Это характерно для процессов взаимодействия фтора с олефинами, фторолефинами, аммиаком, метаном.

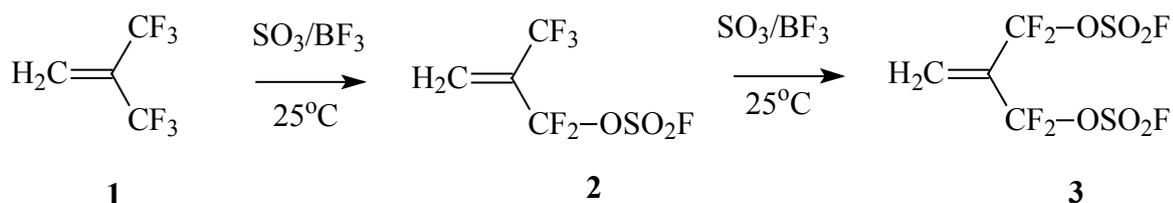
## ПРОИЗВОДНЫЕ ГЕКСАФТОРИЗОБУТИЛЕНА

Н.И. Делягина, В.Ф. Черстков

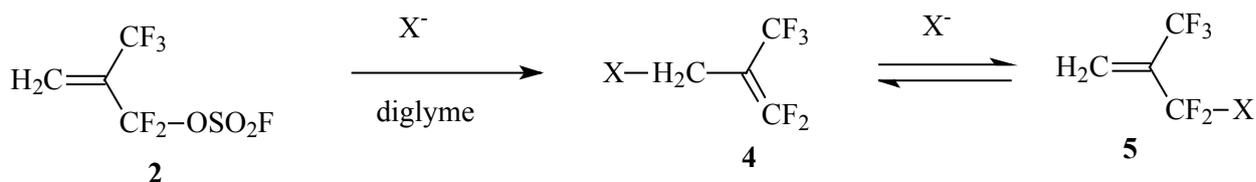
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
119991 Российская Федерация Москва, ул. Вавилова 28.

E-mail: [delyagina@ineos.ac.ru](mailto:delyagina@ineos.ac.ru), [vfc@ineos.ac.ru](mailto:vfc@ineos.ac.ru).

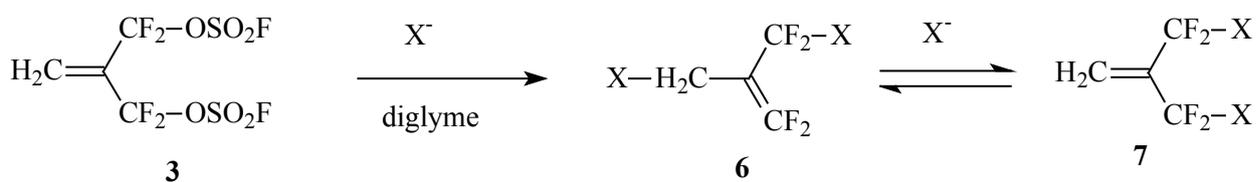
Гексафторизобутилен образует моно-(**2**) и бис-(**3**) фторсульфаты с высоким выходом.



Найдено, что фторсульфаты **1** и **2** взаимодействуют с нуклеофильными реагентами по  $S_Ni$  механизму первоначально образуя  $\text{CH}_2\text{X}$  производные **4** которые медленно изомеризуются в **5**. Соотношение **4**:**5** зависит от объема  $\text{X}$ .



$\text{X}=\text{Cl}; \text{Br}; \text{I}; \text{iC}_3\text{F}_7\text{O}; \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}; (\text{CF}_3)_2\text{CHO}; \text{C}_6\text{F}_5\text{O}; \text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}; \text{CN}$



$\text{X}=\text{Cl}; \text{Br}; \text{I}; \text{iC}_3\text{F}_7\text{O}; \text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ .

Получены сополимеры металлиловых эфиров **5** с фтористым винилиденом

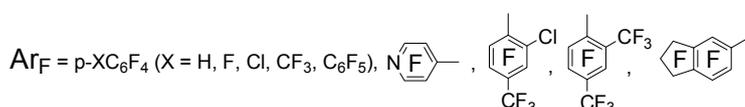
# ПОЛИФТОРАРЕНСУЛЬФОНИЛГАЛОГЕНИДЫ. ПРЕВРАЩЕНИЯ СУЛЬФОНИЛГАЛОГЕНИДНОЙ ФУНКЦИИ

Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов

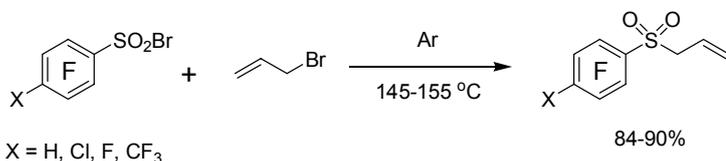
Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия.

E-mail: [platonov@nioch.nsc.ru](mailto:platonov@nioch.nsc.ru)

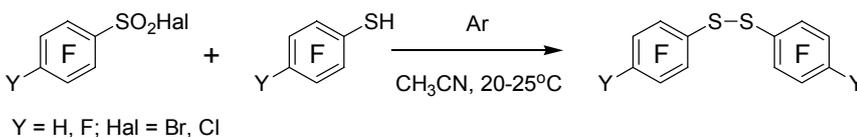
Нами разработан метод получения полифтораренсульфонилбромидов действием на полифторарентиолы смеси брома и дымящей азотной кислоты или брома и смеси азотной и серной кислот.



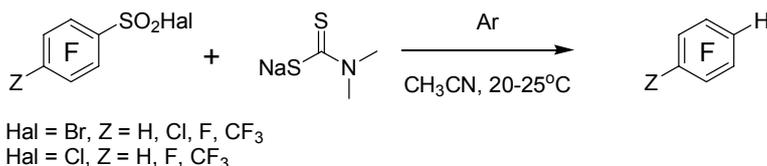
Исследованы превращения серосодержащей функции полифтораренсульфонилгалогенидов, протекающие с сохранением или с разрывом связи C-S. Нами показано, что при взаимодействии полифторбензолсульфонилбромидов с бромистым аллилом получают аллилполифторфенилсульфоны с хорошими выходами. Пентафторбензолсульфонилхлорид в тех же условиях в подобную реакцию не вступает.



Обнаружено, что в реакции полифтораренсульфонилхлоридов или -бромидов с полифторарентиолами получают полифтордиарилдисульфиды.



В то же время в реакции полифтораренсульфонилгалогенидов с диметилдитиокарбаматом натрия образуются гидрополифторарены.



Обсуждаются возможные пути реакций.

# ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ $\beta,\beta$ -ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИМЕТИЛСИЛИЛВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ С $\alpha,\alpha$ -ДИФТОРАЛКИЛАМИНАМИ

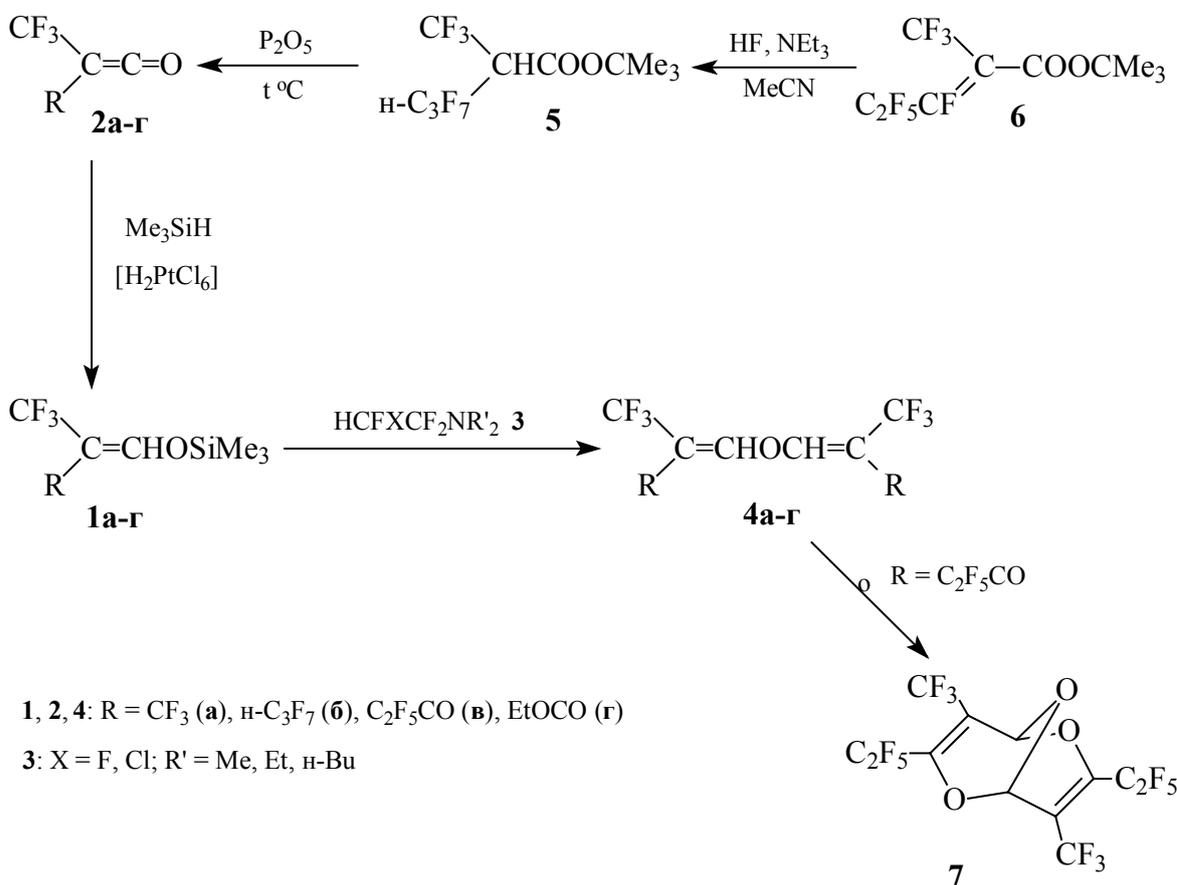
А.Ю. Волконский, Э.М. Каграманова, Н.Д. Каграманов

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

E-mail: [volkonskii@ineos.ac.ru](mailto:volkonskii@ineos.ac.ru)

Фторсодержащие  $\beta,\beta$ -дизамещенные триметилсилилвиниловые эфиры **1а-г**, полученные гидросилилированием соответствующих кетенов **2а-г**, под действием  $\alpha,\alpha$ -дифторалкиламинов **3** превращаются в дивиниловые эфиры **4а-г**.

Неизвестный ранее перфторметилпропилкетен **2б** синтезирован пиролизом в присутствии  $P_2O_5$  насыщенного трет.бутилового эфира **5**. Последний получен селективным гидрофторированием ненасыщенного трет.бутилового эфира **6**.



В отличие от дивиниловых эфиров **4а,б,г**, достаточно устойчивых к нагреванию и гидролизу, дикетодивиниловый эфир **4в** легко подвергается дальнейшим превращениям, например, внутримолекулярной циклизации с образованием триоксабициклононадиена **7**.

В докладе обсуждаются теоретические аспекты и экспериментальные подробности представленных реакций, а также стереохимические особенности синтезированных соединений.

# ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

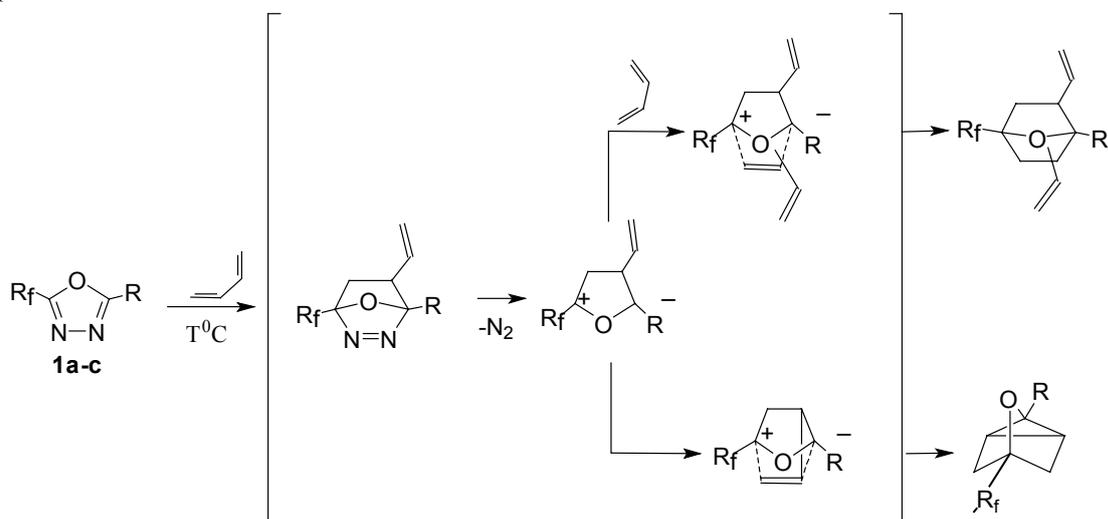
Т.С. Кострюкова<sup>1</sup>, Г.В. Затонский<sup>2</sup>, Н.В. Васильев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный областной университет, 107005, ул. Радио, 10а, Москва, Россия.

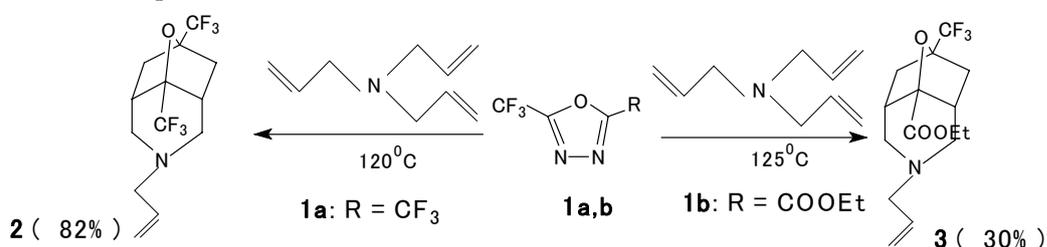
<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
117813, ул. Вавилова, 28, Москва, Россия.

*E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru*

В докладе обсуждаются реакции циклоприсоединения фторированных 1,3,4-оксадиазолов **1a-c** (R: CF<sub>3</sub>, COOEt, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) с диенами, которые, как известно, осуществляются альтернативно: либо как двойное, либо как внутримолекулярное циклоприсоединение<sup>1-3</sup>. При этом происходит элиминирование азота и промежуточное образование неустойчивого карбонил-илада.



Обнаружено, что триаллиламин вступает в реакции с оксадиазолами **1a,b** в мягких условиях, только по внутримолекулярному механизму, образуя каркасные соединения нового типа – оказатрициклодеканы **2,3**. Реакция оксадиазола **1b** реализуется региоселективно (>95%) с ориентацией этоксикарбонильной группы в более стерически напряженное положение, что показано экспериментами ЯМР. Такой результат характерен и для других изучаемых процессов циклоприсоединения фторсодержащих оксадиазолов что обсуждается в докладе с привлечением расчетных данных.



Окшатрициклодеканы **2,3** образуют соли с галогенводородными кислотами, что приводит к образованию изомеров, обусловленных отсутствием инверсии у четвертичного азота..

1. Васильев Н.В. и др., Хим. гетероциклических соед., 1987, с. 562.

2. Seitz G., Chem. Zeit., 1988, b. 112, s. 50.

3. Vasiliev N.V, et. all, J. Fluor. Chem, 2007, v. 128, p. 740.

## СЕССИЯ IV

### ФТОРИРОВАННЫЕ 2-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

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

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
620041, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20

**E-mail: [salutin@ios.uran.ru](mailto:salutin@ios.uran.ru)**

Получение новых фторорганических соединений остается актуальной задачей, обусловленной уникальными свойствами фторированных веществ, эффективным использованием в медицине и технике продуктов, производимых на их основе. Фторсодержащие 1,3-дикарбонильные соединения прочно вошли в практику органического синтеза в качестве удобных блок-синтонов для создания различных открыто-цепных, карбо- и гетероциклических молекул.

В докладе обсуждаются возможности и перспективы функционализации 1,3-дикарбонильных соединений по *мезо*-положению, позволяющей получать большой набор функционализированных соединений различных классов, базируясь на малом количестве исходных реагентов. Рассматривается влияние *мезо*-заместителя на реакционную способность 2-функционализированных 1,3-дикарбонильных соединений.

Впервые получен ряд фторалкилсодержащих 2-гидроксиминозамещенных 3-оксоэфиров и 1,3-дикетонов. Показана перспективность их использования в качестве строительных блоков для синтеза фторгетероциклов. При этом 2-гидроксиминный заместитель в ряде случаев может играть роль нового реакционного центра. Разработаны методы синтеза фторсодержащих 2-(гет)арилгидразонов 1,2,3-трикетонов, 2-арилгидразоно-3-оксоэфиров и исследован их богатый синтетический потенциал при построении фторгетероциклов и полидентатных лигандов. Предложены способы получения фторсодержащих 2-алкил(арил)амино(этокси)метилен-3-оксоэфиров. Установлено, что они эффективны в синтезе азагетероциклов и азот-содержащих лигандов. В практику органического синтеза введены 2-(гет)арилиден-2-фторацетилэфиры, способные генерировать азагетероциклы за счет циклоприсоединения диаминов по углерод-углерод двойной связи и фторацетильному фрагменту.

Приводятся данные по биологической активности синтезированных фторгетероциклов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00274) и программы государственной поддержки Ведущих научных школ (грант № 3758.2008.3), гос.контракт № 02.740.11.0260.*

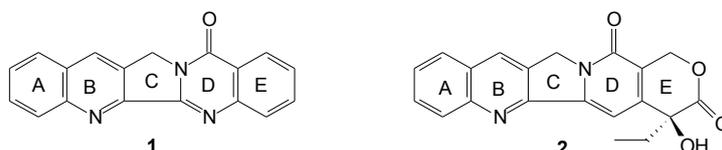
# СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО АЛКАЛОИДА ЛУОТОНИНА А

А.С. Голубев<sup>1</sup>, В.О. Богомолов<sup>1</sup>, А.Ф. Шидловский<sup>1</sup>, Л.Г. Деженкова<sup>2</sup>,  
А.А. Штиль<sup>2</sup>, А.С. Перегудов<sup>1</sup>, Н.Д. Чкаников<sup>1</sup>

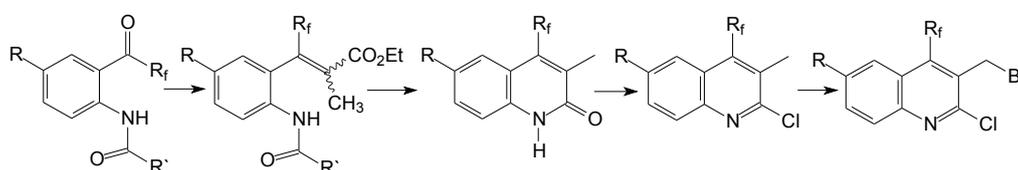
<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, 119991 Москва, Россия.

<sup>2</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина РАМН,  
Каширское шоссе, 24, 115478 Москва, Россия.

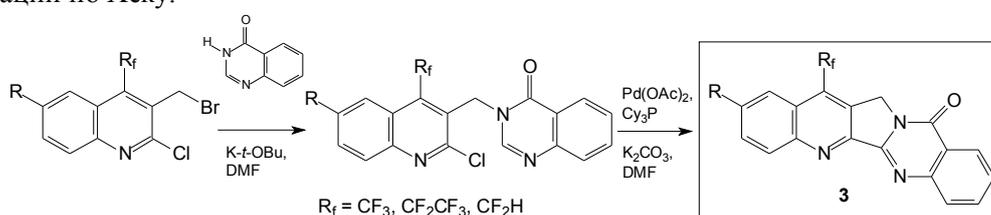
Луотонин А (**1**) – пентациклический алкалоид, обладающий противоопухолевой активностью. Структурное сходство луотонина А с хорошо известным противоопухолевым алкалоидом камптотецином (**2**) стимулировало значительный интерес к синтезу луотонина А и его аналогов.



Нами разработан метод синтеза неизвестных ранее 7-фторалкилзамещенных луотонинов А (**3**). Ключевыми синтонами явились 3-бромметил-2-хлор-4-фторалкилхинолины. Они были получены согласно схеме, включающей орто-ацилирование анилинов, несущих подходящую N-защитную группу, введение C2-фрагмента конденсацией Виттига, замыкание в лактамный цикл с образованием 3-метил-4-фторалкилхинолин-2-онов, получение из них 3-метил-2-хлор-4-фторалкилхинолинов и, наконец, введение в 3-метильную группу брома посредством NBS с образованием 3-бромметил-2-хлор-4-фторалкилхинолинов.



Синтез целевых 7-фторалкилзамещенных луотонинов (**3**) осуществляли соединением А/В- и D/E-фрагментов посредством N-алкилирования и последующей внутримолекулярной циклизации по Хеку.



Обсуждаются биологическая активность полученных аналогов луотонина А и особенности синтетической схемы.

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

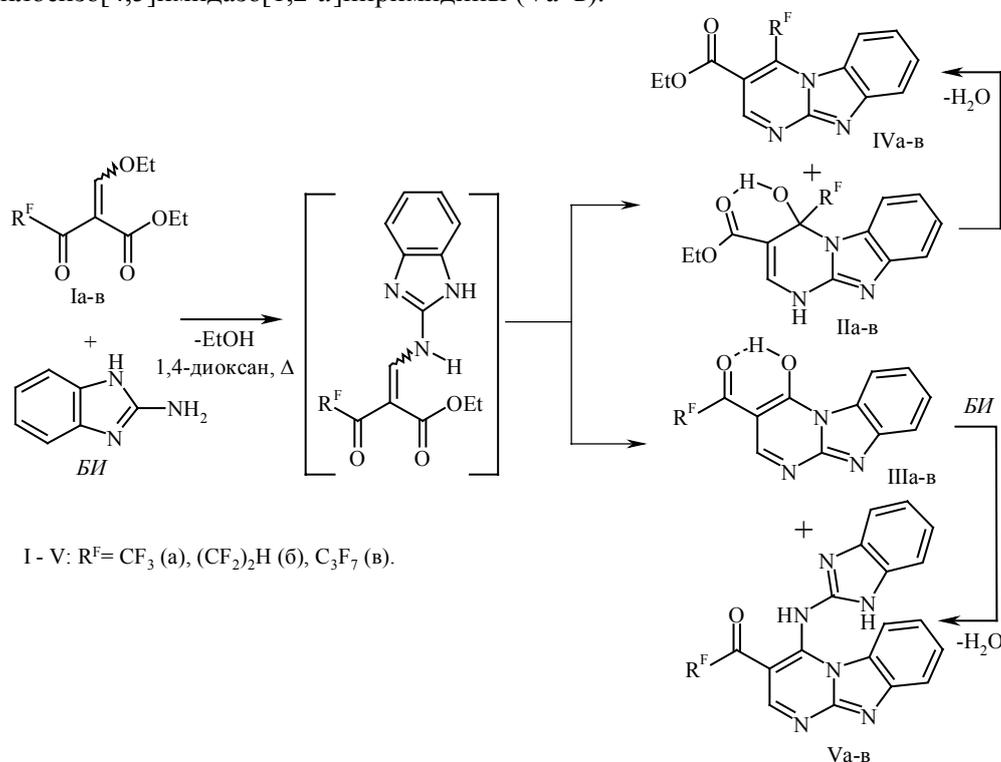
# СИНТЕЗ БЕНЗО[4,5]ИМИДАЗО[1,2-*A*]ПИРИМИДИНОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛ-3-ОКСО-3-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-2- ЭТОКСИМЕТИЛИДЕНПРОПИОНАТОВ

Я.В. Бургарт, М.В. Горяева, В.И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
620041, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20.

E-mail: [burgart@ios.uran.ru](mailto:burgart@ios.uran.ru)

Разработка методов синтеза азолопиримидинов, в т.ч. бензоаннелированных, является важной задачей для химиков-синтетиков из-за структурной близости этих гетероциклов к пуриновым основаниям, что обуславливает разнообразную биологическую активность их производных. В данной работе найдено, что циклизация этил-3-оксо-3-полифторалкил-2-этоксиметилиденпропионатов (Ia–в) с 2-аминобензимидазолом в кипящем 1,4-диоксане осуществляется одновременно по двум направлениям: по этоксиметилиден-фторацильному и по этоксиметилиден-этоксикарбонильному фрагментам с образованием соответственно этиловых эфиров 4-гидрокси-4-фторалкил-1,4-дигидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоновых кислот (IIa–в) и 4-гидрокси-3-фторацилбензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидинов (IIIa–в). В условиях реакции дигидробензимидазо[1,2-*a*]пиримидины (IIa–в) склонны к дегидратации, приводящей к этиловым эфирам 4-фторалкилбензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоновых кислот (IVa–в), а 3-фторацил-4-гидроксибензимидазо[1,2-*a*]пиримидины (IIIa–в) способны претерпевать нуклеофильное замещение гидроксигруппы на аминогруппу второй молекулы бензимидазола, давая 4-(1*H*-бензимидазол-2-иламино)-3-фторацилбензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидины (Va–в).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00274а) и программе поддержки Ведущих научных школ (грант 3758.2008.3), гос.контракт № 02.740.11.0260.

## ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ ХРОМЕНЫ

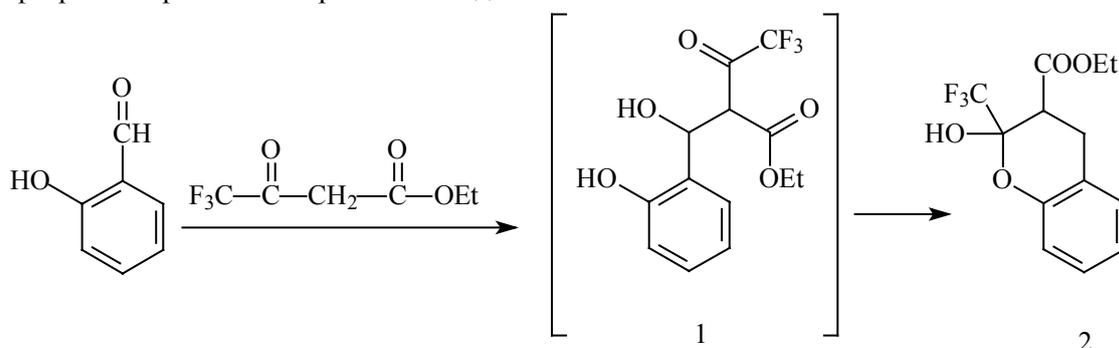
Д.В. Гусев<sup>1</sup>, А.А. Кадыров<sup>1</sup>, М.О. Шелудько<sup>1</sup>, О.Н. Вешкурова<sup>2</sup>,  
В.В. Максимов<sup>2</sup>, В.В. Узбеков<sup>2</sup>, Ш.И. Салихов<sup>2</sup>, А.С. Перегудов<sup>1</sup>,  
М.Ю. Антипин<sup>1</sup>, К.А. Лысенко<sup>1</sup>, Н.Д. Чкаников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

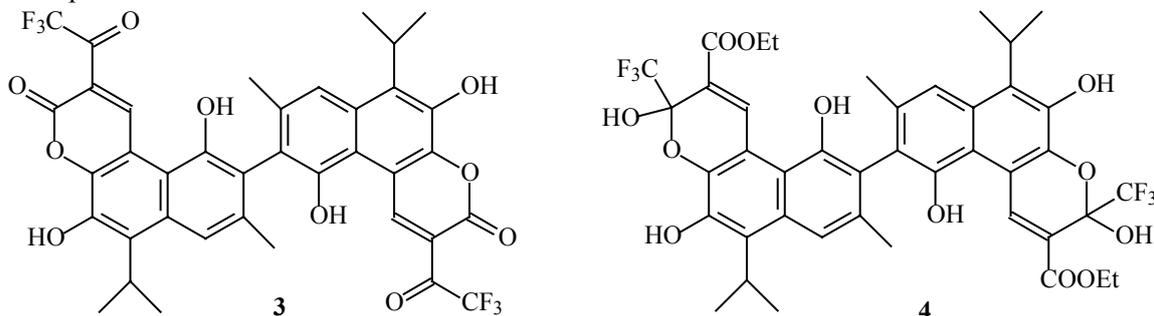
<sup>2</sup>Институт биорганической химии им. А.С. Садыкова АН РУз,  
100125, Узбекистан, Ташкент, ул. М. Улугбека, 83

E-mail: [aakad@ineos.ac.ru](mailto:aakad@ineos.ac.ru)

Выяснено что взаимодействие салицилового альдегида с этилтрифторметилацетил-ацетоном на первой стадии приводит образованию 4,4-трифтор-2-[гидрокси-(2-гидрокси-фенил)-метил]-3-окси-масляной кислоты этиловый эфир **1** который в результате внутримолекулярной циклизации превращается в 3-этилацето-2,4-диокси-2-трифторметилхромен **2** с хорошим выходом.



Другим направлением наших исследований являлось изучение взаимодействия (+,-) госсипола с этилтрифторметилацетил-ацетоном в результате которого мы ожидали получить кумариноподобную структуру **3**. С учетом весьма разнообразной фармакологической активности кумариновых производных, синтез госсипольных кумаринов способствовал бы выявлению новых закономерностей в области фторированных производных госсипола. В результате реакции мы получили неоднозначные экспериментальные данные повидимому смесь трифторацето-хроменилдиона **3** и этилацетато-трифторметилхромена **4**, однако не противоречащие нашей основной задаче.



Также изучено взаимодействие салицилового альдегида и госсипола с фторолефинами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального Агенства по науке и инновациям, Госконтракт № 02.512.11.2164 и гранта №59-08 ФПФИ АН РУз*

# ЛИТИЕВЫЕ ЕНОЛЯТЫ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, АМБИДЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

**В.И. Филякова<sup>1</sup>, Н.С. Болтачева<sup>1</sup>, Д.Л. Чижов<sup>1</sup>, Д.С. Ячевский<sup>1</sup>,  
П.А. Слепухин<sup>1</sup>, Д.В. Севенард<sup>2</sup>, В.Н. Чарушин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20.

<sup>2</sup>Hansa Fine Chemicals GmbH, BITZ, Fahrenheit Str. 1, 28359 Bremen, Germany

**E-mail: cec@ios.uran.ru**

Исследованы строение и синтетические возможности литиевых енолятов фторалкилсодержащих 1,3-дикетонов ( $\beta$ -дикетонов) **1** и 3-кетозэфиров ( $\beta$ -кетозэфиров) **2**.

Строение енолятов **1**, **2** исследовано методами ИК, УФ, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C спектроскопии, масс-спектрометрии<sup>1</sup>. Методом РСА установлена склонность соединений **1** и **2** к образованию полиядерных структур с участием атомов лития и кислорода<sup>1,2</sup>.

Строение этил-4,4,4-трифтор-3-оксибутаената лития

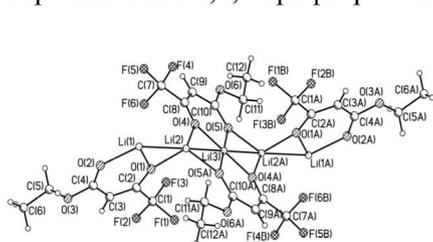


Рис.1. Фрагмент полимерной цепи

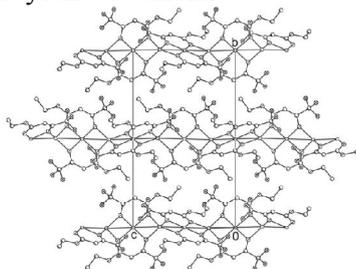


Рис.2. Цепочки (LiL)<sub>∞</sub> в кристалле (по оси a, атомы водорода опущены).

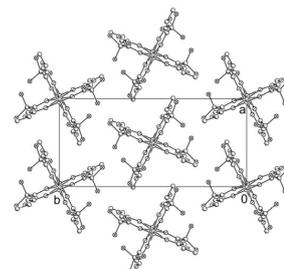


Рис. 3. Ориентация цепочек (LiL)<sub>∞</sub> в кристалле; (атомы водорода опущены).

Рассмотрены реакции восстановления, образования хелатных комплексов с переходными металлами, конденсации с эфирами фторкарбоновых кислот, алифатическими и ароматическими аминами, 2-аминотиофенолом, тиомочевинной, гуанидином, гидроксиламином, производными гидразина, тиосемикарбазидами, аминоазолами, оксалилхлоридом, тетрафторборатом 2,3-дициано-1-этилпиразиния, диаминоподандами и диаминокраун-эфирами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Государственная поддержка ведущих научных школ» Грант № НШ-3758.2008.3.*

1. Н.С. Болтачева, В.И. Филякова, Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, В.Н. Чарушин Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2009, т. LIII, № 1, с. 54-63.

2. П.А. Слепухин, Н.С. Болтачева, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин. Изв.АН, Сер.хим.,2009, №6

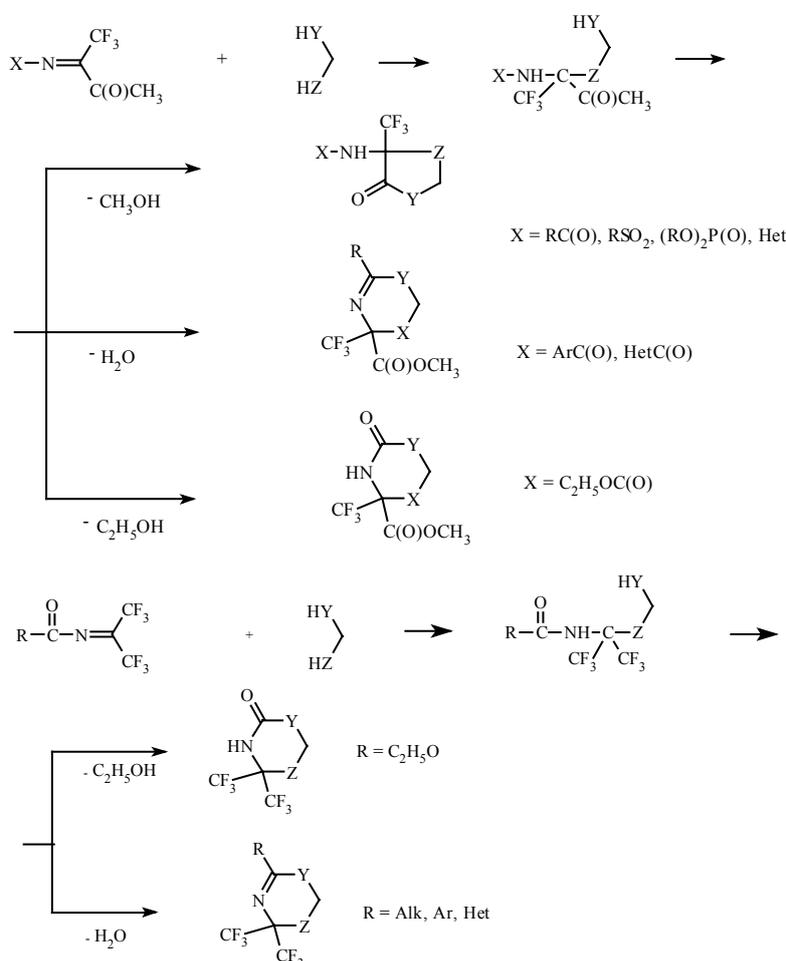
# РЕАКЦИИ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ 1,2- И 1,3-БИСЭЛЕКТРОФИЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ МЕТИЛТРИФТОРПИРУВАТА И ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА

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

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,  
Российская Федерация, 142432 Московская обл. Черноголовка.

Факс: (496)-524-9508. E-mail: [alaks@ipac.ac.ru](mailto:alaks@ipac.ac.ru)

Разработаны эффективные препаративные методы синтеза фторсодержащих пяти- и шестичленных гетероциклов на основе превращений *N*-замещенных иминов метилтрифторпирувата и гексафторацетона в циклоконденсации с 1,3-бинуклеофилами, представленные следующими синтетическими алгоритмами:



В первых трех типах превращений участвуют метоксикарбонильная, ацильная или этоксикарбонильная группы, что позволяет вовлекать в подобные реакции не только ацилимины МТФП, но и другие различные *N*-замещенные имины МТФП, во втором типе превращений участвуют ацильная или этоксикарбонильная группы *N*-замещенных иминов ГФА. Рассмотрены возможности молекулярного дизайна биологически активных амидов фторсодержащими пяти- и шестичленными гетероциклами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН «Биомолекулярная и медицинская химия» и РФФИ (проекты № 08-04-12074-офи, 08-03-00793-а).

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАКЕТОНЫ ДЛЯ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

**Т.С. Кострюкова<sup>1</sup>, Н.П. Ивановская<sup>2</sup>, Н.С. Осин<sup>2</sup>, Г.В. Затонский<sup>3</sup>, Н.В. Васильев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный областной университет, 107005, ул. Радио, 10а, Москва, Россия.

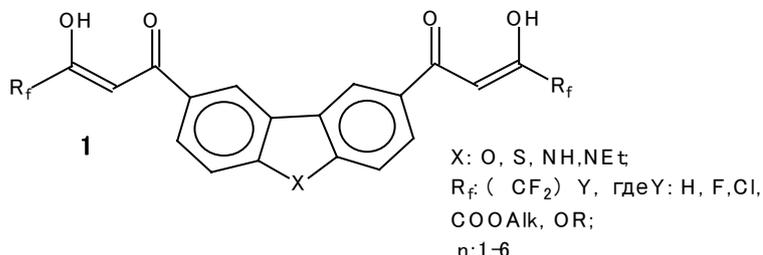
<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения,  
123424, Волоколамское ш. 75/1, Москва, Россия.

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
117813, ул. Вавилова, 28, Москва, Россия.

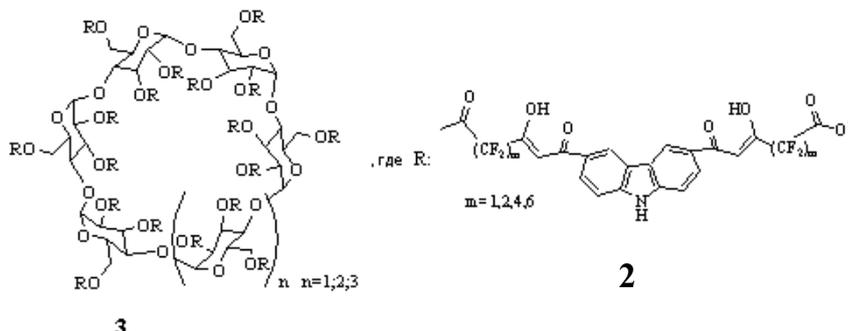
**E-mail: kostatat@mail.ru**

В докладе обсуждаются методы получения дибензоциклических фторсодержащих тетракетонов и возможности создания на их основе высокочувствительных флуоресцентных биочипов для медико-биологического применения.

Недавно полученные конденсацией по Кляйзену фторсодержащие дибензоциклические тетракетоны **1** существуют в виде енолов и являются прекрасными комплексонами европия (III) и других лантанидов. Образующиеся комплексы обладают уникальными люминесцентно-спектральными характеристиками в сравнении с реагентами, используемыми в настоящее время в методе ЛИФА: высокие коэффициенты экстинкции и квантовый выход, оптимальные длины волн возбуждения и эмиссии ~360 и ~390 нм; что позволяет использовать более экономичные источники энергии светодиодного типа.



Обсуждаются методы создания нано- и микрочастиц обработкой карбазолсодержащими тетракетодиэфирами **2** R<sub>f</sub>=(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOMe циклодекстринов, поливиниловых спиртов и других матриц,



Свойства наночастиц (~35 нм по данным электронной микроскопии), «нагруженных» комплексообразующими флуорохромами, и перспективы их использования для разработки биочипов мультианалитного типа для медико-биологических целей изучаются.

Н.В.Васильев и др. Патент РФ №2296756, Бюллетень № 10, 10.04.2007.

# СИНТЕЗ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛОГЕКСАДИЕН-СПИРО-ДИОКСАЗОЛОВ

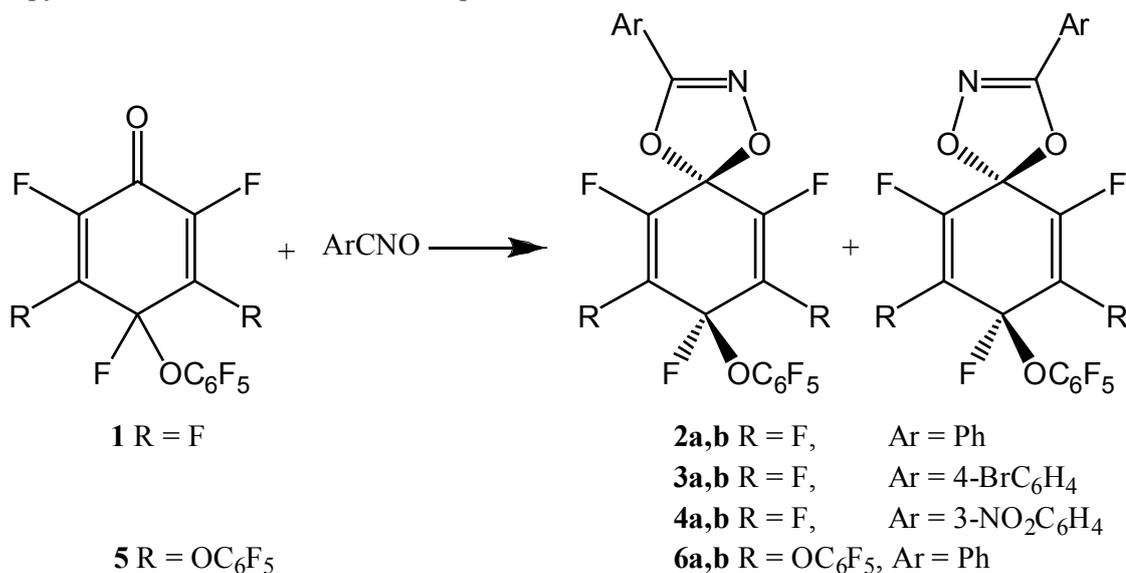
В.Н. Ковтонюк, Л.С. Кобрина, А.А. Рябичев

Институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия.

E-mail: [kovtonuk@nioch.nsc.ru](mailto:kovtonuk@nioch.nsc.ru)

Высокая и разнообразная реакционная способность полифторированных циклогексадиенонов делает их удобными полупродуктами для синтеза сложных фторорганических соединений различных классов. Ранее нами было показано, что полифторированные циклогекса-2,5-диеноны вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазометаном по карбонильной группе с образованием смеси диастереомерных фторсодержащих 1-оксапиро[2.5]окта-4,7-диенов.

Изучение реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения арилнитрилоксидов с полифторированными феноксициклогекса-2,5-диенонами показало, что, как и в реакции с диазометаном, циклоприсоединение идет по карбонильной группе циклогексадиенона с образованием смеси диастереомерных фторсодержащих 3-арил-1,4-диокса-2-азаспиро[4.5]дека-2,6,9-триенов. Один из изомеров **2a** был выделен в чистом виде и его структура подтверждена методом РСА. Введение в 3 и 5 положения циклогексадиенона **1** в качестве заместителей  $\text{OC}_6\text{F}_5$  групп (соединение **5**) не препятствует протеканию циклоприсоединения, в то время как метокси-группы полностью останавливают реакцию.



Изучены некоторые химические превращения полученных фторсодержащих циклогексадиен-спиро-диоксазолов.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 2,2'-(4,4'-ДИФЕНИЛ)ГИДРАЗОНОВ БИС(1,2,3-ТРИОНОВ) С ГИДРАЗИНАМИ

И.В. Щур, Е.В. Щегольников, Я.В. Бургарт, В.И. Салютин

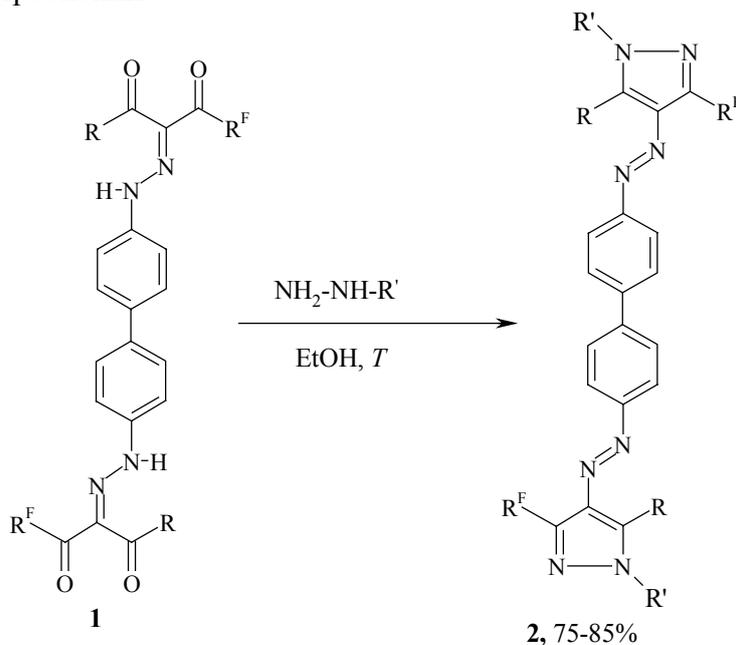
Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
ул. Академическая / С.Ковалевской, 20/22, 620041 Екатеринбург, Россия.

E-mail: [shegolkov@ios.uran.ru](mailto:shegolkov@ios.uran.ru)

Повышенный интерес к фторалкилсодержащим пиразолам обусловлен тем, что они являются структурными аналогами нестероидного противовоспалительного препарата «Целебрекс», селективного ингибитора циклооксигеназы-2.<sup>1</sup>

Ранее нами были получены фторалкилсодержащие 2,2'-(4,4'-дифенил)гидразоны бис(1,2,3-трионов) **1** и установлено их пространственное строение.<sup>2</sup> Нами найдено, что соединения **1** взаимодействуют региоселективно с гидразином и его замещенными аналогами, образуя при этом фторалкилсодержащие 3,3'-R<sup>F</sup>-бис-пиразолы **2**.

Структура бис-пиразолов **2** установлена методами элементного анализа, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и ИК спектроскопии.



R<sup>F</sup> = CF<sub>3</sub>, H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>. R = Bu, Ph. R' = H, Me, Ph.

*Работа выполнена при финансовом содействии РФФИ (грант № 09-03-00274), Программы государственной поддержки Ведущих научных школ (грант № НШ-3758.2008.3), а также в рамках выполнения Государственного контракта № 02.740.11.0260.*

1. W.L. Peterson, B. Cryer. *JAMA*. 1999, **282**, 1961.
2. И.В. Щур et al. *Журн. орган. химии*. 2007, **43**, 1780.

## НЕОБЫЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛ-4,4,4-ТРИФТОР-3-ОКСИБУТЕНОАТА ЛИТИЯ

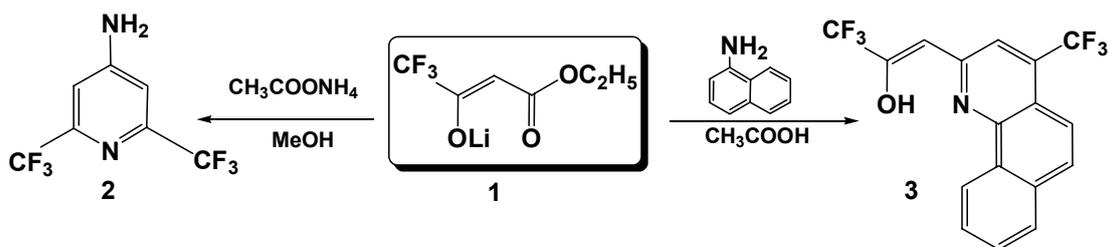
Н.С. Болгачева, П.А. Слепухин, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
620041, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, Россия

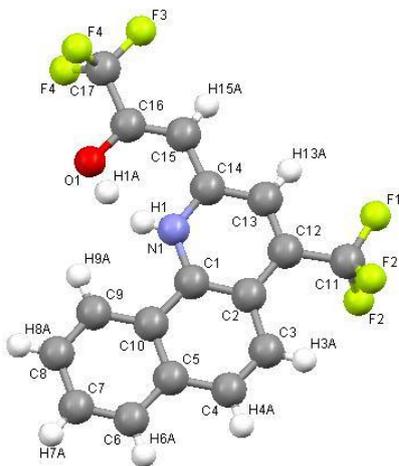
E-mail: [vif@ios.uran.ru](mailto:vif@ios.uran.ru)

Реакции 1,3-дикарбонильных соединений, содержащих один фторалкильный заместитель ( $R^F$ ), и их енолятов с моно- и бинуклеофилами обычно приводят к формированию полифункциональных и гетероциклических соединений, в которых также имеется только один заместитель  $R^F$ .

Нами установлено, что длительное выдерживание при комнатной температуре растворов кетоэфирата лития **1** и ацетата аммония в метаноле или кетоэфирата **1** и 1-аминонафталина в уксусной кислоте неожиданно приводит к 2,6-бис(трифторметил)-4-аминопиридину **2** и (*Z*)-3,3,3-трифтор-1-[4-(трифторметил)-5,10а-дигидробензо[*h*]-хинолин-2-ил]-1-пропен-2-олу **3** соответственно. Выходы соединений **2** и **3** составляют 80 и 16%.



Структура соединения **3** подтверждена РСА:



Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Государственная поддержка ведущих научных школ» Грант № НШ-3758.2008.3

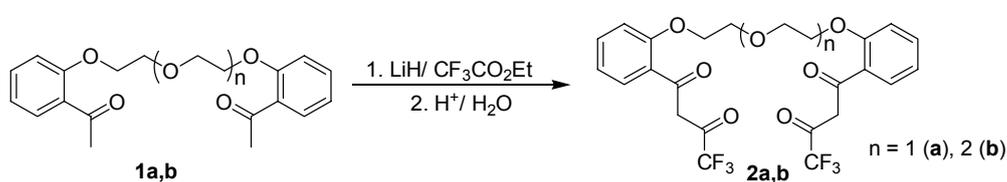
# ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ БИС(1,3-ДИКЕТОНЫ), МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ, И ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Д.Л. Чижов, Д.С. Ячевский, П.А. Слепухин, И.Г. Овчинникова,  
О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин

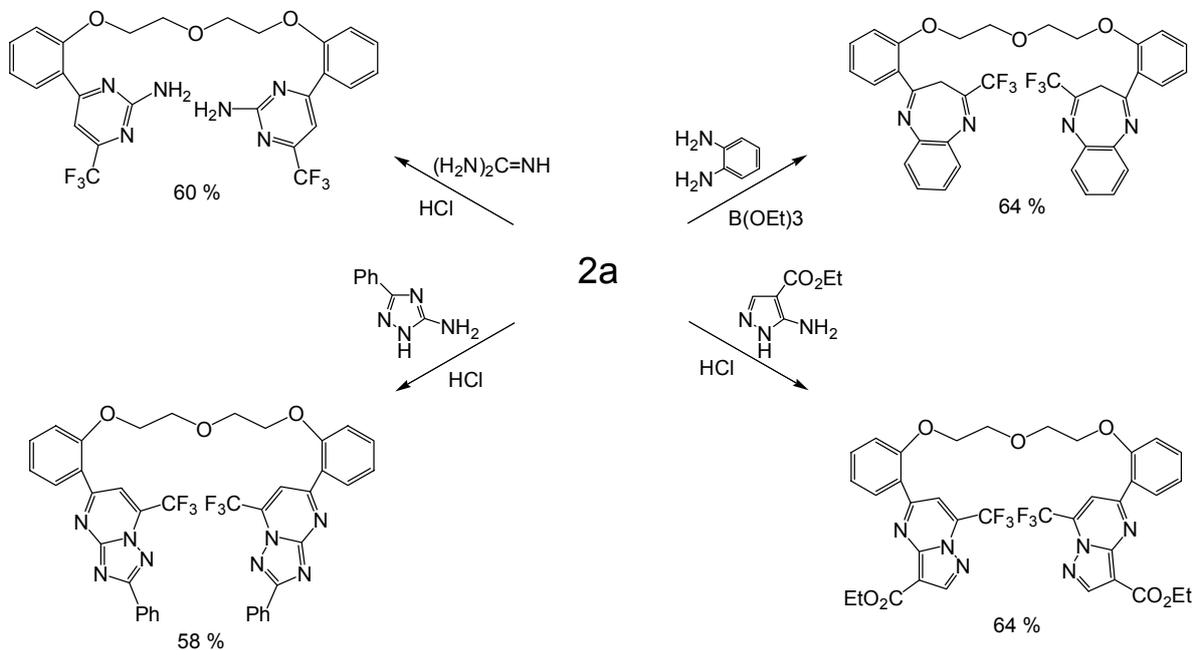
Институт органического синтеза им. В.Я. Постовского УрО РАН,  
620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, д. 22/20, Россия.

Факс: 343 374 1159; тел: 343 362 3474; E-mail: [vif@ios.uran.ru](mailto:vif@ios.uran.ru)

Конденсацией бис-ацилподандов **1** с этилтрифторацетатом в присутствии гидрида лития с выходами 70 – 80% получены фторсодержащие бис(1,3-дикетоны) **2**, в которых 1,3-дикарбонильные фрагменты связаны конформационно подвижными гетероатомными спейсерами. Структура соединения **2a** подтверждена методом РСА.



Дикарбонильные фрагменты бис(1,3-дикетона) **2a** превращены в некоторые фармакофорные гетероциклические группировки с сохранением полиэфирного фрагмента и трифтометильных заместителей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-33172).

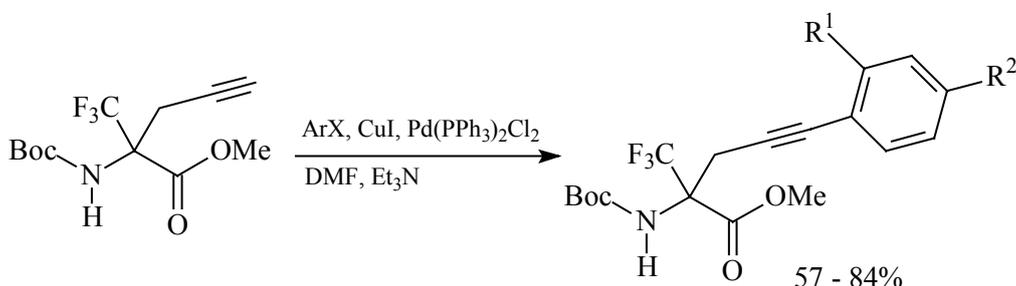
# $\alpha$ -CF<sub>3</sub>- $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТЫ С ИНТЕРНАЛЬНОЙ ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ: СИНТЕЗ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ В 1,5-ДЕГИДРОПРОЛИН

**Г.Т. Щетников, М.А. Зотова, С.Н. Осипов**

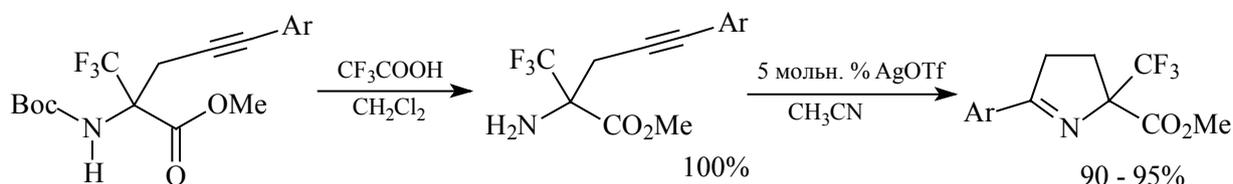
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия.

E-mail: [maril2001@mail.ru](mailto:maril2001@mail.ru)

Pd-Катализируемой реакцией кросс-сочетания<sup>1</sup> была получена серия ацетиленсодержащих  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-аминоэфиров с ароматическим заместителем у тройной связи. Такие производные аминокислот представляют интерес не только с точки зрения потенциальной биоактивности, но и могут служить полезными интермедиатами.



Некоторые из полученных соединений, включались во внутримолекулярную циклизацию с образованием производных пролина.



Так, снятие Boc-группы количественно осуществлялось трифторуксусной кислотой в метиленхлориде, с последующей циклизацией в соответствующий замещенный дегидропролин под действием каталитических количеств трифлата серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-03-00593, № 07-03-92171).

1. K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, 26, 1971, 271.

# ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЭФИРЫ 4,5-ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

**В.И. Поткин<sup>1</sup>, Ю.А. Зубенко<sup>1</sup>, В.Л. Широкий<sup>1</sup>, Е.Е. Николаева<sup>2</sup>,  
А.И. Быховец<sup>3</sup>, Р.М. Золотарь<sup>3</sup>, В.М. Гончарук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь.

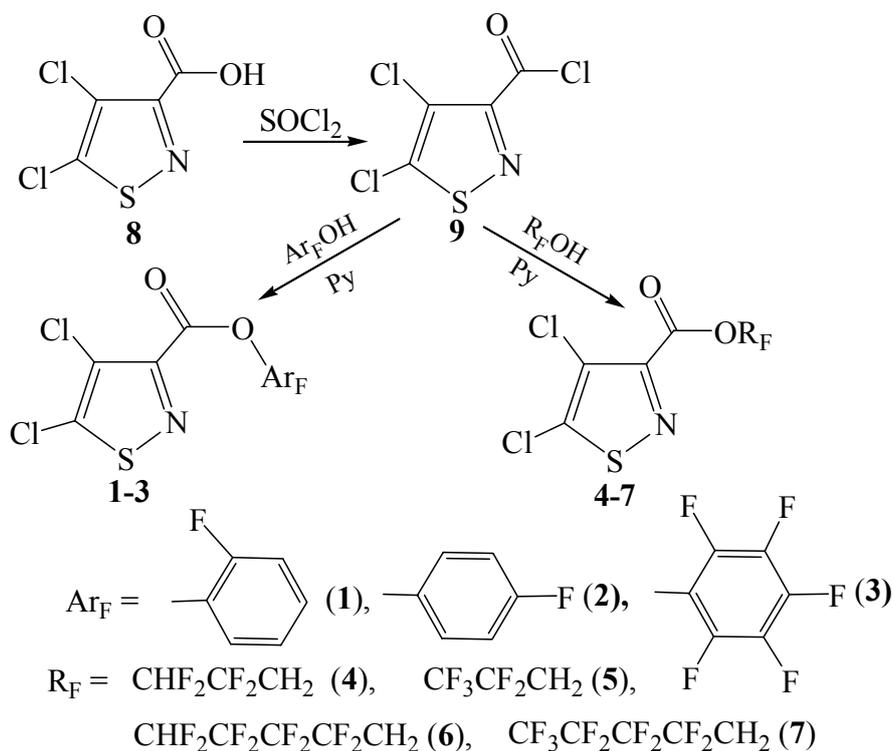
<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия.

<sup>3</sup>Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
ул. акад. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Беларусь.

E-mail: [potkin@ifoch.bas-net.by](mailto:potkin@ifoch.bas-net.by)

Интерес к фторсодержащим пестицидам постоянно растет, а их ассортимент неуклонно увеличивается. С другой стороны, активно развивается химия изотиазола, что объясняется высокой биологической активностью представителей этого класса веществ.

Нами синтезированы ароматические и алифатические фторсодержащие эфиры **1-7** доступной 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты **8**. Синтез осуществляли взаимодействием соответствующих фторированных спиртов и фенолов с хлорангидридом кислоты **9** в присутствии пиридина, выход эфиров составлял 82-93%.



В результате биотестирования отдельных представителей синтезированных фторированных эфиров установлено, что индивидуальные соединения не обладают инсектицидной активностью в отношении колорадского жука. Однако они способны в несколько раз потенцировать действие пиретроидного инсектицида Витан (циперметрина) в бинарной смеси с ним в количестве 5%, т.е. проявляют синергетический эффект.

## ОКИСЬ ДИМЕРА ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА В РЕАКЦИЯХ С 1,2-ДИНУКЛЕОФИЛАМИ

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

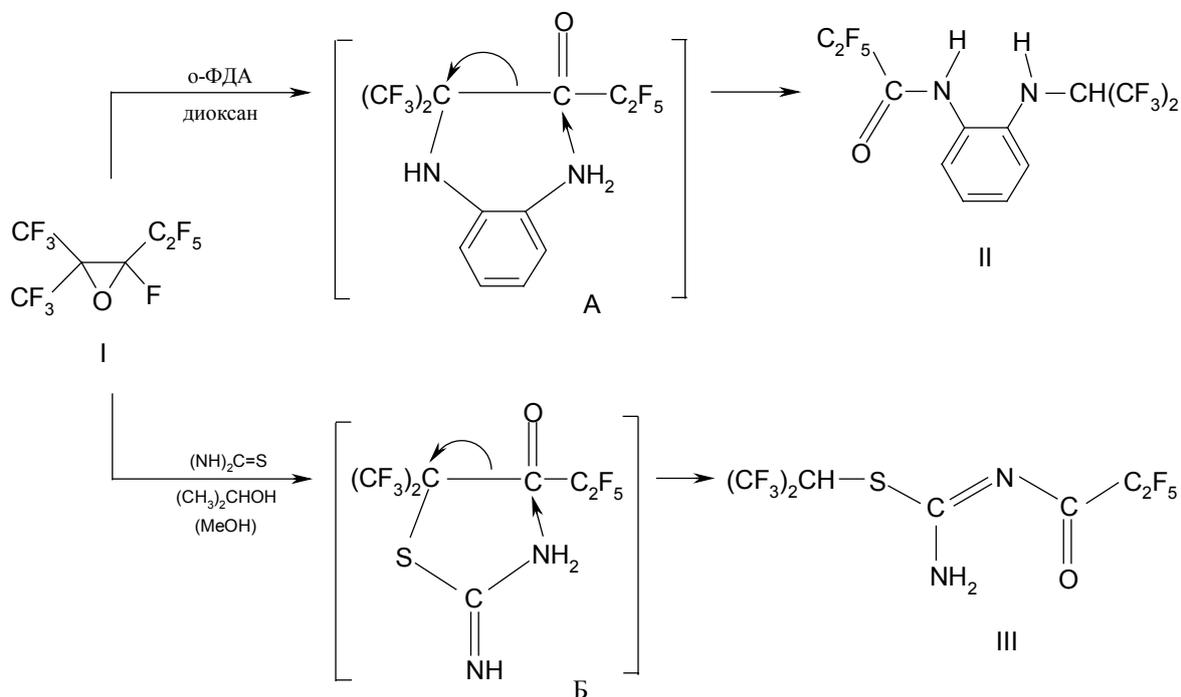
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620041, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20.

E-mail: [fc403@ios.uran.ru](mailto:fc403@ios.uran.ru)

Изучено взаимодействие синтезированной нами ранее окиси димера ГФП - 2,3-эпоксиперфтор-2-метилпентана (I) - с N,S и N,N -динуклеофилами. В отличие от одно- и двузамещенных перфтороксиранов, которые в реакции с бинуклеофилами образуют гетероциклические соединения, взаимодействие трехзамещенной окиси (I) с *o*-фенилендиамином привело к неожиданному продукту - пентафтор-N[2(1-трифторметил-2,2,2-трифторэтиламино)-фенил]-пропионамиду (II), который, вероятно, является результатом перегруппировки первоначально образующегося кетона (A) в процессе внутримолекулярной реакции "галоформного" расщепления с образованием пространственно менее затрудненной структуры (II) (по сравнению с ожидавшимся продуктом циклизации). Реакция окиси (I) с тиомочевинной протекает аналогично, давая производное изотиомочевины (III).

Строение полученных соединений установлено с помощью ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Методом РСА установлено, что амид (II) в кристаллическом виде существует в *Z*-конформации.



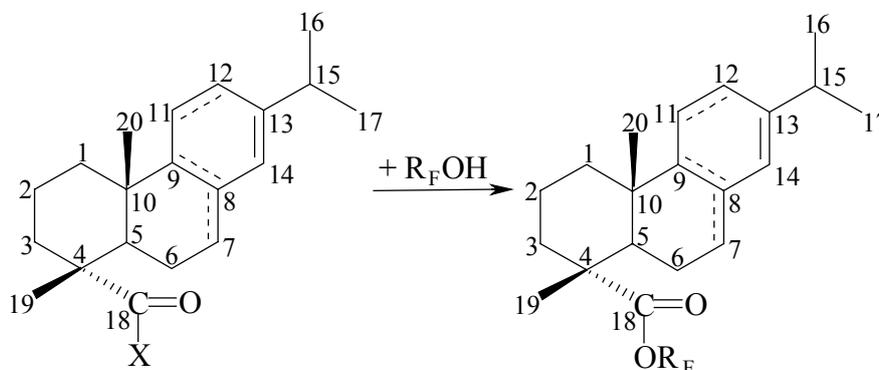
# ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ХЛОРАНГИДРИДОВ И СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ) С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ СПИРТАМИ

И.Н. Гайдуков, Л.М. Попова

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, 198095, Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: [gaidukovsky@mail.ru](mailto:gaidukovsky@mail.ru)

С целью синтеза новых фторсодержащих гидро- и олеофобизирующих материалов, а также для создания потенциальных биологически-активных веществ изучен процесс модификации абиетиновой и дегидроабиетиновой кислот (как модельных соединений канифоли) фторсодержащими спиртами.



где X – OH (абиетиновая [I], дегидроабиетиновая кислота [II]), Cl (хлорангидрид абиетиновой [III], дегидроабиетиновой кислоты [IV]),  $CH_3COO$  (абиетоуксусный ангидрид [V]);  $R_F$  –  $CF_3CH_2$  (VI),  $HCF_2CF_2CH_2$  (VII),  $H(CF_2CF_2)_2CH_2$  (VIII),  $H(CF_2CF_2)_3CH_2$  (IX),  $H(CF_2CF_2)_4CH_2$  (X),  $C_6F_5$  (XI).

Показано, что непосредственной этерификацией (II) в присутствии конц.  $H_2SO_4$  может быть получен эфир (VIII) с высоким выходом. Однако получить таким образом соответствующие эфиры абиетиновой кислоты не удалось ввиду жестких условий, необходимых для протекания данной реакции при которых наблюдали диспропорционирование абиетиновой кислоты.

Удовлетворительные результаты синтеза фторсодержащих эфиров (I) были получены при взаимодействии (III) и фторсодержащих спиртов (VI)–(XI) или их натриевых солей. Следует отметить, что и в этом случае происходило значительное диспропорционирование (I) в связи с чем получаемые эфиры представляли собой многокомпонентные системы, плохо поддающиеся очистке.

Решить проблему диспропорционирования (I) удалось при использовании в качестве исходного вещества абиетоуксусного ангидрида (V), получаемого в мягких условиях, действием газообразного кетена на (I) в эфире ( $0^\circ C$ ). На примере взаимодействия (V) со спиртами (VI) и (VII) с использованием конц.  $H_2SO_4$  в качестве промотора показана возможность синтеза соответствующих фторсодержащих эфиров абиетиновой кислоты. При этом продукты диспропорционирования были обнаружены в реакционных массах в следовых количествах.

Строение полученных продуктов установлено на основании совокупности данных ИК, ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{19}F$  спектроскопии.

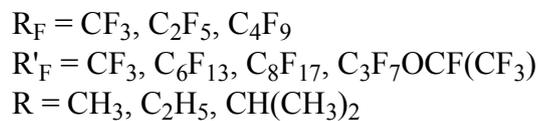
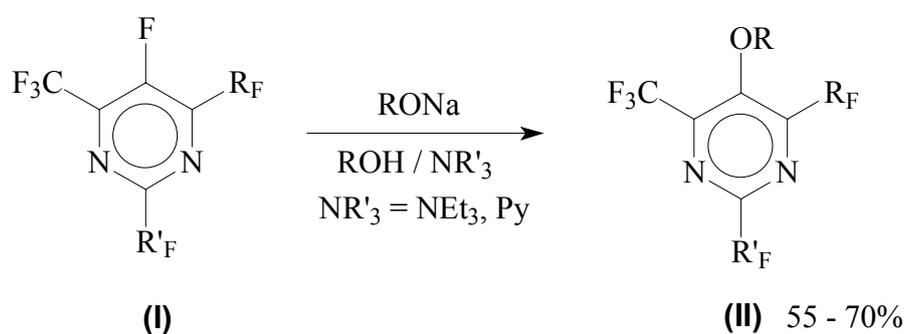
## РЕАКЦИИ 2,4,6-ТРИС(ПЕРФТОРАЛКИЛ)-5-ФТОРПИРИМИДИНОВ С О-НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Д.Ю. Вебрицкий, М.А. Курыкин

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

Факс (499) 135 5085. E-mail: [mak@ineos.ac.ru](mailto:mak@ineos.ac.ru)

Исследовано взаимодействие перфторированных пиримидинов (**I**) с алкоголями. В результате экзотермической реакции между пириминами (**I**) и алкоголями Na во всех случаях были выделены продукты нуклеофильного замещения атома фтора на алкоксидную группу – 5-алкоксипиримидины (**II**).



Перфторированные пиримидины (**I**) вступают во взаимодействие и со спиртами в присутствии третичных аминов, давая аналогичные продукты замещения (**II**).

Обсуждается схема реакции.

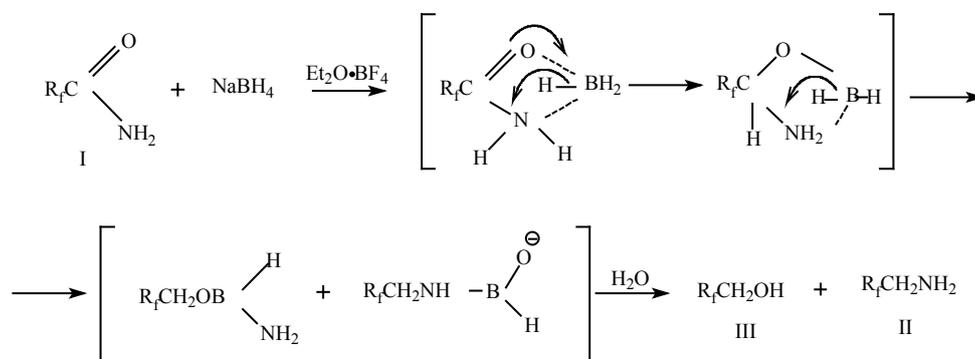
## 1,1-ДИГИДРОПЕРФТОРАЛКИЛАМИНЫ

**А.Ф. Гонтарь, В.Л. Дон, Э.В. Игумнова, С.М. Игумнов**

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

E-mail: [gontar@ineos.ac.ru](mailto:gontar@ineos.ac.ru)

В настоящей работе исследовалась возможность синтеза 1,1-дигидрофторалкиламинов с использованием системы  $\text{NaBH}_4$ - $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . Установлено, что амиды фторкарбонных кислот (I) в эфирных растворителях (диглиме, диоксане) реагируют экзотермично с  $\text{NaBH}_4$  при добавлении  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . При этом восстановление амида идет в двух конкурирующих направлениях – с образованием амина  $\text{R}_F\text{CH}_2\text{NH}_2$  (II) и спирта  $\text{R}_F\text{CH}_2\text{OH}$  (III) ( $\text{R}_F = \text{C}_n\text{F}_{n+2} = 1 \div 8$ , выход II = 32 ÷ 65%, III = 17 ÷ 32%).



В продолжении этих исследований разработан новый метод, позволяющий восстанавливать первичные амиды перфторкислот в амины, исключая образование спиртов. Метод заключается в обработке смеси амида с  $\text{NaBH}_4$  в апротонном растворителе тионилхлоридом или хлортриметилсиланом

Вероятно, в первом случае происходит образование имидоилхлорида, а во втором – силилового эфира иминокислоты. В результате, в первом случае в исходной молекуле отсутствует кислород, что исключает возможность образования спирта, а во втором кислород связан с кремнием, что подавляет процесс образования спирта. В результате использования такой системы происходит повышение выхода целевого амина до 80%, по-видимому, в результате подавления конкурентной реакции образования спиртов. Последний вариант позволяет получать до 10 кг  $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  с одной загрузки.

# СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИТЕТРАФТОРПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ И ТЕРМОЛИЗ ИХ СОЛЕЙ

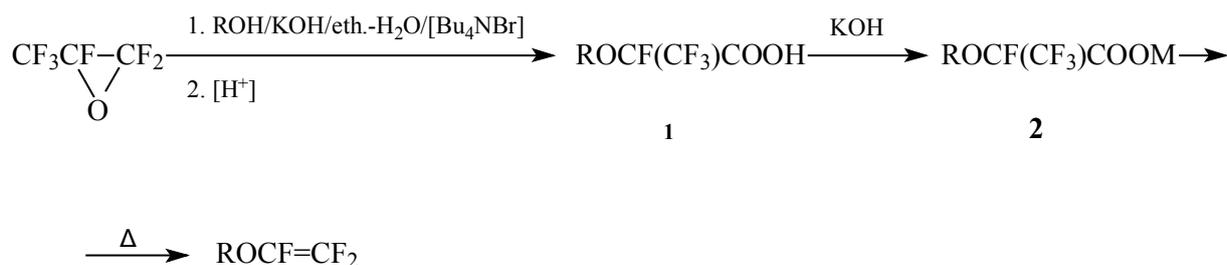
Ю.В. Зейфман, С.Р. Стерлин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
Вавилова 28, 11999, Москва, Россия.

E-mail: [lsg@ineos.ac.ru](mailto:lsg@ineos.ac.ru)

Перфторалкилвиниловые эфиры, нашедшие широкое применение в качестве мономеров, гладко получают при термоллизе перфтор-2-алкокситетрафторпропионатов. В то же время термическое разложение их аналогов, содержащих углеводородные или частично фторированные радикалы в составе алкокси-групп, в основном дает сложную смесь продуктов в результате цепи превращений, в основе которой лежит внутримолекулярное замещение  $\alpha$ -атома фтора<sup>1</sup>.

Нами предлагается упрощенная методика синтеза 2-алкокситетрафторпропионовых кислот (**1**) взаимодействием соответствующих спиртов с ОГФП и избытком щелочи в системе эфир-вода в присутствии  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ; подкисление реакционной смеси приводит к кислотам **1** с выходами 40-70% (ср.<sup>1,2</sup>).



Изучение термического разложения солей **2** показало, что элиминирование фторид-иона из  $\alpha$ - или  $\beta$ -положения тетрафторпропионатов **2** определяется как электронодонорными свойствами RO-группы, так и величиной ионного радиуса катиона металла.

1 M.Y.Pellerite, J.Flour.Chem., 49 (1990), 43

2 D.Sianesi, A.Pasetti, F.Tarii, J.Org.Chem., 31 (1966), 2312

# ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЭПОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИФТОРПИРИЛОЦИАНИНОВ

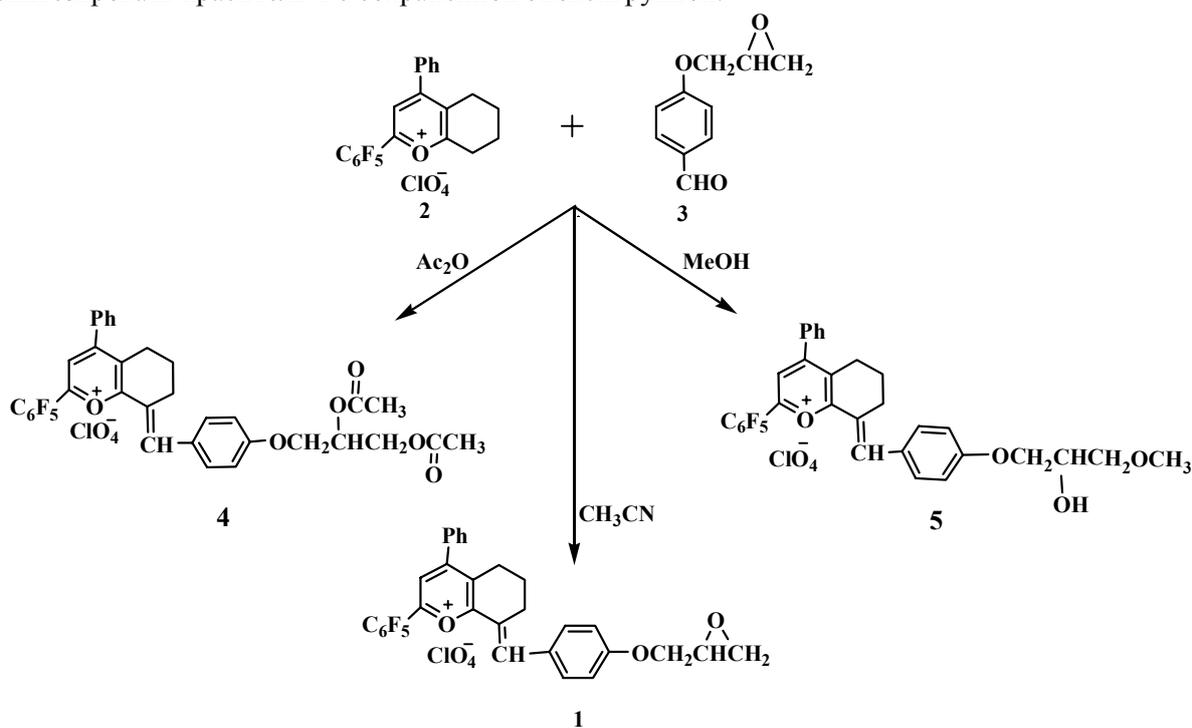
И.Ю. Каргаполова, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. ак. Лаврентьева 9, 630090 Новосибирск, Россия.

E-mail: [ona@nioch.nsc.ru](mailto:ona@nioch.nsc.ru)

Пиролоцианины, содержащие эпоксидную группу, могут быть использованы для модификации кремнеземных частиц с целью получения сенсоров на аминозамещенные реагенты. Наличие в молекуле красителя полифторированного ядра дает возможность введения в молекулу дополнительных функциональных групп замещением атомов фтора.

В данной работе описаны подходы к синтезу перхлората 8-(4-(оксиран-2-илметокси)бензилиден)-2-(перфторфенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохроменилия (1) из соли пирилия 2, содержащей активную метиленовую группу<sup>1</sup>, и альдегида 3. Проведение конденсации в Ac<sub>2</sub>O или MeOH привело к раскрытию эпоксидного кольца и образованию красителей 4 и 5, соответственно. Использование в качестве растворителя CH<sub>3</sub>CN позволило синтезировать краситель 1 с сохраненной эпоксигруппой.



$\lambda_{\text{макс. погл.}}$  524 нм,  $\lambda_{\text{макс. флуор.}}$  660 нм

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и технике по Госконтракту №02.513.11.3167.

1. Н.А. Орлова et al. *ЖОрХ*, 1990, **26**, 1313.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Г.И. Каурова, В.А. Маталин, А.А. Красильников,  
В.Г. Барабанов, Б.Н. Максимов**

Федеральное государственное унитарное предприятие Российский научный центр  
«Прикладная химия», пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия.

**E-mail: *Gkourova@rscac.spb.ru***

Среди основных методов синтеза фторорганических соединений (фторирование элементарным фтором и высшими фторидами металлов, обмен хлора или брома на фтор действием неорганических фторидов, и т.д.) электрохимическое фторирование занимает особое место.

Электрохимическое фторирование (ЭХФ) представляет собой метод введения фтора в органический или неорганический субстрат с помощью электродной реакции. Он заключается в пропускании постоянного тока через раствор исходного органического соединения в безводном фтористом водороде. Применение этого метода, при котором все атомы водорода замещаются на фтор, кратные С=С связи или ароматические системы насыщаются фтором и имеет место фрагментация углеродного скелета, позволяет в значительной мере сохранить функциональные группы или гетероатомы, присутствующие в исходной молекуле<sup>1</sup>. Метод электрохимического фторирования был предложен Саймонсом в 1949 году<sup>1</sup>.

В России технология электрохимического синтеза фторсоединений наиболее широко разрабатывалась в ФГУП «Российский научный центр "Прикладная химия"».

Эти работы были начаты в конце пятидесятих годов по инициативе академика И.Л. Кнунянца ведущими специалистами ГИПХ в области органических соединений фтора – А.Г. Ошуевым, Е.К. Цируль, Б.Н. Максимовым, А.С. Зенцовой и др. Проводились исследования по ЭХФ триэтиламина, спиртов-теломеров, карбоновых кислот.

В связи с необходимостью разработки электрохимических технологий синтеза и создания опытного производства работы были переданы в лабораторию электрохимии и велись под руководством Ц.А. Аджемьяна совместно со специалистами-органиками.

В настоящей статье указаны основные авторы, которыми были выполнены крупные работы, имеющие большое народно-хозяйственное значение.

В настоящее время перед учеными, работающими в области синтеза фторсоединений, стоят большие задачи по созданию технологий синтеза и производства новых материалов, обеспечивающих эксплуатацию новой техники для различных отраслей промышленности.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЕРФТОРПОЛИЭФИРОВ

Г.И. Каурова, В.А. Маталин, Н.В. Пеганова, А.А. Людикайнен,  
Н.Б. Лесневская, Н.В. Пузанова, Т.В. Михайлова

Федеральное государственное унитарное предприятие Российский научный центр  
«Прикладная химия», пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: [chem\\_se@mail.ru](mailto:chem_se@mail.ru)

Большой интерес представляет синтез перфторполиэфиров и частично фторированных соединений методом Кольбе, поскольку прямые методы получения, такие, как электрохимическое фторирование, приводят к большим потерям реагентов из-за разрушения связей углерода с гетероатомами в жестких условиях. Высокая термостойкость (до 350 °С) и хемостойкость этих соединений определяет их широкое практическое использование в различных областях техники. Большой температурный интервал нахождения в жидком состоянии делает их незаменимыми в электронной промышленности в качестве теплоносителей и растворителей при изготовлении печатных плат и других компонентов электронной техники. Такие соединения могут быть использованы и в качестве гидравлических жидкостей, смазочных масел в условиях экстремальных химических и термических воздействий.

Возможен как прямой синтез Кольбе, при участии однородных кислот, так и перекрестный (при участии разнородных кислот, в том числе с перфторированным и/или углеводородным радикалом). В последнем случае может идти образование одновременно нескольких продуктов. В обоих случаях электросинтез проходит с участием свободных радикалов, генерируемых вблизи или на поверхности анода<sup>1</sup>. Одним из главных достоинств именно электрохимической димеризации является её высокая селективность: за счёт адсорбции на определенном материале анода в заданных условиях декарбоксилированию подвергаются только определённые кислотные группы, для которых оптимальны потенциал и другие условия вхождения в приэлектродный слой. Селективность реакции Кольбе в значительной степени определяется также свойствами промежуточных радикалов, их временем жизни, адсорбируемостью, подвижностью и др. Материал анода оказывает значительное влияние на направление и важные практические характеристики реакции электрохимического окисления карбоксилата.

Нами были изучены зависимости электросинтеза Кольбе кислот тримера гексафторпропиленоксида, перфтормасляной, перфторэнантовой, димера гексафторпропиленоксида, перфторпеларгоновой и валериановой от параметров реакции. Показано значительное увеличение выходов продуктов реакции и длительности электролиза при переходе от анода из СУ-2000 (стеклоуглерод) к электроду из массивной гладкой платины. Проведён также ряд опытов, в которых димеризация проводилась на анодах из СУ-2000 и титана, модифицированных металлами платиновой группы. Показано, что при использовании такого анода выходы целевого продукта по току и веществу в основном увеличиваются, однако модифицирующее покрытие/обработка в основном нестабильны в жестких условиях электролиза.

Показана возможность синтеза перфторэфиров C8 и C11 путем перекрестной электродимеризации различных перфторкислот и получены их физико-химические характеристики. Процессы протекают с хорошим выходом по току, стабильны во времени, технологичны. Суммарный выход полезных продуктов в электросинтезах составляет более 90%.

Продолжается поиск универсального электрода для реакции электрохимической димеризации кислот, который позволил бы иметь селективность и длительность процесса как на электродах из драгоценных металлов, имел высокий промежуточный выход подобно процессам на СУ, был удобен для использования в укрупненных и полупромышленных установках, недорог и экологичен.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (проект № 02.513.11.3401 от 02.09.2008 г).*

# ХРОМАТОМАСС- И ЯМР $^{19}\text{F}$ -СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ ТРИПРОПИЛ- И ТРИАЛЛИЛАМИНОВ

Г.И. Каурова, В.А. Маталин, В.И. Грибель, В.В. Беренблит<sup>1</sup>

Федеральное государственное унитарное предприятие Российский научный центр «Прикладная химия», пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, ул.Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198000, Россия.

E-mail: [Gkaurova@rscac.spb.ru](mailto:Gkaurova@rscac.spb.ru), [vniisk@mail.ru](mailto:vniisk@mail.ru)

Известно, что при электрохимическом фторировании (ЭХФ) трипропиламина с выходом до 30% образуется его перфторированный аналог – перфтортрипропиламин, содержание которого в смеси продуктов достигает 70%. Среди других продуктов в смеси присутствуют продукты деструкции цепи. Ранее было показано, что при ЭХФ триаллиламина образуются пяти- и шестичленные циклы *цис/транс*-изомеров перфтор-N-пропил-3,4-диметилпирролидона и перфтор-N-пропил-3,4-метил-пиперидинов, выделенные препаративной ГЖХ и идентифицированные по спектрам ЯМР  $^{19}\text{F}$  на частоте 188.3 МГц.

Нами проведено хроматомасс- и ЯМР  $^{19}\text{F}$ -спектральное исследование образцов продуктов ЭХФ трипропил- и триаллиламина, показавшее, что в продуктах электролиза во всех случаях присутствуют как перфтортрипропиламин, так и продукты циклизации, идентифицированные ранее для случая ЭХФ триаллиламина.

Анализ масс-спектров свидетельствует, что продукт ЭХФ, имеющий на хроматограммах время выхода 9.79-9.92 мин., может быть идентифицирован как перфтортрипропиламин, поскольку в его спектре максимальный пик иона имеет массу 169, отвечающую перфторпропильному иону  $\text{C}_3\text{F}_7^+$ . Отсутствие молекулярного иона  $\text{M}^+$  характерно для предельных перфторированных соединений, а наиболее тяжелый ион с массой 464, отвечает  $(\text{C}_3\text{F}_6)_3\text{N}^+$  или  $\text{M}^+ - 3\text{F}$  и массы осколочных ионов не противоречат такой идентификации.

Масс-спектры продуктов с временами выхода 11.02-11.04 мин. и 11.40-11.45 практически не отличаются ни составом ионов, ни их интенсивностью, что позволяет предположить, что эти пики относятся к *цис*- и *транс*-изомерам перфтор-N-пропил-3,4-диметилпирролидона. Молекулярный ион также отсутствует. Масса наиболее тяжелого иона – 464 в этом случае отвечает структуре  $\text{M}^+ - \text{F}$ , что характерно для циклических структур перфторированных органических соединений.

В масс-спектре продукта со временем выхода 11.40-11.45, по-видимому, присутствует молекулярный ион с массой 483. Спектр отличается от предыдущего заметно большим ассортиментом ионов от 269 до 228, имеющих в своей структуре фрагменты  $\text{C}_3\text{F}_n\text{N}^+$  и  $\text{C}_3\text{F}_n^+$ , соответствующих пиперидиновому кольцу. В связи с этим можно считать, что этот продукт отвечает перфтор-N-пропил-3-метилпиперидину.

Для уточнения идентификации продуктов ЭХФ трипропиламина и триаллиламина на спектрометре «Bruker NA-500» были сняты спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  тех же образцов на частоте 470.6 МГц. Интенсивности сигналов и константы спин-спиновых взаимодействий вицинальных фторов в спектрах подтвердили качественный состав и количественное соотношение основных компонентов смесей по данным ГЖХ.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ В ЖИДКОМ ФТОРИСТОМ ВОДОРОДЕ

Г.И. Каурова, В.А. Маталин, Н.Б. Лесневская

Федеральное государственное унитарное предприятие Российский научный центр  
«Прикладная химия», пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: [Gkaurova@rscac.spb.ru](mailto:Gkaurova@rscac.spb.ru)

Растворы на основе жидкого фтористого водорода, как правило, хорошо проводят электрический ток и многие из них используются в лабораторной практике и промышленности для электрохимического синтеза фторированных соединений<sup>1</sup>.

Фтористый водород как растворитель имеет характерные особенности и по некоторым физическим свойствам резко отличается от других галоидводородов, скорее напоминая воду<sup>2</sup>. Как и вода, фтористый водород обладает высокой степенью ассоциации, обуславливающей сильную полярность и высокую диэлектрическую постоянную и характерную для них способность растворять ионные соединения. Однако, в отличие от воды, фтористый водород является одним из самых кислых растворителей.

В отличие от водных растворов при растворении во фтористом водороде обычно диссоциирует не растворенное вещество, а растворитель<sup>3</sup>. Катионы представляют собой комплексные ионы, образованные протоном фтористого водорода и растворенным веществом (или продуктом его сольволиза). Анионами в заметных количествах могут быть только ионы фтора, сольватированные молекулами фтористого водорода.

Ввиду того, что фтористый водород является чрезвычайно агрессивным веществом и имеет относительно невысокую температуру кипения (19,6°C), проведение с ним физико-химических исследований связано с большими экспериментальными трудностями. Электрохимические исследования затруднены ввиду отсутствия электродных материалов, инертных по отношению к жидкому фтористому водороду. Хакерман, Снавели и Фил исследовали электрохимическое поведение 23 анодов в безводном фтористом водороде с добавкой 0,01 М NaF<sup>4</sup>. По мнению авторов, из изученных материалов только никель, платина и монель-металл оказались перспективными для использования в качестве анодов во фтористом водороде. Однако скорость коррозии никеля и платины близки по величине и вследствие этого применение платины в качестве анода экономически не выгодно.

На основании проведенных нами электрохимических исследований процесса электрохимического фторирования различных классов органических соединений показано, что в жидком фтористом водороде фторирование органического соединения осуществляется радикалом фтора, образующимся в результате разряда иона фтора и адсорбированном на пассивном никелевом аноде, покрытом слоем фторида никеля.

Установлено, что скорость процесса электрохимического фторирования определяется диффузионными ограничениями у поверхности анода и поэтому в процессе электрохимического фторирования необходимо осуществление активного перемешивания электролита в зоне реакции.

1. Саймонс, Дж. Х. Фтор и его соединения – М., ИЛ, 1953. – Т.1. – 509 с.

2. Одрит, Л. Неводные растворители. – М., ИЛ, 1955. – С.10.

3. Fredenhagen, K. / K. Fredenhagen, H. Fredenhagen // Z. anorgan. Und allgem. Chem. – 1939.– V. 243, № 39.

4. Hackerman, N. / N. Hackerman, E.S. Snaveley, L.D. Fiel // Corrosion Science. – 1967. – Vol. 7, № 39

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЕДНЕННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА В КАЧЕСТВЕ ФТОРИРУЮЩЕГО АГЕНТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

З.Л. Баскин<sup>1</sup>, В.Т. Орехов<sup>2</sup>, А.Н. Голубев<sup>3</sup>, В.Ю. Филатов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Вятский Государственный университет (филиал в г. Кирово-Чепецке).

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, Москва.

<sup>3</sup>ООО "Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината", г. Кирово-Чепецк.

Известен ряд способов фторирования органических соединений. Основными являются:  
– жидко- и газофазное фторирование газообразным фтором с применением инертных сред и катализаторов;

– низкотемпературное жидкофазное фторирование;  
– электрохимическое фторирование в безводном фтористом водороде  
– действие фторидов металлов переменной валентности  
– действие фторидов галогенов, четырехфтористой серы, фтороксисоединений и других фторирующих агентов

В связи с истощением разведанных природных ресурсов фторсолей широкое промышленное применение может получить использование в качестве фторирующего агента обедненного гексафторида урана (ОГФУ). Накопленные в мире запасы ОГФУ составляют около 2 млн. тонн.

Около половины этого количества  $UF_6$  содержащего 99,9%  $^{238}U$  и 0,1%  $^{235}U$  и более 30% F сосредоточено в Российской Федерации и может быть использовано для получения фторорганических веществ, а также  $SiF_6$ , неорганических фторидов и поликристаллического кремния.

Промышленная технология конверсии ОГФУ путем восстановления  $UF_6$  до  $UF_4$  хлорорганическими соединениями, например перхлорэтиленом с получением фреона 113, используемого в дальнейшем в производстве трифторхлорэтилена, фторопласта-3 и фторкаучука СКФ-32 разработана и освоена ВНИИ химической технологии и Кирово-Чепецким химическим комбинатом (КЧХК). В период с 1985 г. по 1994 г. на КЧХК устойчиво, без видимого износа оборудования работало производство, способное перерабатывать до 3400 ОГФУ в год. С 1995 г. производство законсервировано.

На ООО "Завод полимеров КЧХК" по разработанной технологии могут производиться не только фреоны, фтормономеры и фторполимеры. Благодаря дешевому сырью возможно создание производство негорючих, пожаро- взрывобезопасных перфторированных диэлектрических жидкостей взамен трансформаторного масла, используемого в силовых трансформаторах.

В докладе приведены функциональные схемы приборов и хроматограммы контролируемых процессов.

1. Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 224 с., илл.

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ 1-ОКСОБЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПЯТИФТОРИСТУЮ СУРЬМУ

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

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия.

**E-mail: [yzonov@nioch.nsc.ru](mailto:yzonov@nioch.nsc.ru)**

Обнаружены и изучены катионоидные скелетные превращения полифторированных 1-оксобензоциклоалкенов под действием  $\text{SbF}_5$  и  $\text{SiO}_2/\text{SbF}_5$ . Так, перфтор-2-этилбензоциклобутенон (**1**) в среде  $\text{SbF}_5$  при  $120^\circ\text{C}$  изомеризуется в перфтор-2-метилиндан-1-он (**2**), а в системе  $\text{SiO}_2/\text{SbF}_5$  при  $75^\circ\text{C}$  дает перфтор-3-этилфталид (**3**). Из перфтор-2,2-диэтилбензоциклобутенона (**4**) при его нагревании с  $\text{SiO}_2/\text{SbF}_5$  при  $75^\circ\text{C}$  образуется перфтор-3-метил-4-этилизохромен-1-он (**5**), а при нагревании с  $\text{SbF}_5$  при  $70^\circ\text{C}$  в отсутствие  $\text{SiO}_2$ , после обработки реакционной смеси водой, получается перфтор-2-(пент-2-ен-3-ил)бензойная кислота (**6**). При повышении температуры реакции до  $125^\circ\text{C}$  образуется раствор соли перфтор-3-метил-4-этилизохроменильного катиона (**7**), гидролиз которого дает соединение **5**. Трансформация углеродного скелета перфтор-3,3-диэтилиндан-1-она (**8**) в среде  $\text{SbF}_5$  протекает лишь при  $180^\circ\text{C}$  с образованием раствора соли перфтор-1,3-диметил-4-этилизохроменильного катиона (**9**), который при гидролизе дает перфтор-1,3-диметил-4-этил-1*H*-изохромен-1-ол (**10**), а при обработке безводным  $\text{HF}$  – перфтор-1,3-диметил-4-этил-1*H*-изохромен. Обсуждаются механизмы реакций.

## НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ

**М.Л. Кештов, Т.Е. Григорьев, В.С. Мирошников, А.Р. Хохлов**

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

**E-mail: keshtov@ineos.ac.ru**

В последнее время в связи с постоянно возрастающими запросами по созданию и миниатюризации микрочипов, разработка пленочных материалов с ультранизкой диэлектрической постоянной в сочетании с высокими термическими и механическими характеристиками становится все более актуальной. Основные успехи в этой области достигнуты на пути создания фторсодержащих простых полиэфиров [1] и фторсодержащих полиимидов [2]. Поскольку поляризуемость полимеров, так же свободный объем и гидрофобность, определяют величину диэлектрических постоянных, наличие полярных связей в принципе приводит к их увеличению. В этой связи значительный интерес представляют фенилзамещенные полифенилены (ФЗПФ), получаемые взаимодействием бис-циклопентадиенонов с диэтилариленами по реакции Дильса–Альдера, в силу их низкой диэлектрической проницаемости, обусловленной отсутствием полярных групп, большого свободного объема и гидрофобности. Особый интерес представляют фторсодержащие ФЗПФ, поскольку введение фтора в полимеры вызывает существенное понижение их диэлектрических постоянных. Как следствие, в рамках настоящего исследования были синтезированы новые фторированные ФЗПФ на основе фторсодержащих бис-циклопентадиенонов, сочетающие высокие термические характеристики ( $T_{10\%} = 550\text{--}590^\circ\text{C}$ ) с растворимостью в органических растворителях и низкими диэлектрическими постоянными. Значение диэлектрической постоянной для фторированных ФЗПФ варьировалось в интервале 2.67-2.1. Они обнаруживают меньшее значение  $\epsilon'$ , по сравнению с другими ФЗПФ. Видимо, это связано с заменой водорода объемистым фтором, понижающим электронную поляризуемость связи С-Ф по сравнению с С-Н, уменьшением плотности упаковки, увеличением свободного объема и гидрофобности полимера. Было показано, что значение  $\epsilon'$  уменьшается с повышением содержания фтора в ФЗПФ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН ОХ-02 и Президиума Академии наук П-27.*

1. Maier G. *Prog. Polym. Sci.* 2001. **26**. P. 3-65
2. Hougham G. *Macromolecules.* 1996. **29**. P. 3453-3456.

# ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

А.А. Козловский, С.И. Кузина, Д.А. Гордон, В.А. Володина,  
А.С. Есманский<sup>1</sup>, М.В. Гудков<sup>1</sup>, А.И. Михайлов

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл.

<sup>1</sup>Физико-химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова.

E-mail: [alfaim@icp.ac.ru](mailto:alfaim@icp.ac.ru)

Рассмотрено инициирование и развитие цепных процессов фторирования и хлорирования наноматериалов, высоко- и низкомолекулярных соединений в криогенных условиях (при температурах от 40 до 200К) с образованием свободных радикалов в низкотемпературных полимолекулярных комплексах без воздействия факторов химии высоких энергий (ХВЭ). Показано, что реакции прямого фторирования (по регистрации свободных радикалов методом ЭПР) начинаются вблизи температуры плавления фтора (50 К) с появлением молекулярной подвижности F<sub>2</sub>. При этом молекулярный фтор взаимодействует практически со всеми типами насыщенных и ненасыщенных химических связей органических полимеров с образованием свободных радикалов. Получены радикалы при криогенном (45-60К) фторировании таких химически достаточно инертных полимеров как полиэтилен, полистирол, сополимер этилена с СО, целлюлоза и др.

При низких температурах Cl<sub>2</sub> селективно реагирует в основном с двойными и тройными связями олефинового и ацетиленового типа. Получены радикалы при взаимодействии Cl<sub>2</sub> с этиленом (77К), метилметакрилатом (77К), *para*-диэтинилбензолом ( ), фуллереном C<sub>60</sub> ( ), с натуральным и ненасыщенным синтетическим каучуком ( ) и т.д. На примере полистирола показано отсутствие низкотемпературных реакций Cl<sub>2</sub> с ароматическим кольцом. В работе продемонстрировано, как радикалы, полученные без воздействия ХВЭ при низкотемпературном (77 – 200К) галогенировании соединений ацетиленового ряда, например, фенилацетилен (ФА), *n*-диэтинилбензол (*n*-ДЭБ), могут быть использованы для проведения реакций олигомеризации, полимеризации, модифицирования и т.д. При этом в отличие от классических подходов синтезированы хорошо растворимые (несшитые) полимеры *n*-ДЭБ и олигомеры ФА, которые охарактеризованы методами ЭПР, АДС, калориметрии, ИК и УФ-спектроскопии, эксклюзионной хроматографии. Выходы полимеров составляют от ~50–60%. Продукты взаимодействия бесцветных мономеров (*n*-ДЭБ и ФА) с молекулярным хлором окрашены от желтого до темно-коричневого цвета, что свидетельствует об образовании сопряженных систем по 3-5 ароматических звеньев при длине полимерной цепи до 10–12 мономерных единиц. При 77К зарегистрированы ЭПР-спектры полученных соединений (синглет шириной ΔH=2.5мТл, g = 2.0021), свидетельствующие о наличии полисопряженности системы уже на самых ранних этапах полимеризации.

Проведено прямое низкотемпературное хлорирование и фторирование углеродных наноматериалов (с выходом для фуллерена C<sub>60</sub> ~50% (масс), нановолокон ~ 10–12%, для нанотрубок ~ 2–3%). Зарегистрированы парамагнитные центры, ведущие цепь с кинетической длиной до 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup>.

*Работа выполнена при поддержке Программы №1 ОХНМ Президиума РАН.*

## СЕССИЯ V

### ФТОРИДНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НАНОКЕРАМИКА

**П.П. Федоров<sup>1</sup>, О.К. Алимов<sup>1</sup>, Т.Т. Басиев<sup>1</sup>, М. Дорошенко<sup>1</sup>, В.А. Конюшкин<sup>1</sup>,  
С.В. Кузнецов<sup>1</sup>, В.А. Маслов<sup>1</sup>, Ю.В. Орловский<sup>1</sup>, В.В. Осико<sup>1</sup>, К.В. Дукельский<sup>2</sup>,  
И.А. Миронов<sup>2</sup>, А.Н. Смирнов<sup>2</sup>, Е.А. Гарибин<sup>3</sup>, М.Ш. Акчурин<sup>4</sup>, Р.В. Гайнутдинов<sup>4</sup>,  
А.В. Таранов<sup>5</sup>, Е.Н. Хазанов<sup>5</sup>, О.В. Палашов<sup>6</sup>, А.А. Лугинина<sup>7</sup>, Г.М. Шапочкин<sup>8</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва.

<sup>2</sup>ФГПУ НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова», С-Петербург.

<sup>3</sup>ЗАО ИНКРОМ, 192171, С-Петербург, ул. Бабушкина, д.36/1.

<sup>4</sup>Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Москва.

<sup>5</sup>Институт радиотехники и электроники РАН, Москва.

<sup>6</sup>Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, 603950, ул. Ульянова 46.

<sup>7</sup>Ангарский электролизный химический комбинат, 665804, Ангарск.

<sup>8</sup>Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва.

**Тел.: (499) 503-82-76. E-mail: [ppf@lst.ru](mailto:ppf@lst.ru)**

Разработана методика получения образцов оптически прозрачной керамики твердых растворов флюоритовой структуры  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , где М = Са, Ва, R – редкоземельные элементы. Керамика готовится методом горячего прессования или горячего формования в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Торр, температура – 1100-1200 °С, давление – 250 МПа. Разработана методика синтеза исходной шихты. Полученная керамика отличается повышением микротвердости на 10-15% и возрастанием вязкости разрушения  $K_{IC}$  в 2-5 раз по сравнению с монокристаллами того же состава.

Получена лазерная генерация с диодной накачкой на образцах керамики LiF с  $F_2^-$  центрами окраски, а также твердых растворов флюоритовой структуры в системах  $CaF_2$ - $SrF_2$ - $YbF_3$  и  $CaF_2$ - $YbF_3$ .

Методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии выявлена наноструктурированность зерен керамики. Видны системы полос с расстоянием между ними около 25-90 нм, которые, по-видимому, являются двойниковыми границами.

При исследовании транспорта субтерагерцовых тепловых акустических фононов в области гелиевых температур оценена толщина межзеренных границ (МГ) в образце природной оптической керамики  $CaF_2$  ( $d = 1.5 \pm 0.3$  нм). В образце искусственной керамики  $CaF_2$  наблюдаемая температурная зависимость коэффициента диффузии  $D(T) \sim T^2$  характерна для упругого рассеяния в плотных поликристаллических керамиках с “нулевой” толщиной МГ.

*Работа поддержана государственным контрактом № 02.513.12.3029.*

1. Т.Т.Басиев, М.Е.Дорошенко, В.А.Конюшкин и др. // Квантовая электроника 2007, **37**, № 11, 989-990.
2. С.Х.Батыгов, Л.С.Болясникова, А.Е.Гарибин и др. // Докл. РАН. 2008, Т.422. № 2. С. 323-325.
3. Т.Т.Басиев, М.Е.Дорошенко, Р.Р.Федоров, etc.//Optical Letters. 2008. V.33. P.521
4. Т.Т.Басиев, М.Е.Дорошенко, В.А.Конюшкин и др.//Изв. РАН, сер.хим. 2008. №5.
5. Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2. № 5-6. С. 95-105.
6. Е.Н.Хазанов, А.В.Таранов, П.П.Федоров и др. // Докл. РАН. 2009. Т.424. № 3.

# ОКСИФТОРИДЫ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ – ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КАЛОРИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

**И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Н.М. Лапташ<sup>1</sup>**

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Академгородок, д. 50, стр. 38, 660036, Красноярск, Россия

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН,  
просп. 100-летия Владивостока, 159, 690022, Владивосток, Россия

**E-mail: flerov@iph.krasn.ru**

Фторкислородные соединения с общей формулой  $A_2A'MeO_xF_{6-x}$  ( $x$ : 1, 2, 3; Me: Ti, V, Nb, Ta, Mo, W) нередко кристаллизуются в кубической симметрии ( $Fm\bar{3}m, z = 4$ ) с кристаллической решеткой эльпасолита ( $A \neq A'$ ) или криолита ( $A = A'$ ), несмотря на наличие ацентричных структурных элементов, обладающих тетрагональной ( $Me^{IV}OF_5^{3-} - C_{4v}$ ), ромбической ( $cis-Me^V O_2F_4^{3-} - C_{2v}$ ) или тригональной ( $fac-Me^{VI}O_3F_3^{3-} - C_{3v}$ ) симметрией. Причинами столь высокой симметрии оксифторидов и соответствующей компенсации дипольных моментов отдельных квазиоктаэдров являются, во-первых, статистическое разупорядочение фтор-кислородных лигандов, и, во-вторых, соответствующая ориентация квазиоктаэдров по отношению к соседним подобным элементам. Тем не менее, нецентросимметричные фазы, в том числе и сегнетоэлектрические, в такого рода кристаллических структурах с атомарными одновалентными катионами нередко реализуются в результате фазовых переходов. Более того, эти оксифториды являются мультиферроиками, так как структурные превращения в них характеризуются двойной природой – при температуре перехода появление спонтанной поляризации сопровождается сегнетоэластическим двойникованием кристаллов [1]. Механизм искажений структуры связан, как правило, с незначительными смещениями критических атомов и характеризуется небольшими величинами изменения энтропии, свойственными фазовым переходам типа смещения.

Замещение сферических катионов на тетраэдрический ион аммония в значительной мере влияет на устойчивость исходной кубической фазы и приводит к появлению существенных особенностей в природе и механизме фазовых переходов [2]. Определенное сочетание одновалентных катионов разных размеров и формы в неэквивалентных кристаллографических позициях позволяет реализовать существенное разупорядочение кубической структуры  $Fm\bar{3}m$ , что в свою очередь приводит к значительному изменению энтропии фазовых переходов.

В настоящей работе выполнен краткий обзор и анализ результатов исследования структуры исходной и искаженных фаз, термических, калорических и диэлектрических свойств и эффектов, имеющих место в нескольких рядах кубических оксифторидов  $A_2A'MeO_xF_{6-x}$ , образованных путем катион - анионных замещений. Рассматриваются прикладные аспекты, связанные с барокалорическим эффектом и сегнетоэлектричеством.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 09-02-98001 – “Сибирь”).*

1. Ravez J. et al. *Ferroelectrics*. 1980, **26**, 767-769.
2. Flerov I.N. et al. *Ferroelectrics*. 2007, **346**, 77-83.

## ФТОРПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин

Институт кристаллографии РАН, Ленинский пр. 59, 117333 Москва, Россия.

Химический факультет СПбГУ,  
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26

E-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Дан обзор основных достижений в разделе ионики твердого тела, связанном со фторпроводящими материалами и их применением на практике. В докладе обсуждаются транспортные свойства различных классов неорганических фторидов в связи с их кристаллохимическими особенностями. Фториды ЩЗМ и свинца (II), а также лантаноидов служат модельными объектами при изучении процессов ионного переноса в твердых телах, поэтому в докладе рассматриваются результаты систематического исследования индивидуальных и слабелегированных фторидов  $MF_2$  ( $M=Ba, Sr, Ca, Pb, Cd$ ) со структурой флюорита.

Существенно больший интерес, с точки зрения реализации быстрого ионного переноса, привлекают гетеровалентные твердые растворы на основе  $MF_2$  с большой концентрацией примеси: наибольшие отклонения в стехиометрии (следовательно, и наибольшие изменения различных физико-химических характеристик) наблюдаются для кристаллов семейства  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , где R - редкоземельные элементы.

Проведен сравнительный анализ транспортных свойств различных групп тисонитоподобных фторидов - трифторидов лантанидов со структурой  $LaF_3$ , твердых растворов на их основе, бертоллидных нестехиометрических фаз на основе трифторидов со структурой  $\beta-YF_3$ , а также соединений  $M^{II}U(Th)F_6$  и дальтоницидных нестехиометрических фаз в системах  $M^{II}F_2 - U(Th)F_4$ .

В бинарных системах  $SnF_2-M^IF$ ,  $M^IF_2$  обнаружены соединения, не имеющие аналогов в системах на основе дифторида свинца. В бинарной системе  $SnF_2-PbF_2$  кристаллизуется лишь одно соединение  $PbSnF_4$ . Из всех многокомпонентных фторидов, в состав которых входит дифторид олова, тетрафторстаннат (II) свинца (II) занимает особое место. Электропроводность  $\alpha'-PbSnF_4$  составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при 293 К, что позволяет отнести этот фторид к числу наилучших из известных в настоящее время суперионных проводников.

Известно, что стекла, по сравнению с кристаллами, обладают рядом преимуществ - такими как простота синтеза, возможность изготовления деталей различной формы для полностью твердотельных электрохимических устройств по хорошо отработанной технологии, возможность плавно регулировать физико-химические свойства за счет изменения состава, невысокая чувствительность к примесями и т.д. Кроме того, частичная наноситаллизация стекол может также приводить к улучшению электрофизических свойств. В докладе будут рассмотрены основные фторсодержащие стеклообразные системы, в которых была обнаружена заметная анионная проводимость.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-01039).*

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**А.В. Окогруб**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
просп. Ак. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Россия.

**E-mail: *spectrum@che.nsk.su***

Проведено исследование влияния фторирования на структуру и электронное строение фуллеренов, а так же многослойных и однослойных углеродных нанотрубок, полученных с использованием различных методов синтеза. Электронное строение образцов исследовано методами рентгеноэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии эмиссии и поглощения. Интерпретация экспериментальных данных проведена по результатам квантово-химических расчетов фторированных углеродных структур.

Исследование фторида фуллерена  $C_{60}F_{24}$  выявило различное уширение основных компонент С 1s-спектра и С K $\alpha$ -спектра, что было отнесено к проявлению колебательной структуры возбужденных 1s-состояний химически различных атомов углерода. Данное предположение было подтверждено по результатам квантово-химических расчетов ионов  $C_{59}NF_{24}^+$ , моделирующих наличие дырки на внутренних С 1s-уровнях фторида фуллерена [1]. Отработана методика построения рентгеновских спектров поглощения углеродных соединений, которая использована для моделирования спектра поглощения вблизи С K-края  $C_{60}F_{36}$ . Получено удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом, на основе которого проведена интерпретация тонкой структуры С K-края  $C_{60}F_{36}$  [2].

Проведено фторирование образцов многослойных  $CN_x$  нанотрубок с использованием  $B r F_3$ . Электронно-микроскопическое исследование образцов показало фторирование только поверхностных слоев нанотрубок. Обнаружено, что N1s спектр фторированного образца представлен единичным ассиметричным максимумом, тогда как спектр исходного образца имел двухгорбую структуру. По результатам неэмпирических квантово-химических расчетов моделей показано наиболее вероятное присоединение фтора к атомам углерода, находящимся в мета-положении к атомам азота [3].

Сравнительное исследование фторированных однослойных и тонких многослойных углеродных нанотрубок выявило различное окружение CF-групп, формирующихся на графитовой поверхности различной кривизны [4]. Проведено исследование отжига в вакууме и бомбардировки высокоэнергетическими ионами аргона на электронное строение фторированных однослойных углеродных нанотрубок. Показано, что отжиг при 250°C в течение 0.5 ч приводит к удалению фтора из образца и формированию топологических дефектов в стенках нанотрубок. В результате ионной бомбардировки (ток пучка 4 мкА, 1 кВ в течение 5 мин) произошло значительное укорочение нанотрубок и практически полное дефторирование образца.

1. Булушева Л.Г. . et al. *Журн. неорг. химии* 2006, **51**, 667-672.
2. Лавская Ю.В. . et al. *ФТТ*, 2007, **49**, 1135-1140.
3. Bulusheva L.G. . et al. *J. Chem. Phys.* 2009, **130**, 014704.
4. Lavskaya Yu.V. . et al. *Carbon* 2009, **47**, 1629-1636.

# СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ

П.Н. Дьячков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991 Москва, Ленинский пр. 31.

E-mail: [p\\_dyachkov@rambler.ru](mailto:p_dyachkov@rambler.ru)

Углеродные нанотрубки удается фторировать. При этом происходит существенное изменение их электронного строения, что может быть использовано для создания молекулярных электронных устройств на нанотрубках. В работе с помощью квантово-химических расчетов рассмотрен вопрос о том, как меняются при фторировании  $\pi$ -зоны нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг». Углеродная трубка  $(n, n)$  типа кресло обладает осью симметрии порядка  $n$ , а её элементарная ячейка содержит  $4n$  атомов С. Общей особенностью электронного строения таких нанотрубок является  $2n$ -кратное вырождение уровней на краю зоны Бриллюэна, а также пересечение состояний валентной зоны и зоны проводимости на уровне Ферми. Последним обстоятельством обусловлены металлические свойства всех нанотрубок  $(n, n)$ . Образование цепочки из атомов фтора на поверхности такой понижает симметрию нанотрубки и уменьшает на два как число  $\pi$ -электронов, так и число атомов С, участвующих в сопряжении. Нанотрубка F- $(n, n)$  топологически эквивалентна ленте. Добавление фтора приводит к расщеплению двукратно вырожденных  $\pi$ -зон исходной нанотрубки и модификации состояний в области уровня Ферми. Рассчитанные дисперсионные кривые исходной и фторированной нанотрубок показывают, что исходная нанотрубка обладает металлическим, а модифицированная — полуметаллическим типом зонной структуры. Наполовину фторированная нанотрубка  $(n, n)$  представляет собой молекулярный гетеропереход металл–полуметалл, независимо от её толщины. Такая трубка может использоваться как резистор или как диод, проводящий в одном направлении: от металлического конца к полуметаллическому. Как показали расчёты, переход от чисто полупроводниковой углеродной трубки типа зигзаг  $(n, 0)$  с  $n$  не кратным трем и  $(n + 1)$  кратным трем к нанотрубке F- $(n, 0)$  с аддендами на её поверхности приводит к исчезновению щели в запрещённой зоне модифицированных трубок F- $(n, 0)$ . В остальных случаях фторированные трубки остаются полупроводниками, но ширина запрещённой щели при фторировании убывает примерно в 2 раза. Полуметаллические нанотрубки  $(n, 0)$  с  $n$  кратным трем при фторировании становятся полупроводниками. Таким образом, фторированием нанотрубок  $(n, 0)$  можно, в зависимости от  $n$ , создавать гетеропереходы полупроводник–полупроводник металл–полупроводник и полуметалл–полупроводник.

Молекула  $C_{60}$  имеет структуру усеченного икосаэдра, а молекула  $C_{70}$ , форму замкнутого сфероида. Атомы фтора могут присоединяться к внешней поверхности фуллеренов, и при этом возникает большое число возможных изомеров фторированных фуллеренов, относительная устойчивость которых рассчитана методами квантовой химии и молекулярной механики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00262).*

П.Н.Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения, Бином, Москва 2006, 286 с

## ОЧИСТКА ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ ОТ ФТОРИДОВ ФОСФОРА

**О.Б. Громов, В.А. Середенко**

ОАО «Ведущий НИИ химической технологии»,  
Каширское шоссе, 33, 115409, г. Москва, Россия.

**E-mail: [info@vniiht.ru](mailto:info@vniiht.ru), [ollgromov@mail.ru](mailto:ollgromov@mail.ru)**

В технологии получения особо чистого поликристаллического кремния  $\text{SiF}_4$  является промежуточным продуктом. Способность  $\text{NaF}$  образовывать с  $\text{SiF}_4$  гексафторосиликаты, а также гептафторофосфаты при взаимодействии с летучими фторидами фосфора, была использована в данной работе для извлечения  $\text{SiF}_4$  из газовой фазы и очистки  $\text{SiF}_4$  от примесей летучих фторидов фосфора в циклах сорбции-десорбции. Эти соединения обладают различной термической устойчивостью [1].

Было показано, что существенной очистки  $\text{SiF}_4$  не наблюдалось при простом чередовании процесса сорбции и термической десорбции. Содержание фосфора в  $\text{SiF}_4$  снижалось приблизительно в два раза за один цикл сорбции-десорбции. Это объясняется тем, что упругость пара  $\text{SiF}_4$  над  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ниже давления паров над двойными фторидами натрия и фосфора при той же температуре. Но полной отгонки фторидов фосфора из  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  достичь не удавалось до начала его разложения.

Для фиксации фторидов фосфора на  $\text{NaF}$  после проведения сорбции  $\text{SiF}_4$  и примесей фосфора была проведена операция гидролиза соединений фосфора при повышенной температуре. Процесс гидролиза проводили в замкнутом объеме при температуре  $500^\circ\text{C}$  и давлении 3 МПа.

В результате гидролиза острым водяным паром сорбированных фторидов фосфора образуются нелетучие соединения. За один цикл сорбции  $\text{SiF}_4$ , обработки фторидов фосфора при высокой температуре и термического разложения гексафторосиликата натрия содержание фосфора в тетрафториде кремния уменьшается более чем на два порядка. Степень очистки достигает 99,7 %.

1. Галкин Н.П. и др. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975.

## НАНОФТОРИДЫ

**С.В. Кузнецов, П.П. Федоров, В.В. Осико**

Научный центр лазерных материалов и технологий  
Института общей физики им.А.М.Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, Москва, 119991.

**E-mail: [ksv@lst.gpi.ru](mailto:ksv@lst.gpi.ru)**

Анализ литературы показал, что нанофториды – бурно развивающаяся область неорганической химии, оформившаяся в качестве самостоятельного направления всего несколько лет назад [1].

В работе были синтезированы и охарактеризованы (фазовый состав, размеры областей когерентного рассеивания и величины микродеформаций, термогравиметрия, ИК-спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия) порошки  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr$ ;  $R - PЗЭ$ ),  $Ba_4R_3F_{17}$ ,  $Na_{0,5-x}R_{0,5+x}F_{2+2x}$  ( $R = Y, Lu$ ),  $RF_3$  с эффективным размером частиц 8-150 нм.

Синтез проводили двумя способами. Первый способ заключался в приготовлении разбавленного раствора фтористоводородной кислоты или NaF и соответствующих нитратов с последующим покапельным добавлением нитратного раствора во фторсодержащий раствор. В результате получали взвесь, которую промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 60-80 °С, а затем при 140 °С. Второй способ заключался в обработке пульпы карбонатов фтористоводородной кислотой, при чем используемые растворы были концентрированными. В дальнейшем проводилась промывка порошка и последовательная сушка при температурах 100 °С и 600 °С.

При синтезе порошков  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  установлено, что добавление 1 вес. % поливинилпирролидона (ПВП) препятствует агломерации наночастиц. Тот же эффект наблюдается при длительном перемешивании магнитной мешалкой полученной взвеси на последней стадии промывки в течение 2-3 суток. Для синтеза высокочистых фторидов была разработана методика сушки порошков в токе аргона.

Путем соосаждения из нитратных растворов действием фтористоводородной кислоты получены однофазные образцы  $Ba_4R_3F_{17} \cdot nH_2O$  ( $R = La-Yb$ ;  $n \approx 3$ ). Фазы кристаллизуются в кубической гранцентрированной решетке типа флюорита. Высушенные осадки прозрачны. Согласно данным сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии и анализа уширения линий на рентгенограммах, образцы обладают иерархической структурой: первичные наночастицы объединяются в агломераты с характерным размером около 150-200 нм, которые самоупаковываются в параллельные слои толщиной порядка 500 нм.

Работа поддержана государственным контрактом Минобрнауки № 02.513.12.3029 и грантом РФФИ 08-03-12080-офи. С.В.Кузнецов признателен за поддержку Региональному общественному Фонду содействия отечественной науке.

1. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. 2006. № 12. Т.75. С.1193-1211.
2. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П. и др. // Ж. неорг. химии. 2007. № 3. Т. 52. С.364-369.
3. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В. и др. // Ж. неорг. химии. 2008. № 11.
4. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др. // Ж. неорг. химии, в печати.

## СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ $ZrF_4$ И $BiF_3$

Е.Б. Меркулов, В.К. Гончарук, В.Я. Кавун, Р.М. Ярошенко

Институт химии ДВО РАН,  
Проспект 100-летия Владивостоку, Владивосток 690022, Россия.

E-mail: [merkulov@ich.dvo.ru](mailto:merkulov@ich.dvo.ru)

В докладе представлены результаты исследования новых фторидных стекол в системах, содержащих фториды трехвалентного висмута:  $ZrF_4$ - $BiF_3$ ,  $ZrF_4$ - $BiF_3$ - $PbF_2$ ,  $ZrF_4$ - $BiF_3$ - $MeF$ ,  $Me$ - $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ .

Приведены данные об областях стеклообразования и их некоторые свойства стекол, такие как температуры стеклования и кристаллизации, ИК- пропускание, плотность показатель преломления.

Показано что, область стеклообразования системы  $ZrF_4$ -  $PbF_2$ - $BiF_3$  является результатом взаимодействия двух других - ранее известной  $ZrF_4$ -  $PbF_2$  и впервые изученной  $ZrF_4$ -  $BiF_3$ . Поэтому наиболее стабильные к кристаллизации стекла были получены в центральной области системы. Изменение термических и оптических характеристик описываются линейными зависимостями от содержания трифторида висмута. Изменение плотности носит сложный характер. Край ИК- пропускания  $ZrF_4$ -  $PbF_2$ - $BiF_3$  стекол находится дальше в длинноволновой области спектра чем у ZBLAN, хотя и несколько ближе чем у фторидатных стекол. Сдвиг края поглощения в первую очередь достигается за счет уменьшения концентрации  $ZrF_4$ , тогда как изменение соотношения между  $PbF_2$  и  $BiF_3$  играет значительно меньшую роль.

Приведены области стеклообразования в системах  $ZrF_4$ - $BiF_3$ - $LiF$ ,  $ZrF_4$ - $BiF_3$ - $NaF$  и  $ZrF_4$ - $BiF_3$ - $KF$ . В случае добавок  $LiF$  было обнаружено стеклообразование в системе  $BiF_3$ - $LiF$ , и, таким образом, область стеклообразования в тройной системе построена на основе двух двойных. Отсутствие стеклообразования в системах  $BiF_3$ - $NaF$  и  $BiF_3$ - $KF$  можно объяснить тем, что в них наблюдается образование ряда комплексных соединений. Наибольшая устойчивость стекол к кристаллизации наблюдается в средней части области стеклообразования при концентрации фторидов щелочных металлов

10-30 мол. %. Стабилизирующий эффект изменяется в ряду фторидов щелочных металлов следующим образом:  $LiF > NaF > KF$ . Дальнейшая стабилизация стекол, по-видимому, возможна за счет добавок фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов. При нагревании стекол часто наблюдаются несколько экзоэффектов, что свидетельствует о сложном механизме кристаллизации. Край ИК- поглощения стекол  $45ZrF_4$ - $25BiF_3$ - $30MF$  (где  $M$ -  $Na$  или  $K$ ) начинается примерно от восьми мкм по сравнению с шестью для ZBLAN при толщине образца 1 мм.

С помощью ЯМР и электрохимической импедансной спектроскопии были изучены ионная проводимость и подвижность ионов фтора ряда стекол, полученных в приведенных системах. Согласно результатам анализа температурных зависимостей формы и ширины резонансных линий в спектрах ЯМР ( $^{19}F$ ,  $^7Li$ ,  $^{23}Na$ ) характер ионных движений в анионной и катионной подсистемах литий(натрий)-висмутфтороцирконатных стекол определяется размерами катиона и их поляризующими свойствами.

*Работа выполнена в рамках программы интеграционных проектов ДВО РАН с научными учреждениями СО РАН, УрО РАН. Проект «Разработка методов получения, аттестации и моделирования новых наноструктурированных материалов с нестандартным набором нелинейно-оптических, электрофизических, магнитных и сорбционных свойств».*

## СЕССИЯ VI

### ДОСТИЖЕНИЯ И ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ХИМИИ ФТОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОБЗОР)

**В.Н. Митькин**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
3, пр. Ак. Лаврентьева, Новосибирск, 630090, Россия.

**E-mail: *mit@che.nsk.su***

Систематическое изучение химии бинарных и координационных фторидов благородных металлов (БМ) в СССР было начато в 1950-70-х основателями научных школ в области химии неорганических фторидов - И.В. Тананаевым, Ю.А. Буслаевым (ИОНХ РАН), В.А. Легасовым (ИАЭ им. Курчатова), С.В. Земсковым (ИНХ СО РАН) и продолжено их последователями и учениками (в основном в России). Бинарные и комплексные фториды благородных металлов оказались уникальными объектами, в которых, как в фокусе, отразились все основные аспекты координационной и физической неорганической химии переходных металлов. Показано, что уникальные особенности реакций окислительного фторирования БМ связаны с высокими энтальпиями реакций, низкими температурами и высокими скоростями окисления, а также с высокой растворимостью фторидов БМ в неводных фторсодержащих растворителях ( $\text{BrF}_3$ , HF и др.).

Проведено обобщение массива данных, полученных исследовательскими группами в мире по химии фторидов БМ за последние 50 лет. В обзоре рассмотрены характеристические степени окисления и закономерности их реализация в проточных и замкнутых системах "благородный металл - фторокислитель". Обоснован и развит термоаналитический подход к изучению реакций БМ с фторокислителями, в т.ч. с применением реакций химического инициирования. Определены кинетические ряды реакционной способности благородных металлов в реакциях окислительного фторирования и на этой основе обобщены основные группы препаративных методов получения бинарных и комплексных фторидов БМ.

Проанализирована связь между структурными особенностями координационных фторидов БМ, соотношением координационного числа, электронного строения и зарядом центрального атома благородного металла с учетом его положения в 4d или 5d-рядах переходных металлов и выявлены основные закономерности в проявлениях физико-химических свойств фторидов БМ в газообразном и конденсированном состоянии, в т.ч. с определением роли смешанновалентных состояний.

Изучена кинетика растворения благородных металлов в системах " $\text{BrF}_3$ -NM", " $\text{BrF}_3$ - $\text{MF}_x$ -NM", " $\text{BrF}_3$ - $\text{Br}_2$ -NM" (NM – благородный металл,  $\text{MF}_x$  – F-основание или F-кислота по Льюису) и показано, что относительная скорость реакции БМ с трифторидом брома уменьшается в ряду: Os > Ru > Ir > Au > Ag > Pt > Pd > Rh. Определены ряды реакционной способности  $\text{K}[\text{BrF}_4]$  по отношению к БМ. Выявлены основные закономерности поведения координационных фторидов БМ в сольвосистемах "фторид БМ - трифторид брома", включая их растворимость, сольволиз и Red-Ox особенности растворов фторидов БМ в  $\text{BrF}_3$ . Изучены реакции гетерогенного сольволиза фторокомплексов БМ в хлорной и серной кислотах при повышенных температурах и предложены новые методы синтеза кислоторастворимых оксидов благородных металлов.

Создано новое научное направление в химии неорганических фторидов - физико-химические основы применения фторокислителей в химии, анализе и технологии благородных металлов. Обосновано аналитическое применение фторокислителей к арбитражным схемам определения БМ в природном и технологическом сырье и предложена новая методология химпробоподготовки к анализу наиболее упорный проб. Разработаны научные основы создания фторной и гибридной технологии извлечения и аффинажа благородных металлов из различных видов первичного и вторичного сырья.

# ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ, СТРОЕНИЕ И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СТЕКЛАХ В СИСТЕМАХ $ZrF_4-BiF_3-MF_n$ ( $M = Li, Na, K, Sr, Ba, Pb$ )

**В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, Е.И. Войт, С.Л. Синебрюхов,  
Е.Б. Меркулов, В.К. Гончарук**

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия.

E-mail: [kavun@ich.dvo.ru](mailto:kavun@ich.dvo.ru)

Поиск новых стекол, обладающих приемлемыми для практических целей оптическими, электрофизическими и др. свойствами является одной из актуальных задач проводимых исследований в настоящее время. В докладе обсуждаются результаты исследований методами ЯМР (включая MAS ЯМР), колебательной и импедансной спектроскопии строения, ионной подвижности и проводимости висмутфтороцирконатных стекол в системах  $ZrF_4-BiF_3-MF$  ( $M = Li, Na, K$ ) – (I) и  $ZrF_4-BiF_3-MeF_2$  ( $Me = Sr, Ba, Pb$ ) – (II) с целью поиска стекол с определенными функциональными свойствами.

Рассмотрены условия развития локальных движений (диффузии) во фторидной подрешетке в стеклах  $(70-x)ZrF_4-xBiF_3-30LiF$  ( $15 \leq x \leq 35$ ) и  $45ZrF_4-(55-x)BiF_3-xMF$  ( $M = Li, Na; 10 \leq x \leq 30$ ). Чем больше размер катиона  $M^+$  ( $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ ), тем меньше энергия активации локальных движений во фторидной подрешетке стекол в системах I, и тем большее количество ионов фтора при данной температуре участвует в этих движениях. Энергия активации локальных движений фторсодержащих группировок растет с увеличением концентрации фторидов Na, Li и уменьшается при введении в состав стекла фторида калия. При этом в катионной подрешетке (до 430 К) наблюдается только диффузия ионов лития, ионы  $Na^+$  и  $K^+$  занимают относительно жесткие позиции.

При одинаковой концентрации в стекле добавок фторидов стронция, бария или свинца степень связанности между собой различных координационных полиэдров, формирующих сетку стекла, определяет динамические свойства фторидной подсистемы. Интервал температур, в котором доминирующей формой ионных движений становится диффузия ионов фтора, зависит от природы катиона  $M^{2+}$ . С повышением температуры от 220 до 500 К во фторидной подсистеме наблюдается переход от жесткой решетки к диффузии через промежуточный этап, связанный с реализацией локальных движений различных фторсодержащих группировок циркония (висмута). Наиболее низкий интервал температур, в котором развивается этот процесс, характерен для стекла  $45ZrF_4-35BiF_3-20PbF_2$ . Это же стекло имеет наиболее высокую ионную проводимость по сравнению со стеклами  $45ZrF_4-35BiF_3-20MF_2$  ( $M = Ba, Sr$ ).

Данные ИК и КР спектроскопии указывают на то, что сетка стекол в системах I и II построена из полиэдров  $ZrF_n$ . По данным колебательной спектроскопии структура стекол  $45ZrF_4-35BiF_3-20MF_2$  и  $50ZrF_4-(50-x)BiF_3-xBaF_2$  содержит в основном полиэдры Zr с КЧ = 8, связанные мостиковыми связями. Учитывая способность циркония образовывать более прочные связи Zr-F чем Bi-F, можно полагать, что относительно высокое содержание тетрафторида циркония в стеклах (45–50 мол. %) в системах  $ZrF_4-BiF_3-MF_2$  ( $F/Zr > 6$ ) препятствует образованию собственных полиэдров висмута. Катионы  $Bi^{3+}$  в структуре изучаемых стекол, по-видимому, выступают как «модификаторы», занимая места  $Ba^{2+}$ , связываясь с фтороцирконатной цепью ионными связями. Тем не менее, при содержании  $ZrF_4$  менее 10 мол. % и  $BiF_3$  более 35 мол. % участие полиэдров  $BiF_m$  в построении сетки стекол в системах  $ZrF_4-BiF_3-MF_n$  несомненно.

Согласно данным электрофизических измерений стекла в системах  $ZrF_4-BiF_3-MeF_2$  и  $ZrF_4-BiF_3-MF$  обладают высокой ионной проводимостью ( $\sigma \geq 10^{-5} - 10^{-4}$  См/см) и, следовательно, могут быть использованы при создании функциональных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00355).*

## О ЛАБИЛЬНОСТИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В РАСТВОРАХ

Е.Г. Ильин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,  
Ленинский пр., 31, 119991, Москва, Россия.

**E-mail: egilyin@ymail.ras.ru**

Интересной особенностью смешанных фторсодержащих комплексов циркония и гафния в кристаллическом состоянии является разнообразие координационных чисел и координационных полиэдров центральных ионов в зависимости от природы лигандов, сосуществующих во внутренней сфере вместе с ионами фтора. Например, в  $\text{MF}_2[\eta^2\text{-Ph}_2\text{P(O)NP(O)Ph}_2]_2$  (M= Zr, Hf) координационное число 6 и октаэдрическая координация центрального иона [1,2], в  $\text{ZrF}_4(\text{dmsO})_2$ , имеющем димерное строение с двумя мостиковыми атомами фтора [3,4] и в мономерном катионе  $[\text{Zr}(\text{dmsO})_4\text{ClF}_2]^+$  [5] – координационное число 7 и координационный полиэдр пентагональная бипирамида, а в молекулярном соединении гафния  $\text{HfF}_4(\alpha, \alpha'\text{-dipy})_2$  [6] – координационное число центрального иона 8 и координационный полиэдр – архимедова антипризма. Что касается стереохимии смешанных фторсодержащих комплексов циркония и гафния в растворе, реакций замещения ионов фтора другими лигандами и равновесий между полиядерными комплексами этих элементов в неводных средах, эти вопросы оказались менее изученными. В представленной работе приведены результаты применения к исследованию этих вопросов метода ЯМР – спектроскопии [7].

1. Ильин Е.Г. и др.// *ДАН*, 2000, 372 (6), 773-777
2. Ильин Е.Г. и др.// *ЖНХ*, 2005, 50 (2), 250-257
3. Alcock N.W. et al.// *Acta Cryst.*, Sect. C, (Cr. Str. Comm.), 1994, 50, 226-228
4. Ильин Е.Г. и др.// *ДАН*, 1997, Т. 355 (3), 349-352.
5. Ильин Е.Г. и др.// *ДАН*, 2005, т. 400 (3), 344-348
6. Ильин Е.Г. и др.// *ДАН*, 2004, т.398 (5), 639-642
7. Ильин Е.Г. и др. «Современные проблемы общей и неорганической химии», М.2009, с. 280-290

# ФТОРОАММОНИЙНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко

Томский политехнический университет  
[www.ftortechnology.ru](http://www.ftortechnology.ru), [ftortech@mail.ru](mailto:ftortech@mail.ru),

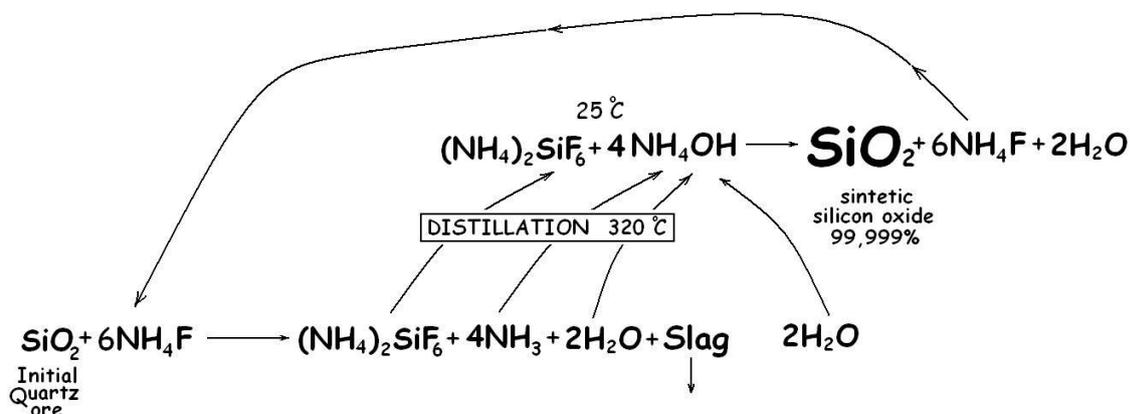
Ещё недавно фториды использовались в основном в атомной промышленности в производстве гексафторида урана, в настоящее время крупнейшей областью использования фторидных технологий является производство фторполимеров. Прогнозировать действительно широкое внедрение фторидных технологий в экономику можно только с развитием концепции замкнутого фторидного цикла, где фториды будут являться реагентом в среде которых проходит химический процесс, но расход их будет исключён. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки минерального полиметаллического сырья, которое является основой отечественной экономики.

Россия обладает крупнейшими мировыми запасами полиметаллических руд, при этом технологии их глубокой переработки являются недостаточно рентабельными. Фторидные технологии позволяют расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов из полиметаллических руд и привлечь инвестиции в этот сектор. Условием рентабельности фторидных технологий является отход от использования фтора и фтороводорода в чистом виде, на смену этим дорогостоящим и агрессивным реагентам приходят более технологичные фториды аммония.

Фториды аммония в отличие от фтора и фтороводорода являются при н.у. твёрдыми, неагрессивными веществами, свои фторирующие свойства они проявляют в температурном интервале 120-240 °С находясь в расплавленном состоянии.

Подведены результаты работы по исследованию процессов взаимодействия фторидов аммония с широким спектром минерального сырья. Разработаны и внедряются фтороаммонийные технологии переработки кварцевых, титановых, циркониевых, бериллиевых концентратов с получением высококачественной продукции.

Наиболее наглядно фтороаммонийный цикл можно привести на примере переработки кварцита. В основе фтороаммонийного цикла лежит возможность регенерации фторирующего агента. Доказано, что использование фторидов аммония позволит вовлечь в химический передел сложно вскрываемые спекшиеся силикатные породы и шлаки многих производств. Возможность полной регенерации фторидов аммония, предопределяет высокие экономические показатели технологии.



## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ОЛОВА (II)

Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН,  
Ленинский пр.31, 119991, Москва, Россия.

**E-mail: [kokunov@igic.ras.ru](mailto:kokunov@igic.ras.ru)**

Дифторид олова (II) проявляет кислотно-основные свойства и способен присоединять ион фтора или отдавать его при действии сильных кислот.  $\text{SnF}_2$  в твердом состоянии является тетрамером. Получены комплексные соединения составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}_2\text{F}_4(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cs}_3[(\text{Sn}_3\text{F}_6)_2\text{H}](\text{NO}_3)_4$ , в которых найдено образование димерных и тримерных дифторидов олова с мостиковыми атомами фтора.

Разработаны методы синтеза координационных полимерных фторсодержащих соединений олова(II) с мостиковыми ионами фтора и одно- и двухзарядных оксоанионов. Получены и определено строение сульфато-, фосфато- и осалатофторидных координационных полимерных соединений состава  $\text{M}[\text{SnFL}]$ , где L-оксоанион, M- ионы щелочных металлов,  $\text{NH}_4^+$  и различные по природе и геометрии протонированные диамины. В соединениях реализуется полимерный мотив строения неорганического аниона в форме лент и слоев. Положительно заряженные азотсодержащие ионы за счет H-связывания способствуют образованию из лент и слоев трехмерных каркасов.

# СТАБИЛИЗАЦИЯ ФТОРОКОМПЛЕКСОВ *p*- И *d*-ЭЛЕМЕНТОВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С КРАУН- И АЗАКРАУН-ЭФИРАМИ

**В.О. Гельмбольдт<sup>1</sup>, Э.В. Ганин<sup>2</sup>, М.С. Фонарь<sup>3</sup>,  
Ю.А. Симонов<sup>3</sup>, Я. Липковский<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, г. Одесса.

<sup>2</sup>Одесский государственный экологический университет.

<sup>3</sup>Институт прикладной физики АН Республики Молдова, г. Кишинев.

<sup>4</sup>Институт физической химии Польской АН, г. Варшава.

**E-mail: eksvar@ukr.net**

Как известно, краун- и азакраун-эфиры эффективно стабилизируют различные малоустойчивые соединения в составе супрамолекулярных комплексов (комплексов типа "гость-хозяин"). Указанная особенность химического поведения макроциклических лигандов была использована нами для получения кристаллических комплексов, включающих в качестве "гостей" лабильные и склонные к гидролитическим превращениям фторокомплексы *p*- и *d*-элементов 13 – 15 групп Периодической системы.

*Фторокомплексы бора(III)*. С использованием методики, основанной на взаимодействии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  с краун-эфирами в незащищенной от влаги атмосфере, были получены молекулярные комплексы  $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{L}^1)]$  (**I**),  $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (**II**),  $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}^3]$  (**III**) ( $\text{L}^1 = 15$ -краун-5;  $\text{L}^2 = 18$ -краун-6;  $\text{L}^3 =$  *цис-анти-цис*-дициклогексано-18-краун-6). Продукт реакции с *цис-син-цис*-дициклогексано-18-краун-6 ( $\text{L}^4$ ) представляет собой ионный комплекс  $[(\text{H}_3\text{O} \cdot \text{L}^4)\text{BF}_4]$  (**IV**). По данным РСА, компоненты комплексов **II**, **III** и катиона комплекса **IV** объединены системами Н-связей  $\text{OH} \cdots \text{O}$ . Протонирующиеся в кислой среде азамacroциклы образуют ионные тетрафтороборатные комплексы. Так, в [1] описан первый пример комплекса 18-азакраун-6 ( $\text{L}^5$ ) с фторсодержащим анионом состава  $[\text{L}^5\text{H}_6(\text{F})(\text{BF}_4)_5]3\text{H}_2\text{O}$  (**V**), особенностью структуры которого является включение фторид-аниона в полость макроциклического катиона ( $\text{C}_2$ -симметрия). Анионы  $\text{BF}_4^-$  и молекулы воды участвуют в Н-связях типа  $\text{NH} \cdots \text{F}$ ,  $\text{NH} \cdots \text{O}$  и  $\text{OH} \cdots \text{F}$ , формирующих 3D-супрамолекулярную архитектуру **V**.

*Фторокомплексы кремния(IV), германия(IV), олова(IV)*. Продуктами взаимодействия фторокислот  $\text{H}_2\text{MF}_6$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) с  $\text{L}^2$  являются изоструктурные молекулярные комплексы  $[(\text{транс-}\text{MF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{L}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (**VI** – **VIII**), в структурах которых внешнесферные молекулы воды являются мостиками между *транс*- $\text{MF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{L}^2$ . Изомер  $\text{L}^4$  реагирует с  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с образованием ионного комплекса  $[(\text{L}^4 \cdot \text{H}_3\text{O})\text{SiF}_5]$  (**IX**), катион которого, как и в случае **IV**, формируется на основе трех прочных Н-связей  $\text{OH} \cdots \text{O}$ . Взаимодействие кремнефтороводородной кислоты с моноаза-18-краун-6 ( $\text{L}^6$ ), 1,10-диаза-18-краун-6 ( $\text{L}^7$ ) и моноаза-12-краун-4 ( $\text{L}^8$ ) приводит к комплексам  $[(\text{L}^6\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**X**),  $[(\text{L}^7\text{H}_2)(\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})_2]$  (**XI**),  $[(\text{L}^8\text{H}_2)(\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  (**XII**) [2] – первым структурно подтвержденным примерам стабилизации лабильного аниона  $[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$  в составе супрамолекулярных соединений с протонированными формами азакраун-эфиров. При растворении комплекса **XII** в ацетонитриле анион  $[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$  подвергается диспропорционированию с образованием  $\text{SiF}_6^{2-}$  и *цис*-, *транс*- $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , фиксируемых по спектрам ЯМР<sup>19</sup>F.

*Фторокомплексы циркония(IV), гафния(IV), ниобия(V), тантала(V)*. Взаимодействие в системах  $\text{MO}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O} - \text{L}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; \text{L} = \text{L}^2, \text{L}^7, \text{L}^8$ ) приводит к образованию комплексов, в составе которых стабилизируются димерные анионы  $[\text{M}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ; продуктами реакций в системах  $\text{M}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O} - \text{L}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{L} =$  моноаза-15-краун-5,  $\text{L}^9$ ;  $\text{L}^6$ ) являются комплексы  $(\text{L}^9\text{H})[\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]$  (**XIII**) и  $[(\text{L}^6\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{L}^6 \cdot \text{H}_2\text{O})][\text{H}_2\text{ONb}_2\text{F}_9\text{O}]$  (**XIV**) с димерными оксоанионами.

В докладе обсуждаются вопросы селективности комплексообразования в системах "комплексная фторокислота – краун(азакраун)эфир", особенности структурной организации супрамолекулярных комплексов и стереохимии "гостевых" компонент, некоторые свойства комплексов.

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА С ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ГИДРОФТОРИДОВ

М.Б. Серегин, А.Ю. Кузнецов

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,  
115409, Москва, Каширское шоссе, 33.

E-mail: A\_Quznetsov@vniht.ru

Как известно, классические исследования по синтезу гидрофторидов щелочных металлов выполнялись в системе MF-HF-H<sub>2</sub>O и при изучении диаграмм плавкости MF-HF (M - Li, Na, K, Rb, Cs).

В докладе приведены результаты исследований взаимодействия газообразного HF с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов в широком интервале температур и давлений HF. Синтезированы следующие гидрофториды лития и натрия: LiF·HF, NaF·nHF (n = 1, 2, 3, 4), состав фторидов был подтвержден химическим и термогравиметрическим анализом.

Гидрофторид лития образуется при давлении HF 300-760 мм рт.ст. в интервале температур 25 – 100°C. Температура его разложения равна 145°C.

Образование гидрофторидов натрия NaF·HF, NaF·2HF, NaF·3HF и NaF·4HF при давлении HF 760мм рт.ст. наблюдается при температурах 70-200, ≤60, ≤50 и ≤40°C соответственно. С уменьшением давления HF образование гидрофторидов натрия наблюдается при более низких температурах и для гидрофторида состава NaF·2HF при давлениях 492, 252, 190, 144 и 99 мм рт.ст. происходит при температурах ≤56, ≤50, ≤40, ≤35 и ≤30°C. Температура разложения гидрофторидов натрия равна: NaF·HF - 260°C, NaF·2HF - 60°C NaF·3HF и NaF·4HF - 25°C. Разложение полигидрофторидов натрия сопровождается их плавлением.

При температуре 25°C и давлении HF 760мм рт. ст. синтезированы гидрофториды щелочноземельных металлов, состав и свойства которых приведены в таблице 1. состав фторидов был подтвержден химическим и термогравиметрическим анализом.

Таблица 1. Физико-химические свойства гидрофторидов щелочноземельных металлов.

Состав соли	MgF <sub>2</sub> ·0,3HF	CaF <sub>2</sub> ·2HF	SrF <sub>2</sub> ·HF	SrF <sub>2</sub> ·3HF	BaF <sub>2</sub> ·HF	BaF <sub>2</sub> ·1,5HF	BaF <sub>2</sub> ·2HF	BaF <sub>2</sub> ·6HF
<i>t</i> <sub>разл.</sub> , °C	60	90	156	60	195	92	63	55
$\Delta H_{разл.}$ , кДж/моль			15,9		41,4	57,3	62,3	

Статическим методом определена упругость пара HF над кислыми солями состава SrF<sub>2</sub>·HF, BaF<sub>2</sub>·HF, BaF<sub>2</sub>·1,5HF и BaF<sub>2</sub>·2HF. Разложение указанных гидрофторидов не сопровождается их расплавлением.

По термической устойчивости синтезированные гидрофториды щелочных и щелочноземельных металлов образуют следующий ряд:



**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
АНИОНПРОВОДЯЩИХ ФАЗ: ФЛЮОРИТОПОДОБНОЙ ФАЗЫ  
 $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  ( $x=0,50-0,77$ ) И ОКСОФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ  
НА ОСНОВЕ  $\text{TeO}_2$**

**В.А. Притужалов, А.А. Виноградов, Е.В. Хомякова,  
Е.И. Ардашникова, В.А. Долгих**

Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия.

**E-mail: *khomaviet@gmail.com***

Выявление взаимосвязи транспортных характеристик с составом, структурой и термическими свойствами фторсодержащих фаз крайне важно для поиска новых суперионных проводников с анионной проводимостью.

Исследуемые образцы твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  ( $x=0,50-0,77$ ) были получены методом твердофазного синтеза из  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  при 873К с последующим закаливанием. Отжиг (3 ч) проводили в Pt-тиглях, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы. Стекла на основе  $\text{TeO}_2$ , близкие по составу к фазе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$ , получали плавлением исходных смесей при 900°C в течение 10 минут в платиновых тиглях с последующим выливанием расплава на медную пластину. Методы исследования: дифференциальный термический анализ, изотермический отжиг и рентгенофазовый анализ, спектроскопия комплексного импеданса.

Для синтезированных образцов были получены температурные зависимости проводимости в интервале температур 293-673 К. В пределах твердого раствора проводимость увеличивается с возрастанием анионного избытка  $\delta$ , то есть, в основном, зависит от содержания в них фторидных ионов.

Результаты проведенных исследований указывают на наличие полиморфного перехода в твердом растворе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  при температурах 803-823К. На изотермическом сечении (873 К) фазовой диаграммы системы  $\text{BiF}_3$ - $\text{BiOF}$ - $\text{TeO}_2$  существуют области кристаллических фаз, соответствующие низкотемпературной и высокотемпературной модификаций твердого раствора и двухфазная область между ними. На кривой нагревания высокотемпературной модификации, полученной при закаливании образцов, наблюдается экзотермический эффект (~693К) перехода в низкотемпературную модификацию и при более высокой температуре - эндотермический фазовый переход в высокотемпературную модификацию. Обнаружение легкоплавкой области фазы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  ( $T_{\text{пл}}$  ниже 873К) позволяет предположить наличие минимума температуры плавления у твердого раствора.

При кратковременных отжигах (0.5-3 ч.) на 10-20 градусов выше температуры стеклования  $T_g$  (327-342К) оксофторидных стекол первой кристаллизуется фаза  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  ( $x=0.50-0.77$ ), длительные отжики при более высоких температурах, например, 633К (6 ч), приводят к образованию смеси фаз. Заметные значения ионной проводимости наблюдали только на стеклокерамических образцах, подвергнутых длительным низкотемпературным отжигам, в которых, вероятно, есть непосредственный контакт кристаллитов фторпроводящей фазы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  в матрице стекла. Энергия активации проводимости стеклокерамики составила 0.73 эВ, что немного выше значений, полученных для кристаллической фазы: 0.40-0.50 эВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №07-03-00985а).*

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{YbF}_3\text{-CaF}_2$ и $\text{NdF}_3\text{-CaF}_2$

А.А. Фёдорова<sup>1</sup>, С.Ю. Архипенко<sup>1</sup>, И.В. Морозов<sup>1</sup>, П.П. Фёдоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия.

<sup>2</sup>Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, д. 38, 119991, Москва, Россия.

E-mail: [fedorova@inorg.chem.msu.ru](mailto:fedorova@inorg.chem.msu.ru)

В настоящее время большой интерес вызывает поиск новых методов синтеза нанодисперсных фторидов щелочноземельных элементов, легированных фторидами редкоземельных элементов, в связи с тем, что они могут быть использованы для получения лазерных материалов.

В данной работе проводился синтез твёрдых растворов фторидов иттербия и неодима во фториде кальция. Твёрдые растворы получали разложением смесей трифторацетатов соответствующих металлов. Трифторацетаты получали взаимодействием иттербия, оксида неодима и карбоната кальция с трифторуксусной кислотой. Гидратный состав трифторацетатов установлен методом комплексонометрического титрования. Процесс разложения трифторацетатов исследован методом термического анализа.

В приготовленные смеси трифторацетатов также вносили бета-циклодекстрин в качестве структурообразующего агента для увеличения поверхности получаемых веществ. Были получены твёрдые растворы, содержащие 0.3, 1 и 5 мол. % Yb и 0.5, 1 и 5 мол. % Nd. Состав полученных образцов установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием градуировочного графика. На рентгенограммах всех образцов наблюдается смещение линий, свидетельствующее об образовании твёрдых растворов.

По данным электронной микроскопии полученных образцов размер самых крупных частиц не превышает нескольких десятков микрометров, что удовлетворяет условиям использования данных порошков для приготовления оптической фторидной нанокерамики. Кроме того, согласно результатам рентгеноспектрального анализа (таблица 1), наблюдается равномерное распределение РЗЭ по поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01166-а).

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов  $\text{YbF}_3\text{-CaF}_2$  и  $\text{NdF}_3\text{-CaF}_2$ .

Элемент	Yb			Nd		
	0.3	1	5	0.5	1	5
Теоретическое содержание, мол. %	0.3	1	5	0.5	1	5
Среднее содержание, мол. %	1.0	1.3	6.2	0.5	1.2	5.2
Стандартное отклонение	0.62	0.05	0.18	0.06	0.04	0.05

**КОМПЛЕКСНЫЙ АНИОН  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$   
В ПЕНТАФТОРООКСОНИОБАТАХ (V) СОСТАВА  
 $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5]$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Sb}_2\text{F}_8][\text{NbOF}_5]$   
и  $\text{Mn}[\text{NbOF}_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

**А.В. Герасименко, И.А. Ткаченко, Р.Л. Давидович,  
Т.Ф. Антохина, Е.Б. Меркулов**

Институт химии ДВО РАН, пр.-т.100-лет Владивостоку, 159, Владивосток, Россия.

**E-mail: [gerasimenko@ich.dvo.ru](mailto:gerasimenko@ich.dvo.ru)**

Интерес к соединениям переходных металлов с искаженным координационным полиэдром, обусловлен их исключительной важностью при конструировании материалов со структурно зависимыми свойствами. К числу таких металлов относится Nb(V), для которого характерно смещение ниобия из центра октаэдра в анионе  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  в направлении атома кислорода вдоль связи Nb=O. Настоящее сообщение посвящено исследованию строения соединений  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5]$  (I),  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)_2[\text{NbOF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II),  $\text{K}_4[\text{Sb}_2\text{F}_8][\text{NbOF}_5]$  (III) и  $\text{Mn}[\text{NbOF}_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (IV) и разупорядочения в них комплексного аниона  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ .

Для всех структур положение атомов ниобия определяется в центрах симметрии как прямыми методами, так по функции межатомных векторов. Поэтому первоначально структуры были решены, когда атомы ниобия расположены в центрах симметрии, а атомы F1 и O1 занимают одну и ту же позицию. На этом этапе длины связей Nb—F1/O1 имели значения  $1.91 \div 1.93 \text{ \AA}$ , приблизительно равные средним значениям аксиальных длин связей Nb=O и Nb—F в упорядоченных структурах, а атомы ниобия имеют значительные тепловые смещения вдоль связей Nb—F1/O1. На основе анализа тепловых колебаний атомов и разностных синтезов электронной плотности, установлено, что атомы ниобия смещены из центров симметрии в сторону атомов кислорода вдоль связей Nb—F1/O1. Дальнейшее уточнение структур привело к удовлетворительным анизотропным тепловым колебаниям атомов ниобия и геометрическим характеристикам анионов  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  сравнимыми с геометрическими характеристиками таких анионов в упорядоченных структурах: длины связей Nb=O от 1.75 до 1.81  $\text{ \AA}$ ; Nb—F<sub>акс</sub> от 2.03 до 2.09  $\text{ \AA}$ ; Nb—F<sub>экс</sub> от 1.92 до 1.97  $\text{ \AA}$ .

Кристаллы I и II построены из изолированных октаэдрических комплексных анионов  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ , катионов  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2)^+$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2)^+$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , объединенных водородными связями O—H $\cdots$ F и O—H $\cdots$ F. Соединение III образовано из чередующихся катионных слоев калия и анионных слоев состава  $[\text{Sb}_2\text{F}_8\text{NbOF}_5]^{4-}$ . Слои образованы из объединенных по ребрам и вершинам NbOF<sub>5</sub>-октаэдров и centrosymmetric димерных комплексов  $[\text{Sb}_2\text{F}_8]^{2-}$ . Ближайшее окружение атома сурьмы сформировано четырьмя атомами фтора с длинами связей Sb—F от 1.94 до 2.07  $\text{ \AA}$ . Во вторую координационную сферу сурьмы входят три атома фтора на расстояниях 2.74, 3.03 и 3.09  $\text{ \AA}$ .

Структура IV образована из октаэдрических комплексов  $[\text{NbF}_4(\text{O}/\text{F})_{2/2}]^{0.5-}$  и  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}/\text{F})_{2/2}]^{0.5+}$ , объединенных мостиковыми атомами F1/O1 в бесконечные цепочки. Изолированные ниобий-марганцевые цепочки связаны друг с другом водородными связями O—H $\cdots$ F.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08–03–00355).*

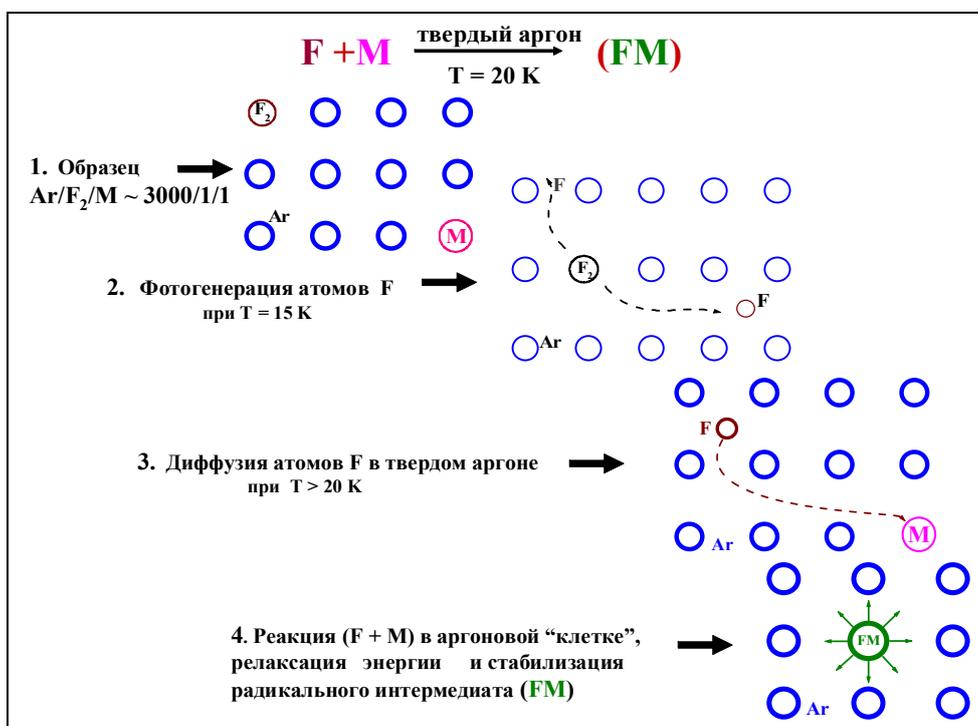
## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АТОМОВ ФТОРА В КРИОГЕННЫХ МАТРИЦАХ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

**Е.Я. Мисочко, А.В. Акимов**

Институт проблем химической физики РАН,  
142432 г. Черноголовка, Московская обл., Россия.

**E-mail: [misochko@icp.ac.ru](mailto:misochko@icp.ac.ru)**

В середине 90-х годов прошлого века было установлено, что атомы фтора, образующиеся при фотолизе молекул  $F_2$  в твердом аргоне, способны мигрировать от места фотодиссоциации на значительные расстояния. Это обеспечивает высокий ( $\sim 1$ ) квантовый выход химически активных частиц (атомов фтора) и позволяет им реагировать с удаленными примесными молекулами ( $M$ ), введенными в матрицу аргона в качестве второго реагента. Благодаря сверхнизким температурам ( $T < 30$  К) продукты таких реакций стабилизируются в инертной матрице, что создает уникальные условия для спектроскопической регистрации (методами ИК- и ЭПР-спектроскопии) и изучения радикальных продуктов первичных атом-молекулярных химических реакций.



Используя высокую трансляционную подвижность атомов фтора в твердом аргоне изучены методами ИК- и ЭПР-спектроскопии и квантовой химии радикальные продукты различных атом-молекулярных химических реакций атомов фтора:

1. Радикал-молекулярные комплексы ( $F + CH_4 \rightarrow HF - \dot{C}H_3$ ,  $F + NH_3 \rightarrow HF - \dot{N}H_2$ ).
2. Радикальные частицы с атомом благородного газа ( $F + Xe \rightarrow \dot{X}eF$ ;  $F + XeF_2 \rightarrow \dot{X}eF_3$ ).
3. Парамагнитные производные фуллеренов ( $F + C_{60} \rightarrow \dot{C}_{60}F$  и  $F + C_{70} \rightarrow \dot{C}_{70}F$ ).

Молекулярное строение и электронная структура интермедиатов получены в квантово-химических расчетах путем сопоставления расчетных и экспериментально измеренных спектроскопических параметров – колебательных ИК-спектров и констант сверхтонких взаимодействий на магнитных ядрах.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00768).*

## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Л.П. Демьянова, О.Б. Громов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск.

ОАО «Ведущий НИИ химической технологии», Москва.

**E-mail:** [larisa-demyanova@ascnet.ru](mailto:larisa-demyanova@ascnet.ru), [info@vniht.ru](mailto:info@vniht.ru), [ollgromov@mail.ru](mailto:ollgromov@mail.ru)

Кварцевый песок (Чалганское месторождение Приамурья) перерабатывали в аморфный кремнезём посредством фторирования бифторидом аммония до  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Затем осаждали  $\text{SiO}_2$  из раствора фторосиликата гидроксидом аммония [1].

При определении оптимальных параметров процесса фторирования  $\text{SiO}_2$  бифторидом аммония были проведены кинетические исследования степени его превращения в  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Начальные вещества взяты в соотношении 1:2.8 [2].

Процесс фторирования протекает в две основные стадии: спекание при температуре до  $200^\circ\text{C}$  и сублимация  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  при температуре до  $450^\circ\text{C}$ . Степень конверсии кварца увеличивается с 88 до 96% при повышении температуры с  $150^\circ\text{C}$  до  $170^\circ\text{C}$ . Весь исходный кварцевый песок исчерпывается через 3 ч при  $200^\circ\text{C}$ . Твёрдый продукт после спекания представляет собой порошкообразное вещество белого цвета и состоит комплексной соли -  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , что подтверждается рентгенофазовым анализом. Содержание фтора по данным химического анализа составляет 56.33 мас. %.

Процесс сублимации изучен по параметру уменьшения массы исходного образца, который был получен при спекании кварцевого песка и бифторида аммония. Процесс сублимации интенсифицируется при повышении температуры [3]. Оптимальная температура процесса  $400^\circ\text{C}$ . Степень сублимации продукта достигает значения свыше 98 % за 35-40 мин.

Структура десублимата представляет собой тонкие наноразмерные микропластины толщиной от 200 нм, которые, слипаясь между собой, образуют наряду с волокнистыми структурами, вершинные пирамидальные и дендритовидные формы.

Энергии активации и константы скорости процессов спекания и сублимации рассчитаны по уравнениям Ерофеева и методу Эммануэля-Кнорре. Средние значения приведены в таблице.

Таблица. Константа скорости и энергия активации фторирования кварцевых песков.

Процесс	Температура, $^\circ\text{C}$	$k_c, \text{мин}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	100	3,56	12,6
	150	5,39	
	200	6,41	
СУБЛИМАЦИЯ	300	65,93	8,0
	350	95,71	
	450	179,80	

Десублимат является практически чистым соединением  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Содержание примесей Al, Fe, Mn, Mg, Cu не превышает  $10^{-3} - 10^{-5}$  % мас., по данным спектрального анализа.

1. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. - М.: Изд. МХТИ им. Менделеева. 1990. 162 с.
2. Римкевич В.С. и др. Патент РФ № 2286947. 2006.
3. Мельниченко Е.И. и др Термические свойства  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . ЖНХ. Т. 40. № 12. 2004. С. 1943-1947.

## СОЗДАНИЕ ОПЫТНЫХ СТЕНДОВ В ОАО «ВНИИХТ» ПО ПОЛУЧЕНИЮ ОСЧ-ФТОРИДОВ И НА ИХ ОСНОВЕ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ И ВОЛОКОН

**В.Д. Федоров, О.А. Аржаткина, Л.А. Аржаткина,  
О.В. Акимова, П.Б. Басков, В.В. Сахаров**

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,  
Каширское ш., д. 33, 115409 Москва, Россия.

**E-mail: *rm5@rambler.ru***

В ОАО «ВНИИХТ» имеются стендовые установки по получению фторидов циркония, гафния, кремния, бария, кальция, стронция, лантана, иттрия, алюминия и натрия. Содержание примесей в полученных фторидах колеблется от 0.1 до 10 ppm, в том числе кислорода, хлора, никеля, железа, молибдена, титана, меди, марганца и др.

Для получения ОСЧ- фторидов циркония и гафния используются экстракционные и ректификационные технологии, фторирование и сублимационные методы, методы избирательного восстановления примесей в расплавах солей.

Фторид кремния получается с использованием процесса сорбции-адсорбции тетрафторида кремния на фториде натрия. Испытания  $ZrF_4$  японской фирмой Шнова Денко подтвердили соответствие продукта мировому уровню.

Для получения ОСЧ фторидов кальция, магния, свинца и бария применяются методы очистки от оксидов методом плавления в присутствии Mg, Pb и др и зонная плавка.

Синтезированные особочистые фториды использованы в ОАО «ВНИИХТ» для получения оптических стекол с высоким пропусканием в УФ, видимой и ИК области спектра.

Исследована оптическая микронеоднородность фторцирконатных, фторгафнатных и фторалюминатных стекол, полученных при разных режимах отверждения расплава. Типичное содержание кристаллов размером  $0.05 \pm 0.1$  мкм составляет  $10^5 - 10^6$  см<sup>-3</sup>. Определена температурная зависимость скорости зародышеобразования и линейной скорости роста кристаллов (кривые Таммана), на основе которых обеспечивается выбор температурно-временных режимов синтеза стекла, минимизирующих образование и рост кристаллов.

Изучено наноструктурирование стекол при формовании стеклоизделий тремя методами - литья, принудительного холодного формования при высоких давлениях (ПХФД) и формования на «движущемся пьедестале». Методами оптической спектроскопии и лазерной ультрамикроскопии исследовано наноструктурирование фторидных стекол. Установлено, что фторидные стекла обладают двухуровневой наноструктурой: на нижней границе неоднородности имеют размеры 1 - 10 нм, а на верхней 0.01-0.1 мкм.

Однородность на наноуровне при формовании фторидных стекол методом ПХФД выше, чем стекол, полученных методами литья и «движущегося пьедестала». Низкотемпературное формование методом ПХФД проводится при высоких давлениях и при температурах ниже опасных Таммановских температурных зон зарождения и роста кристаллов. Особые области применения фторидных стекол связано с созданием радиационно-чувствительных материалов.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ

Б.О. Дуйсебаев, М.П. Копбаева, А.С. Мукушева,  
Е.Н. Панова, К.Д. Полиновский, А.С. Сарсенбаева

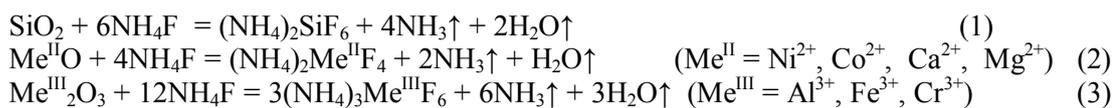
Институт высоких технологий, ул. Мауленова, 71, 050012, Алматы, Казахстан.

E-mail: *mkopbayeva@mail.ru*

Как известно, окисленные никелевые руды, в отличие от сульфидных, трудно поддаются обогащению традиционными способами, поэтому извлечение из них никеля сопряжено с переработкой большого количества пустой породы, состоящей, преимущественно из гидратированных оксидов железа, алюмосиликатов, кварца и талька. Переработка таких руд пирометаллургическими способами является затратной с точки зрения расхода энергии, а ныне существующие схемы гидрометаллургической переработки сложны технологически.

В 2007 году ИВТ были разработана технология комплексной переработки окисленной никелевой руды Кемпирсайского месторождения с использованием фторида аммония в качестве фторирующего реагента по следующей схеме:

1. Фторирование руды с образованием гексафторосиликата и фторометаллатов аммония:



2. Сублимация гексафторосиликата аммония и его гидролитическое разложение аммиаком с образованием «белой сажи» и фторида аммония, который упаривается и возвращается в технологический цикл:



Одновременно с сублимацией гексафторосиликата аммония происходит разложение фторометаллатных комплексов с выделением в газовую фазу фторида аммония, который возвращается в технологический цикл:

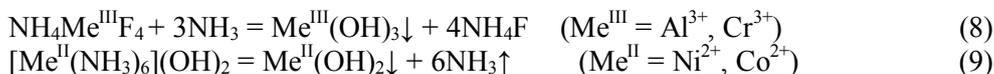


3. Пирогидролиз фторида железа (III) перегретым (250<sup>0</sup>) водяным паром:



Пары аммиака и фтороводорода абсорбируются аммиачной водой с образованием фторида аммония, который упаривается и возвращается в технологический цикл.

4. Выщелачивание остатка от пирогидролиза водой, причем в раствор переходят фториды никеля и кобальта (II) и фтороалюминаты алюминия и хрома, а в нерастворимом остатке остаются оксид железа (III) и фториды кальция и магния. Затем из раствора аммиаком осаждаются гидроксиды алюминия и хрома, а никель и кобальт переводятся в аммиачные комплексы, которые разлагаются упариванием. Кек гидроксидов никеля и кобальта поступает в никель-кобальтовое производство, аммиак возвращается на осаждение гидроксидов алюминия и хрома, а раствор фторида аммония упаривается и возвращается в технологический цикл:



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ ПРИМЕСИ MgO ВО ФТОРИДЕ МАГНИЯ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ CeF<sub>3</sub>-EuF<sub>3</sub>

В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, А.А. Быков<sup>1</sup>

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога, 86, 65080, Одесса, Украина.

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
Химический факультет, ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина.

E-mail: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net), [bykova1@gmail.com](mailto:bykova1@gmail.com)

Фторид магния является основным материалом для нанесения слоев с низким показателем преломления для интерференционной оптики УФ, видимого и ИК диапазонов спектра. Основным недостатком выпускаемого промышленностью материала является недостаточно высокая механическая прочность и довольно высокий коэффициент рассеяния наносимых покрытий, что обусловлено, в первую очередь кислородсодержащими примесями (MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>). Ранее [1] предложено использовать EuF<sub>3</sub> для определения содержания MgO в MgF<sub>2</sub>, а также дофторирования нежелательных примесей. При исследовании системы CeF<sub>3</sub>-EuF<sub>3</sub> установлен факт сильного фторирующего действия композитов на ее основе [2], что позволило получить покрытия с исключительно высокими оптическими и эксплуатационными свойствами.

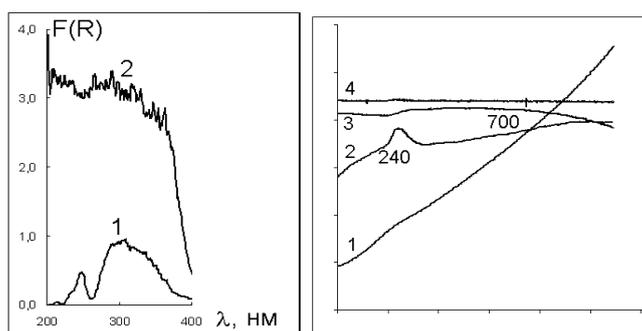


Рисунок 1. Спектр диффузного отражения в УФ области образцов системы MgO-CeF<sub>3</sub>-EuF<sub>3</sub>: 1 — механическая смесь, 2 — после обработки при 1000°C (He)

Рисунок 2. ДТА и ТГА образца системы MgO-CeF<sub>3</sub>-EuF<sub>3</sub> после обработки при 1000°C (He): 1 — кривая Т; 2 — кривая ДТ; 3 — кривая ГА; 4 — кривая ДГА

В настоящей работе исследована возможность использования указанных композитов для устранения (связывания) MgO, как основной примеси к материалу. Проведенный термодинамический анализ позволил установить, что взаимодействие должно происходить по схеме:  $\text{EuF}_3 + \text{CeF}_3 + 2\text{MgO} \rightarrow \text{EuF}_2 + \text{CeO}_2 + 2\text{MgF}_2$ . Подтверждением указанной схемы взаимодействия являются спектры диффузного отражения прокаленных образцов в УФ диапазоне (рис. 1), а именно, возникновения широкой полосы, свойственной соединениям Eu (II), Ce (IV). Кроме того, на кривых ДТА и ТГА (рис. 2) в области около 240°C проявляются характерные экзоэффект и прирост массы, обусловленные окислением EuF<sub>2</sub> в процессе съемок термограмм на открытом воздухе [3]. Потеря массы при температурах выше 700°C, возможно, обусловлена процессами возгонки и / или гидролиза одного из побочных продуктов реакции (CeF<sub>4</sub>). Данные РФА подтверждают наличие MgF<sub>2</sub> и отсутствие фазы MgO в продуктах реакции.

1. Zinchenko V.F. et al. Phys. Chem. Solid State. 2004, 5 (3), 525-532.
2. Тимухин Е.В. и др. Журн. неорган. химии. 2007, 52 (6), 999-1004.
3. Зинченко В.Ф. и др. Журн. неорган. химии. 2005, 50 (5), 748-753.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИДА ЛИТИЯ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ДЕТЕКТОРОВ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКОЙ СЫРЬЯ

**А.А. Козлов, В.Д. Богдан-Курило, А.А. Лугинина**

ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат»,  
ОАО «АЭХК», 665804, Ангарск, Россия.

**E-mail: *sktb@aecc.ru***

Применение фторида лития для изготовления термолюминесцентных монокристаллических детекторов предъявляет особые требования к его чистоте. Содержание примесей 3d-переходных металлов и кислорода не должно превышать 2 ppm. Поскольку отечественная промышленность не выпускает особо чистых солей лития, возникает необходимость дополнительной очистки самого фторида лития или исходного сырья. Одним из направлений решения проблемы производства особо чистого фторида лития является разработка нового технологического процесса, основанного на очистке растворимых солей лития.

В работе исследованы различные варианты очистки раствора нитрата лития методом соосаждения примесей на неорганических коллекторах. Установлено, что основными факторами, определяющими эффективность очистки, являются: pH среды, количество вводимого коллектора, продолжительность контактирования коллектора и раствора. Осадок сорбента отделяли на нутч-филтре, затем раствор подавали на микрофльтрацию. Эффективность очистки от примесей 3d-элементов оценивали по данным количественного спектрального анализа на содержание микропримесей. По результатам анализа рассчитывали коэффициент очистки, который для различных примесей варьирует в интервале:  $K_{оч.} = 37 \div 200$ .

Исследовано влияние на процесс осаждения фторида лития концентрации растворов нитрата лития и фтористоводородной кислоты, температуры, порядка и скорости подачи реагентов. Разработана технологическая схема процесса получения продукта особой чистоты, которая включает в себя процесс очистки исходного сырья, синтеза фторида и гидрофторида лития, процессы его сушки, прокали и плавления. С целью полного использования фтористого водорода процесс синтеза гидрофторида лития проводится в две стадии. На первой стадии осаждается фторид лития путем дозировки обратного раствора фтористоводородной кислоты (филтрат) в раствор нитрата лития. Установлены условия, обеспечивающие полный перевод нитрата лития во фторид и гидрофторид при минимальном избытке фтористоводородной кислоты. Возврат маточных растворов в технологический цикл не оказывает существенного влияния на качество продукта. Полнота образования гидрофторида лития подтверждена химическим и рентгенофазовым анализами.

В полученном плавленом фториде лития содержание примесей 3d-элементов и кислорода не превышает 2 ppm, алюминия, магния – 10 ppm. Выращенные монокристаллы характеризуются высокой прозрачностью в широком диапазоне спектра от ультрафиолетового до инфракрасного. Коэффициент пропускания монокристаллов фторида лития толщиной 5 мм при длине волны 220 нм составил 87%, при длине волны 4 мкм – 95%. Детекторы, изготовленные из синтезированного фторида лития, обладают уникальными техническими характеристиками, высокой чувствительностью и стабильностью.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ

Л.П. Демьянова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН,  
пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия

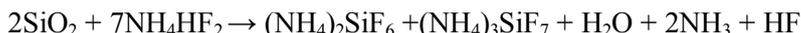
**E-mail:** *larisa-demyanova@ascnet.ru*

Кварцевый песок (Чалганское месторождение Приамурья) перерабатывали в аморфный кремнезём посредством фторирования бифторидом аммония до  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [1]. Полученный продукт сублимировали при температуре 300-450°C [2]. В результате проведённых исследований по термодинамическим расчётам реакций фторирования кварцсодержащего сырья и данными рентгенофазового анализа установлено, что оптимальное отношение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  составляет 1:2,8 [3]. Механизм взаимодействия кварцевого песка исследован в интервале от 25 до 450 °C с помощью термогравиметрического анализа исходной смеси компонентов. Фторированию подвергали исходный кварц (образец 1) и измельчённый до 200 меш (образец 2). Обнаружено, что фторирование образца 2 происходит при более низкой температуре, что обусловлено его более высокой поверхностью вследствие измельчения. Смещение наблюдается на 50 градусов в сторону более низких температур. На ДТГ-кривой фиксируются эндоэффекты в точках 76.9; 130.4, 204.0 и 292.4°C для измельчённого образца 2. Эффект при 292.4°C наиболее интенсивный вследствие одновременного протекания процесса сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

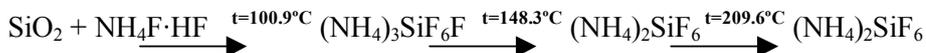
Фторирование кварца по реакции:



может происходить при стандартных условиях. Однако в соответствии с ДТГ-графиком реакция фактически начинается только при 40°C. В интервале 40-90°C наблюдается удаление влаги с максимумом 76.9°C. Потери массы шихты составляет 13,9%. Далее выделяется аммиак с потерей массы шихты до 4%. Образование  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  начинается при 148,3°C по реакции:



Конечная степень конверсии  $\text{SiO}_2$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  составляет 77,0%, что соответствует теоретическому выходу продукта. Начало сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  наблюдается при 209.6°C. Таким образом, взаимодействие кварцевого песка с размером зерна, равным не более 0,0074 мм (200 меш) с бифторидом аммония протекает в два этапа



Примесные соединения Al, Fe, Na, K при сублимации в восстановительных условиях образуют простые фториды [4], которые остаются в нелетучем остатке массой 3,6%.

1. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. - М.: Изд. МХТИ им. Менделеева. 1990.
2. Мельниченко Е.И. и др. Термические свойства  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . ЖХХ. Т. 40. № 12. 2004. С. 1943-1947.
3. Римкевич В.С., Маловитский Ю.Н., Демьянова Л.П. и др. Пат. № 2286947 РФ, 2006.
4. Римкевич В.С. и др. Физико-химические исследования процессов фторидной переработки алюминиевых руд / Международная НПК «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». - М. 2009. С. 103.

## РАЗДЕЛЕНИЕ АММОНИЙНОФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Н.М. Лапташ, В.К. Гончарук, И.Г. Масленникова**

Институт химии ДВО РАН,  
пр-т 100-лет Владивостоку, 159, 690022, Владивосток, Россия.

**E-mail: gon@ich.dvo.ru**

Основной проблемой производства пигментного диоксида титана является очистка его от примесей железа. Пирометаллургический фторидный метод [1] не обеспечивает достаточную чистоту титанового пигмента по ряду причин: загрязнение оксидом железа вследствие пылеуноса, красящими примесями летучих соединений ванадия, ниобия, марганца и продуктами частичного восстановления  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  в парах аммиака. Разделение титана и железа можно осуществить гидromеталлургическим способом. Различие в растворимости фторокомплексов титана и железа (250 и 50 г/л соответственно) предопределяет разделение этих соединений в водных растворах.

Исследования проводили на ильменитовом концентрате, который смешивали с  $NH_4HF_2$  в массовом отношении 1:2.4 и нагревали при 180-200°C в течение 1.5-2.0 часов. Вскрытие концентрата соответствовало 98%. Горячий спек выщелачивали водой при соотношении Т:Ж=1: (2-4). Суспензию декантировали от остатка (1), содержащего основную массу фторокомплекса железа и непрореагировавшего ильменита. Прозрачный раствор после отстаивания содержал основную массу титана, кремния и остаточное количество (II) железа, которое удаляли введением в раствор  $NH_4OH$  до pH=7.5-8.0. Кристаллизованный из упаренного раствора  $(NH_4)_2TiF_6$  содержал не более  $1,3 \cdot 10^{-2}$  масс.% железа. Диоксид титана получали пирогидроллизом кристаллического  $(NH_4)_2TiF_6$  при 400°C в течение 1.5-2.0 часов.

Осадок (II) содержал не более 0.35 масс.% Ca и Mg. При его пирогидроллизе (400°C, 1.0-1.5 часа) получали мелкодисперсный (менее 1 мкм)  $\alpha-Fe_2O_3$ , который можно использовать в качестве пигмента.

Остаток (1) дополнительно спекали с  $NH_4HF_2$  и выщелачивали водой. Выделенный промежуточный железосодержащий продукт содержит малое количество примесей и может использоваться для получения пигмента  $\alpha-Fe_2O_3$ .

Распределение элементов ильменитового концентрата по фракциям (масс.%)\*

Фракция /продукт	Ti	Fe	Si	Al	Ca	Mg	Mn	V	Cr
Остаток (1) после выщелачивания	2.0- (6.0)	82.5- (95.5)	0.2- (6.6)	91.4- (97.7)	92.3- (97.97)	90.1- (97.9)	91.0- (93.2)	67.4- (93.0)	46.3- (57.9)
Раствор после выщелачивания	96.0- (92.0)	15.5- (2.5)	97.8- (91.4)	6.60- (0.30)	5.70- (0.03)	7.0- (0.10)	7.0- (4.80)	30.6- (5.0)	51.7- (40.1)
I порция кристаллов $(NH_4)_2TiF_6$	17.97 (13.2)	0.011 (0.013)	4.41 (6.19)	0.011 (0.013)	н/о (н/о)	0.035 (н/о)	0.16 (0.049)	н/о (н/о)	н/о (н/о)
Перекристаллизованная I порция $(NH_4)_2TiF_6$	23.40	0.0053	3.24	н/о	н/о	0.0003	н/о	н/о	н/о
$TiO_2$	58.47	0.0031	н/о	н/о	н/о	0.0007	н/о	н/о	н/о
$Fe_2O_3$ из осадка (II)	5.80	68.54	н/о	0.544	0.029	0.086	0.692	0.310	0.55

\*в скобках указано содержание элементов при соотношении объема спека (Т) к объему выщелачивающей жидкости (Ж), равном 1 : 2, без скобок - 1 : 4.

Приемы гидromеталлургии позволяют снизить содержание хромофорных примесей в основном продукте ( $TiO_2$ ) и получать пигмент  $Fe_2O_3$  свободный от остаточного фтора.

1. Pat. 428758 Australia, C 22 b. Upgrading titaniferous ores / G.L. Herwig (Australia).- 15 p.

# ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ФАЗЫ $\text{Vi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$ ( $x=0,27-0,43$ ) ОТ СОСТАВА, ТЕМПЕРАТУРЫ И СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

**В.А. Пригужалов, Ж.С. Петрова, Е.В. Хомякова,  
Е.И. Ардашникова, В.А. Долгих**

Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия.

**E-mail: *khomaviet@gmail.com***

Твердые электролиты нашли широкое применение в повседневной жизни. Работа с ними обязывает знать структуру проводящего вещества, свойства и закономерности их изменения в зависимости от условий, области его гомогенности.

Изучаемые образцы твердого раствора являются представителями флюоритоподобной анионизбыточной фазы  $\text{Vi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  ( $x=0,27-0,43$ ) системы  $\text{ViF}_3 - \text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$ . Параметры кубической гранцентрированной субъчейки изучаемой фазы  $\text{Vi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  находятся в интервале  $5.7811(8) - 5.722(2) \text{ \AA}$ , они закономерно возрастают с увеличением избытка анионов ( $\delta$ ) и с уменьшением содержания теллура ( $x$ ).

Исследуемые образцы были приготовлены методом твердофазного синтеза из  $\text{ViF}_3$ ,  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  (Pt-тигли в вакуумированных кварцевых ампулах) при 873К в течение 3-х часов с последующим закаливанием ампул. Измерения проводимости осуществляли двухконтактным методом на керамических таблетках с Ag-электродами на импедансметре Z-500P производства ООО «Элинс» (для температурной зависимости:  $1-10^6$  Гц, 293 – 673 К, атмосфера сухого Ar; для зависимости проводимости от состава газовой фазы:  $1-5 \cdot 10^8$  Гц,  $547 \pm 2$  К, смесь сухого аргона с кислородом). Полученные годографы импеданса обрабатывали методом комплексного МНК с использованием программы «Zview 2.1».

Для образцов фазы  $\text{Vi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  ( $x=0,27-0,43$ ), были получены температурные зависимости проводимости в атмосфере сухого аргона. В пределах этого твердого раствора проводимость увеличивается с возрастанием анионного избытка  $\delta$ , то есть, в основном, зависит от содержания в них фторидных ионов. Энергия активации проводимости флюоритоподобной фазы  $\text{Vi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  невелика и составляет  $0.45(1) - 0.47(1)$  эВ, что позволяет предположить наличие практически фтор-ионной проводимости в изученной фазе. При исследовании влияния состава газовой среды на проводимость существенной зависимости ионной проводимости образцов  $\text{Vi}_{1-x}\text{Te}_x(\text{O},\text{F})_{2+\delta}$  от содержания кислорода в газовой фазе (от  $0,8 \cdot 10^{-3}$  до 1 атм.  $\text{O}_2$ ) выявлено не было.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №07-03-00985а).*

## КОНВЕРСИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ SiO<sub>2</sub> ИЛИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

В.Т. Орехов, А.Г. Рыбаков, Е.Л. Гурдина

В результате деятельности предприятий атомной промышленности по разделению изотопов урана (U-235 и U-238) общее количество обеднённого гексафторида урана (ОГФУ) в мире и в России к 2010 году может достигнуть 2 000 000 тонн.

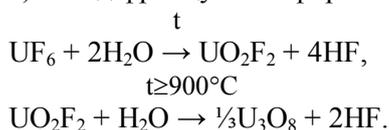
ОГФУ по Российскому законодательству относится к категории «ядерных материалов», подлежащих федеральному и ведомственному учёту и контролю. Практически во всех странах эти материалы подлежат длительному хранению.

При хранении ОГФУ представляет определённую потенциальную экологическую опасность, в основном, за счёт выделяющегося при гидролизе фтороводорода.

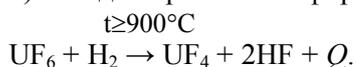
Для предполагаемого более безопасного хранения наиболее желательно перевести уран в форму окислов, а фтор утилизировать в виде ценных фторсодержащих соединений.

К настоящему времени в мире в промышленном масштабе реализованы три технологии конверсии ОГФУ:

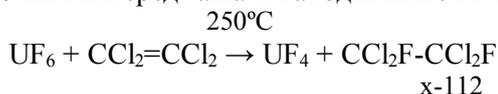
а) метод французской фирмы «Cogema»:



б) метод американской фирмы «Starmet»:

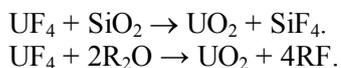


в) метод, разработанный Кирово-Чепецким комбинатом и ВНИИ химической технологии Минсредмаша и находившийся в промышленной эксплуатации с 1986 по 1994 год:



Закись-окись урана в качестве конечного продукта получается только по технологии фирмы «Cogema». В остальных технологиях конечным продуктом является тетрафторид урана, который необходимо подвергать дальнейшей конверсии в окислы.

В настоящей статье рассматриваются способы перевода UF<sub>4</sub> в окислы с помощью SiO<sub>2</sub> или простых эфиров, в частности, диметилового эфира (ДМЭ), которые протекают по следующим реакциям:



Они позволяют расширить технологическую базу способов конверсии UF<sub>4</sub> в окислы, не содержащие фтора, с попутным получением ценных фторсодержащих соединений, в частности, SiF<sub>4</sub>, используемого в качестве материала для полупроводников, и фторированных производных метанового ряда, используемых в качестве озонобезопасных веществ второго поколения.

# **ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**З.Л. Баскин<sup>1</sup>, А.Л. Лаптев<sup>2</sup>, В.Ю. Филатов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Вятский Государственный университет, филиал в г. Кирово-Чепецке.

<sup>2</sup>Кирово-Чепецкий филиал ЗАО «ИНТЕРА», Москва.

<sup>3</sup>ООО "Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината", г. Кирово-Чепецк.

Разработка способов и устройств для промышленного (автоматического) контроля технологических процессов в производствах фреонов, фтормономеров, фтора, фторидов урана и циркония были успешно осуществлены в 1960-1970 г.г. на Кирово-Чепецком химическом заводе.

Еще в 1960 г. на КЧХЗ были модернизированы и внедрены для автоматического контроля процессов ректификации фреонов-12 и 22 хроматографы ХПА-2 завода "МОСНЕФТЕКИП". В 1965-1968 г.г. на базе хроматографов ХП-499 этого завода был разработан автоматизированный промышленный хроматограф ХП-АС для контроля состава агрессивных сред. В последующие 5 лет пять модификаций этого прибора были применены для автоматического анализа фтор-газа на выходе фторных электролизеров, контроля процессов фторирования тетрафторида урана, двуокиси циркония и ректификации гексафторида урана, для определения выхода по току фторных электролизеров и диагностики их повреждений. С помощью хроматографов ХП-АС был обеспечен количественный хроматографический контроль процессов фторирования углерода в производстве фторуглеродных материалов и автоматический контроль состава газов синтеза фреонов-22, 113, 142.

Надежная работа приборов была обеспечена благодаря применению в их конструкциях фторопласта, никеля, монель-металла и других коррозионно-стойких материалов, фторполимерных сорбентов, специализированных схем пробоотбора и пробоподготовки.

Для метрологического обеспечения измерений были разработаны специальные устройства и схемы, позволившие непрерывно подавать поверочные газовые смеси в хроматограф в рабочих условиях.

Разработанные приборы автоматического хроматографического анализа фторсодержащих сред могут быть изготовлены по заказам в Кирово-Чепецком филиале ЗАО "ИНТЕРА".

В докладе приведены схемы приборов и хроматограммы контролируемых процессов.

Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 224 с., илл.

## ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРОЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕСЯМИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

З.Л. Баскин<sup>1</sup>, А.Л. Лаптев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Вятский Государственный университет, филиал в г. Кирово-Чепецке.

<sup>2</sup>Кирово-Чепецкий филиал ЗАО «ИНТЕРА», Москва.

Из известных методов непрерывного приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) и технологических газовых смесей (ТГС) известного состава наибольшее применение получили методы: смешивания газовых потоков, диффузионного дозирования, экспоненциального разбавления.

Эти методы обеспечивают:

- получение заданных концентраций определяемых веществ с требуемой точностью;
- получение ПГС и ТГС в количествах, достаточных для проведения поверочных и технологических работ;
- гомогенность потоков смесей;
- стабильность состава ПГС и ТГС в течение длительного времени, превышающего цикл поверки или технологической операции;
- устранение влияния адсорбции при приготовлении и применении ПГС и ТГС на точность определения метрологических характеристик аналитических приборов, сорбционных свойств исследуемых сорбентов, на стабильность и воспроизводимость технологических операций.

Разработан типоразмерный ряд специализированных фторопластовых динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф» для приготовления ПГС и ТГС фторсодержащих и других агрессивных газов с газом-разбавителем в диапазонах микро- и макроконцентраций.

Он включает в себя модели, основанные на смешивании газовых потоков в диапазонах микро- и макроконцентраций дозируемых веществ, диффузионном дозировании микропотоков анализируемых веществ в поток газа-разбавителя и экспоненциально-сорбционном способе приготовления ПГС.

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» являются первыми многоканальными интеллектуальными устройствами. Модели этих установок содержат от 1 до 4 термостатов для установки диффузионных дозаторов, от 2 до 6 каналов для смешивания газовых потоков.

Во всех модификациях установок «МИКРОГАЗ-Ф» управление режимами работы и расчёт текущих концентраций компонентов в ПГС и ТГС на выходе установки и их погрешностей осуществляется с помощью сервисного программного обеспечения (ПО).

В ПО реализована возможность моделирования ПГС и ТГС путем задания необходимого расхода их и требуемой концентрации дозируемых компонентов в пределах доступного диапазона.

Разработаны фторопластовые стабильные источники микропотоков фторсодержащих и других газов и паров (СИМГП) «Микрогаз».

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» сертифицированы Госстандартом РФ, включены в Госреестр средств измерений и выпускаются по отдельным заказам Кирово-Чепецким филиалом ЗАО «ИНТЕРА».

СИМГП «Микрогаз» фтористого водорода, фреонов, а также углеводородов и других загрязнителей воздуха аттестуются Кирово-Чепецким филиалом ЗАО «ИНТЕРА», ВНИИМ им. Д.И.Менделеева и УНИИМ.

Разработан динамический стенд для приготовления потоков фтора, фтористого водорода и гексафторида урана, предназначенный для метрологического обеспечения хроматографов ХП-АС.

В докладе приведены схемы установок «МИКРОГАЗ-Ф», конструкции СИМГП «Микрогаз», а также рабочие и температурные характеристики СИМГП по фтористому водороду, фреону-113 и другим веществам.

Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 224 с., илл.

## ХИМИЯ ФТОРА НА ПОЧТОВЫХ МАРКАХ

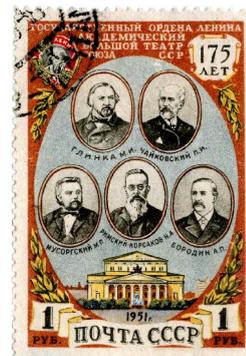
П.П. Федоров, Е.В. Чернова

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

E-mail: [ppf@lst.gpi.ru](mailto:ppf@lst.gpi.ru)

На почтовых марках разных стран широко представлены кубические кристаллы флюорита – материала ИК-оптики и основного природного сырья для получения соединений фтора. Флюорит экспортирует Мексика. Бразильская марка посвящена программе фторирования питьевой воды.

На марках представлены портреты ученых, внесших свой вклад в химию фтора. Георгий Агрикола (1494-1555 гг.) в своем фундаментальном руководстве «О горном деле и металлургии» описал применение флюорита в качестве флюса. Йенс Якоб Берцелиус (1779-1848 гг.) открыл плавиковую кислоту, и, по-видимому, впервые получил наночастицы фторидов щелочноземельных металлов путем осаждения их из водных растворов. Александр Порфирьевич Бородин (1833-1887 гг.) – врач, композитор, химик (на марке представлен только как композитор). Экспериментально доказал одноосновность фтористого водорода. Не выделяя фтора в индивидуальном состоянии, установил его природу как аналога хлора. Получил первое фторорганическое соединение, разработав метод синтеза, который и в наши дни остается одним из основных при получении органических соединений фтора. Анри Муассан (1852-1907 гг.) впервые выделил путем электролизом фтор. Автор первой монографии «Фтор и его соединения» (1900 г.). Нобелевский лауреат 1906 г.



## ФТОР В СИСТЕМЕ «АЛЮМИНИЕВЫЙ ЗАВОД - АТМОСФЕРА - СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ»

Н.И. Янченко <sup>1,2</sup>, А.Н. Баранов <sup>1</sup> А.О. Каменский <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Иркутский государственный технический университет

<sup>2</sup>Братский государственный университет

E-mail: [fduecn@bk.ru](mailto:fduecn@bk.ru)

Технология получения алюминия электролитическим способом включает в себя растворение глинозема ( $Al_2O_3$ ) в криолите ( $Na_3AlF_6$ ) при температуре  $960^{\circ}C$ , при этом расходуется 30 -50кг фтористых солей на тонну алюминия. Выделяющиеся твердые и газообразные фтористые соединения из электролизеров поступают в газоочистку («организованные» выбросы), электролизные корпуса («неорганизованные» выбросы) и направляются с твердыми отходами на шламовые поля. В Братске с 1966 года работает крупнейший в мире алюминиевый завод. В работе [1] установлено, что уровень заболеваемости болезнями костно-мышечной системы у населения Братска на 43,8 % выше, чем среди населения Иркутской области<sup>1</sup>.

В 2004 году на БрАЗе получено 950 тыс. тонн алюминия. Если учесть, что международные рекомендации указывают норму удельных выбросов газообразных фторидов на уровне  $1\text{кгF}/\text{тAl}$  (при условии «сухой» газоочистки и обожженных анодов), то предполагаемая мощность газообразных фторидов при выпуске 950тыс.тонн алюминия должна была составить 0,95т в год. Но с учетом того, что на БрАЗе существует менее эффективная по улавливанию фторидов «мокрая» газоочистка и самообжигающиеся аноды, то 0,95 тыс.тонн выбросов фторидов в год достигнуть в принципе невозможно, но и декларируемая мощность выбросов 1,037 тыс.тонн фтора вызывает сомнение. Объективно оценить общую мощность выбросов фторидов алюминиевым заводом сложно, в том числе и по причине неполного учета «неорганизованных» выбросов.

Выделение фтористого водорода из атмосферы происходит при контакте молекул фтористого водорода атмосферными осадками и с подстилающей поверхностью, в данном случае – снежным покровом. В связи с этим представляет интерес оценить мощность выбросов БрАЗа на основании отклика экосистемы, а именно по содержанию фторид-иона в фильтрате снеговой воды и установить поля загрязнения на основании снегохимической съемки.

В феврале - марте 2007 -2009 годов БрГУ - ИрГТУ выполнили снегохимическую съемку в районе влияния выбросов БрАЗа в 37-38 пунктах. Наибольшее количество точек отбора было обусловлено направлением переноса фтористого водорода с воздушными массами, а так же наличием транспортной сети для подъезда к местам отбора. В фильтрате снеговой воды определен фторид-ион фотометрическим методом с ализарин комплексом в химической лаборатории Братского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. В программе AutoCAD получены поля загрязнения снега фтором. Рассчитано количество водорастворимого фтора накопленного в снеге за зимний период на данной территории. Оценена мощности выбросов фтора по данным снегохимической съемки и установлено, что реальная мощность больше декларируемой.

1. Савченков М.Ф. Определение зависимости между загрязнением атмосферного воздуха фтористыми соединениями и содержанием фтора в организме // Охрана окружающей среды в муниципальных образованиях на современном этапе. Братск: БрГТУ, 2002. С.285-290.

## **НЕПРЕРЫВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИМЕСЕЙ ФТОРИДОВ В ВОЗДУХЕ И ВЫБРОСНЫХ ГАЗАХ**

**З.Л. Баскин<sup>1</sup>, А.Л. Лаптев<sup>2</sup>, В.Ю. Филатов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Вятский Государственный университет, филиал в г. Кирово-Чепецке.

<sup>2</sup>Кирово-Чепецкий филиал ЗАО «ИНТЕРА», Москва.

<sup>3</sup>ООО "Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината", г. Кирово-Чепецк.

С использованием способов непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП) – одной из основных операций промышленного хроматографического контроля загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе, в 1963-1968 г.г. на Кирово-Чепецком химическом заводе впервые была создана специализированная хроматографическая система, названная "искусственный нос". Она, как и биологические системы обоняния, была основана на сорбции микроколичеств анализируемых веществ из контролируемого воздуха, разделении (идентификации) сконцентрированных примесей и детектировании (индикации) их в потоке того же воздуха, когда концентрация превышает порог чувствительности системы.

Эти операции реализованы в специализированных аналитических комплексах промышленных автоматических и автоматизированных хроматографах для анализа содержания ЗВ в воздухе, выбросных и технологических газах.

Проверка работоспособности и калибровка этих аналитических комплексов проводится динамическими методами в комплексе с пробоотборными устройствами в условиях, соответствующих рабочим.

Методы анализа, основанные на НСП, периодическом хроматографическом определении сконцентрированных примесей и динамических способах метрологического обеспечения аналитических в рабочих условиях являются непрерывными хроматографическими методами (НХМ).

НХМ позволяют автоматизировать, упростить и повысить точность, надежность и информативность определения примесей газов в воздухе и технологических газовых потоках.

НХМ обеспечивает единство измерений в эколого-аналитическом контроле. В докладе приведены схемы приборов и хроматограммы определения ЗВ в воздухе.

Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 224 с., илл.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАФТОРОЦИРКОНАТОВ МАГНИЯ СОСТАВОВ $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ( $n=5, 2, 0$ )

Н.А. Диденко, К.А. Гайворонская, А.В. Герасименко, В.Я. Кавун

Институт химии РАН,  
проспект 100-лет Владивостоку, 159, 690022, г. Владивосток, Россия.

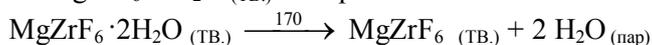
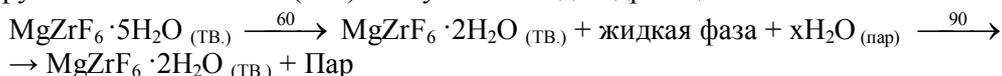
E-mail: [kseniyag2006@yandex.ru](mailto:kseniyag2006@yandex.ru)

Проведен синтез соединений  $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$  и  $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ , исследованы продукты их дегидратации методами термогравиметрии и рентгенофазового анализа.

При взаимодействии  $ZrO_2$  (0.05моль) с  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.05моль) в 40% растворе HF (30мл) синтезировано соединение  $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ , содержащее в качестве примеси  $MgF_2$ . Перекристаллизацией его получены чистые соединения  $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$  (I) (упариванием горячего водного раствора при повышенных температурах) и  $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$  (II) (упариванием водного раствора при комнатной температуре).

По данным порошковой дифракции соединение I относится к ромбической сингонии с параметрами эл. ячейки:  $a=7.171(1)$ ,  $b=11.245(2)$ ,  $c=7.391(2)$  Å; пр. гр. Ccsm;  $Z=4$ . Кристаллы (II) моноклинные с параметрами эл. ячейки:  $a=15.511(3)$ ,  $b=7.475(3)$ ,  $c=8.849(3)$  Å,  $\beta=124.04^\circ$ ; пр. гр. C/2;  $Z=4$ , они изоструктурны  $MnZrF_6 \cdot 5H_2O$  [1].

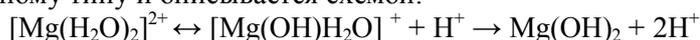
По данным термоаналитических исследований пентагидрата гексафторцирконата магния, в процессе нагревания в интервале температур 48 – 250 °C на кривой ДТА наблюдаются 3 эндотермических эффекта с максимумами при 60, 90 и 170 °C, связанные с инконгруэнтным плавлением (60 °) и ступенчатой дегидратацией:



Дигидрат гексафторцирконата магния, полученный в результате частичной дегидратации соединения (II), идентичен по данным РФА аналогичному соединению (I).

$MgZrF_6$  практически устойчив до 420-430 °C в атмосфере неосушенного воздуха.

При более высоких температурах происходит гидролитическое разложение гексафторцирконата магния. Температурный гидролиз  $MgZrF_6$  происходит по катиону по кислотному типу и описывается схемой:



и общим уравнением:



Выделившаяся HF фторирует  $Mg(OH)_2$  до  $MgF_2$ , а в результате пирогидролита  $ZrF_4$  образуется  $ZrO_2$ . По данным РФА образец, полученный при 650 °C, это смесь  $MgZrF_6$ ,  $MgF_2$  и  $ZrO_2$ , а при 800 – 900 °C – бинарная смесь  $MgF_2$  и  $ZrO_2$  моноклинной модификации. Скорость пирогидролита  $MgF_2$  увеличивается после завершения разложения  $ZrF_4$ . При изотермическом нагреванием продукта, представляющего смесь  $ZrO_2$  и  $MgF_2$ , в муфельной печи при температуре 950 в течение 1-2 часов получена бинарная смесь оксидов циркония и магния.

Соединение  $MgZrF_6$  изоструктурно  $FeZrF_6$ , кристаллизуется в кубической сингонии с параметром эл. ячейки  $a=8.088(2)$ ; пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ;  $Z=4$  [2].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00355).*

1. Отрошенко Л.П., Симонов В.И., Давидович Р.Л.// Кристаллография.1980. Том 25.№-4.
2. Köhl P., Reinen D., Decher G. // Z. Kristallogr. 1980. В.153. № 3/4. S.211.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОГАЛОГЕНИДОВ СУРЬМЫ (III)

**А. Е. Панасенко, Л. А. Земнухова**

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

**E-mail: *panasenko@ich.dvo.ru***

Оксогалогениды сурьмы(III) представляют собой малоизученный класс соединений. В настоящее время некоторые оксогалогениды сурьмы(III) типа  $Sb_kO_mHal_n$  применяются в виде наполнителей и добавок к полимерам, стеклам, краскам в качестве антипиренов, пигментов, допирующих веществ. Сведения о комплексных оксогалогенидах сурьмы(III) в литературе практически отсутствуют. Целью настоящей работы является сравнительное исследование физико-химических свойств оксогалогенидов сурьмы(III) различного состава, в частности, исследование их морфологии, оптических и термических свойств.

Объектом исследования были простые оксогалогениды  $Sb_3O_2F_5$ ,  $SbOCl$ ,  $Sb_4O_5Cl_2$ ,  $Sb_8O_{11}Br_2$  и комплексные соединения  $MSb_2BrF_4O$  ( $M$  —  $K$ ,  $Rb$ ,  $NH_4$ ), синтезированные гидролизом соответствующих галогенидов сурьмы. Продукты реакции идентифицировали методами химического и рентгенофазового анализа.

Для всех полученных веществ были записаны ИК и КР спектры. Характерной особенностью ИК спектров всех оксогалогенидов сурьмы(III) являются интенсивные полосы поглощения в области  $400—850\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям связи  $Sb—O—Sb$  и  $Sb—F$ . В спектрах КР комплексов  $MSb_2BrF_4O$  ( $M$  —  $K$ ,  $Rb$ ,  $NH_4$ ) полосы поглощения лежат в области  $80—250$  и  $450—600\text{ см}^{-1}$ .

Термические свойства соединений  $KSb_2BrF_4O$ ,  $RbSb_2BrF_4O$  и  $NH_4Sb_2BrF_4O$  исследованы в диапазоне  $25—500\text{ }^\circ\text{C}$ , определены температуры плавления, которые составляют  $230$ ,  $197$  и  $223\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно.

При помощи сканирующего электронного микроскопа получены микрофотографии образцов, определен размер и форма частиц. Оксофторид  $Sb_3O_2F_5$  состоит из вытянутых многогранников, достигающих  $200\text{ мкм}$ , оксохлорид  $SbOCl$  образован частицами кубической формы, размер которых  $5—20\text{ мкм}$ . Частицы оксохлорида  $Sb_4O_5Cl_2$  имеют форму октаэдров либо тригональных антипризм размером  $2—40\text{ мкм}$ . В соединении  $KSb_2BrF_4O$  частицы представляют собой прямоугольные и ромбические пластины толщиной менее  $1\text{ мкм}$  и размером до  $20\text{ мкм}$ , объединенные в ажурные агрегаты. Частицы  $RbSb_2BrF_4O$  — удлиненные четырехгранники длиной  $10—20\text{ мкм}$ , с выпуклыми образующими поверхностями, поперечный размер которых составляет  $2—5\text{ мкм}$ . Основная масса частиц соединения  $NH_4Sb_2BrF_4O$  представляет собой октаэдры размером от  $2$  до  $4\text{ мкм}$ .

Записаны спектры полного отражения веществ в диапазоне  $190—900\text{ нм}$ . Показано, что величина интегрального коэффициента отражения составляет от  $45$  до  $93\%$  (наибольшее значение — у  $KSb_2BrF_4O$ ). Для веществ белого цвета значения белизны изменяются от  $67$  до  $88\%$  (максимальная белизна — у оксобромида  $Sb_8O_{11}Br_2$ ). Показано, что по оптическим параметрам соединения  $Sb_3O_2F_5$ ,  $Sb_4O_5Cl_2$ ,  $Sb_8O_{11}Br_2$  пригодны для использования в качестве пигментов-наполнителей, а соединения  $KSb_2BrF_4O$ ,  $RbSb_2BrF_4O$ ,  $NH_4Sb_2BrF_4O$  — в качестве УФ-фильтров.

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ И ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ БЕРИЛЛИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Б.О. Дуйсебаев, М.П. Копбаева, Е. Н. Панова, К.Д. Полиновский

Институт высоких технологий,  
ул. Мауленова, 71, 050012, Алматы, Казахстан.

E-mail: *mkopbayeva@mail.ru*

В процессе производства бериллия выделяется большое количество фторсодержащих газов, загрязняющих окружающую среду и оказывающих губительное воздействие на растительный и животный мир. В то же время запасы основного сырья для производства фтора – флюорита – в Казахстане ограничены, поэтому актуальной задачей является улавливание содержащихся в газах соединений фтора и возвращение фтора в производственный цикл.

В 2002-2007 годах ИВТ были проведены работы по изучению возможности утилизации фторсодержащих газов, образующихся при вскрытии (сульфатизации) Ермаковского бериллиевого флотоконцентрата. Опытами установлено, что отходящие фторсодержащие газы, образующиеся при термической сульфатизации берtrandит-фенакитового концентрата, состоят, в основном, из тетрафторида кремния.

На основании маркетинговых исследований показано, что наиболее технологически целесообразным и экономически выгодным является переработка фторсодержащих газов по следующей схеме:

- абсорбция  $\text{SiF}_4$  из фторгазов раствором фторида аммония с получением раствора гексафторосиликата аммония:



- разложение гексафторосиликата аммония аммиаком на фторид аммония и аморфный кремнезем («белую сажу»):



- возвращение части (около 1/3) раствора фторида аммония на абсорбцию  $\text{SiF}_4$  и упаривание остальной части раствора с получением бифторида аммония и аммиака, который возвращают на разложение гексафторосиликата аммония:



Суммируя реакции 1-3, получим:



Следует отметить, что применение других фтористых солей (фторидов натрия или калия) взамен фторида аммония нецелесообразно по двум причинам:

а) Растворимость в воде гексафторосиликата аммония при комнатной температуре превышает 200 г/л, тогда как растворимость гексафторосиликатов натрия и калия составляет всего 7,6 и 1,2 г/л соответственно.

б) При разложении гексафторосиликатов натрия и калия гидроксидами или карбонатами соответствующих металлов аморфный кремнезем образует объемистый, трудно фильтруемый гель, тогда как при разложении гексафторосиликата аммония аммиаком аморфный кремнезем образует хорошо фильтруемый компактный осадок с весьма развитой поверхностью («белая сажа»), который широко востребован резинотехнической промышленностью в качестве наполнителя взамен технического углерода.

## ФТОРИДНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМА

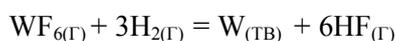
**В.И. Выбыванец, В.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин**

ФГУП «Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «ЛУЧ» (ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»),  
ул. Железнодорожная, 24, 142100, г. Подольск, Московская обл., Россия.

**E-mail: *vvi @ istok. sialuch. ru***

В ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» разработан технологический процесс получения вольфрамовых изделий (жаропрочные тигли, распыляемые мишени, аноды рентгеновских трубок, нагреватели и конструкционные элементы высокотемпературных установок) методом водородного восстановления гексафторида вольфрама.

Сущность метода заключается в гетерогенном осаждении вольфрама на нагретой поверхности по реакции:



Благодаря уникальным физико-химическим свойствам гексафторида вольфрама, фторидная технология имеет ряд существенных преимуществ перед методами порошковой металлургии, а именно:

- возможность получения вольфрамовых осадков высокой чистоты;
- возможность получения осадков с практически теоретической плотностью;
- возможность регулирования структуры осадка по его толщине;
- возможность получения изделий сложной геометрической формы с высокой степенью чистоты обработки внутренних поверхностей изделий;
- возможность нанесения защитных покрытий на изделия сложной геометрической формы.

Для реализации этих преимуществ разработаны методы и аппаратура для глубокой очистки исходных материалов ( $\text{WF}_6$ ,  $\text{H}_2$ ) от примесей, оптимизированы конструкции реакционных камер и технологические режимы осаждения применительно к конкретным видам и типоразмерам изделий, разработаны методы улавливания и выделения из газообразных продуктов, выходящих из аппаратов восстановления, непрореагировавшего гексафторида вольфрама, его очистки, и направления в голову процесса.

В технологический процесс изготовления изделий из вольфрама в «НИИ НПО «ЛУЧ» в качестве обязательного передела включена глубокая очистка гексафторида вольфрама от примесей методом ректификации и водорода от кислорода влаги и пыли с использованием очистителя баллонных газов.

В докладе представлены принципиальная блок-схема и схема установки для производства вольфрамовых изделий методом водородного восстановления гексафторида вольфрама. Также приведены номенклатура и технические характеристики получаемых изделий, согласованные с потребителями.

## КОНЦЕПЦИЯ СТРУКТУРНОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ: НОВЫЕ ДАННЫЕ

Р.Л. Давидович

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
Пр-т. 100-летия Владивостока 159, 690022, Владивосток, Россия.

E-mail: davidovich@ich.dvo.ru

На основании выполненных систематических исследований по химии и строению комплексных фторидов металлов установлена связь между условием их образования, составом и строением, обоснована и сформулирована концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющаяся закономерностью образования комплексных фторидов и формирования их кристаллических структур.

Многие металлы по отношению к фтору имеют большие координационные числа (6-9). При образовании простых фторидов металлов, когда количество атомов F недостаточно для насыщения координационной емкости металла монодентатными связями, формируются полимерные образования с фторидными мостиковыми связями. При действии на фтористое соединение металла, содержащее мостиковые связи A-F-A, фторид-ионами, обладающими большим сродством к металлу (A), чем мостиковые атомы фтора, мостиковые связи в этих соединениях разрываются, и полимерные образования последовательно деполимеризуются.

Таким образом, образование комплексных фторидов металлов при взаимодействии MF и AF<sub>n</sub> или MF и M<sub>m</sub>AF<sub>m+n</sub> в зависимости от мольного соотношения реагирующих компонентов можно представить как процесс последовательной деполимеризации фторидного образования под действием фторид-ионов. Деполимеризующее действие на фтористые соединения металлов оказывают также и другие лиганды, сродство к металлу у которых больше, чем у мостиковых атомов фтора.

При малых мольных отношениях реагирующих веществ (MF и AF<sub>n</sub> или MF и M<sub>m</sub>AF<sub>m+n</sub>) преимущественно будут образовываться фторидные комплексные соединения с полимерной структурой. Увеличение соотношения реагирующих компонентов приводит к образованию все более деполимеризованных продуктов и в конечном итоге к образованию соединений с дискретными комплексными анионами. Помимо соотношения реагирующих компонентов на строение образующихся комплексных фторидов металлов существенное влияние оказывают также природа, заряд и размер внешнесферного катиона. В наиболее чистом виде процесс деполимеризации фторидных соединений протекает в расплаве, где взаимодействие между MF и AF<sub>n</sub> не осложнено присутствием растворителя.

Предложенная концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов [1] обоснована на основании анализа кристаллических структур полных рядов комплексных фторидов циркония и гафния [2], уранила [3] и сурьмы(III) с одинаковыми внешнесферными катионами. Рентгеноструктурные исследования комплексных фторидов Zr, Hf, Sb(III) и уранила, выполненные за последние годы, подтверждают применимость предложенной концепции к этим классам соединений. Приведены новые данные по дальнейшему обоснованию предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов.

1. Давидович Р.Л. *Коорд. химия*. 1986, **12(2)**, 281-282.

2. Давидович Р.Л. *Проблемы кристаллохимии*. 1990. Сб. научн. трудов. /Под ред. М.А. Порай-Кошица М.: Наука, 1990, 48-81.

3. Давидович Р.Л. *Коорд. химия*. 1998, **24(3)**, 206-209.

## АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА ПЕРЕРАБОТКОЙ ИЛЬМЕНИТА ФТОРИДАМИ АММОНИЯ

А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко

Томский политехнический университет,  
пр. Ленина, 30, 634034, г. Томск, Россия.

E-mail: [Andreev@phtd.tpu.ru](mailto:Andreev@phtd.tpu.ru)

Процесс сублимации-десублимации тетрафторида титана ( $TiF_4$ ) прежде всего, связан со стадией очистки титанистой составляющей в технологической цепочке получения конечных титаносодержащих продуктов при переработке исходного сырья.

Технология последовательность фтороаммонийной переработки ильменита до диоксида титана заключается в вскрытии рудного концентрата фторидами аммония, сублимационном отделении титана от примесей металлов, гидролизе фторида, отделении от гидратированного диоксида титана от раствора с последующей термообработкой до рутильной либо анатазной структуры товарного  $TiO_2$ .

Основное преимущество фторидной технологии – возврат в процесс всех вспомогательных реагентов, однако получение безводного кристаллического фторид-бифторида аммония из его раствора является наиболее энергоёмкой операцией.

Целью данной работы являлось минимизировать количество регенерируемого фторида аммония из водного раствора путём увеличения доли фторидного реагента, получаемого десублимацией при термообработке фторметаллатов аммония.

Фторметаллаты аммония термически неустойчивы и разлагаются ступенчатым отделением молекулы фторида аммония в виде аммиака и фтористого водорода [1]. Таким образом, при сублимационном отделении титана получается система  $TiF_4-NH_4F-HF$ . Выделение чистого тетрафторида титана из данной системы затруднено. Испарение избыточного фторида аммония возможно вплоть до образования  $NH_4TiF_5$ , затем выше  $350^\circ C$  происходит разложение этого соединения и возгонка его компонентов. Выдержка при  $350^\circ C$  в течение часа позволяет снизить соотношение  $Ti:F$  с 1:10 до 1:5.

При получении коммерческого титанового продукта – пигментного  $TiO_2$ , целесообразно проводить гидролиз через полное растворение фторида, так как необходимо соблюдать жесткие требования к размеру частиц 200–400 нм. Дальнейшее снижение связанного фтора с титаном достигается за счет взаимодействия  $NH_4TiF_5$  с парами воды до  $NH_4TiOF_3$ . Дальнейший пирогириролиз фторида титана приводит снижению растворимости оксифторотитанатов, что в свою очередь не позволяет проводить осаждение гидратированного диоксида титана из концентрированного раствора водным аммиаком и как следствие происходит образование большего количества раствора фторида аммония подлежащего упариванию. Таким образом, проводя дополнительную стадию сублимации-десублимации фторидов аммония и осуществляя «мягкий» пирогириролиз удалось получить фторидный раствор с содержанием в пересчете на  $TiO_2$  до 200 г/л при соотношении  $Ti:F$  равным 1:3. Предварительный экономический анализ показал, что использование описанных операций позволяет снизить энергоёмкость всего процесса на 12-15%.

Андреев А.А. и др. *Журнал Химическая технология*. 2009. 1, 28-32.

## ЖИДКОФАЗНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ НИЗШИХ ХЛОРФУЛЛЕРЕНОВ

**М.Г. Серов, Ж.В. Доброхотова, А.А. Горюнков,  
П.А. Хаврель, Г.Г. Петухова, В.М. Новоторцев**

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н. С. Курнакова РАН,  
Ленинский просп., 31, 119991, Москва, Россия.

Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы д. 1, стр. 3, 11999, Москва, Россия.

**E-mail: serov@thermo.chem.msu.ru**

Фторфуллерены являются одним из самых богатых классов фуллереновых производных: в индивидуальном состоянии получено несколько десятков таких соединений. Например, для  $C_{60}$  известно более двадцати, однако, лишь немногие из них могут быть получены селективно [1-4].

Большинство из известных фторфуллеренов являются побочными продуктами твердофазных реакций фуллеренов с бинарными и комплексными фторидами переходных металлов. Подбором фторирующего агента можно добиться повышения выходов конкретных соединений, несмотря на это содержание их в продукте фторирования не превышает нескольких процентов, а основными являются известные и хорошо изученные фторпроизводные (например,  $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{36}$  для  $C_{60}$ ).

В настоящей работе предлагается новый метод получения фторпроизводных фуллеренов через заместительное фторирование хлорфуллеренов в жидкой фазе с использованием монофторида серебра.

В качестве исходных веществ использовались хлорфуллерены  $C_{60}Cl_6$  и  $C_{70}Cl_{10}$  (для получения этих соединений имеются нетрудоемкие и эффективные синтетические методики [5-7]).

В результате работы с использованием метода ВЭЖХ впервые выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы смешанные хлорфторфуллерены –  $C_{60}FCl_5$  и  $C_{60}F_5Cl$ , а также новые изомеры фторфуллеренов  $C_{60}F_4$  и  $C_{60}F_6$ . Для всех этих соединений на основании данных  $^{19}F$  ЯМР-спектроскопии и квантово-химических расчетов предложено строение. Фторирование  $C_{70}Cl_{10}$  приводит к фторфуллеренам состава  $C_{70}F_{2n}$ , где  $n = 1-5$ .

Показано, что при заместительном фторировании расположение заместителей в галогенфуллеренах не меняется. Проведенные квантово-химические расчеты позволяют предполагать нуклеофильный механизм замещения через образование фуллеренового катиона.

1. A. Gakh et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 819-820.
2. O. Boltalina et al. *Chem. Commun.* 1996, 529-530.
3. O. Boltalina et al. *Chem. Commun.* 1996, 2549-2550.
4. N. Denisenko et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1618-1619.
5. P. Birkett et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1230-123.
6. P. Birkett et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 683-684.
7. I. Kuvychko et al. *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 5426-5436.

# ПРЯМОЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ S-ТРИАЗИНА НА ОСНОВЕ ВНЕДРЕНИЯ EtNCO и MeCN ПО СВЯЗИ Nb - F

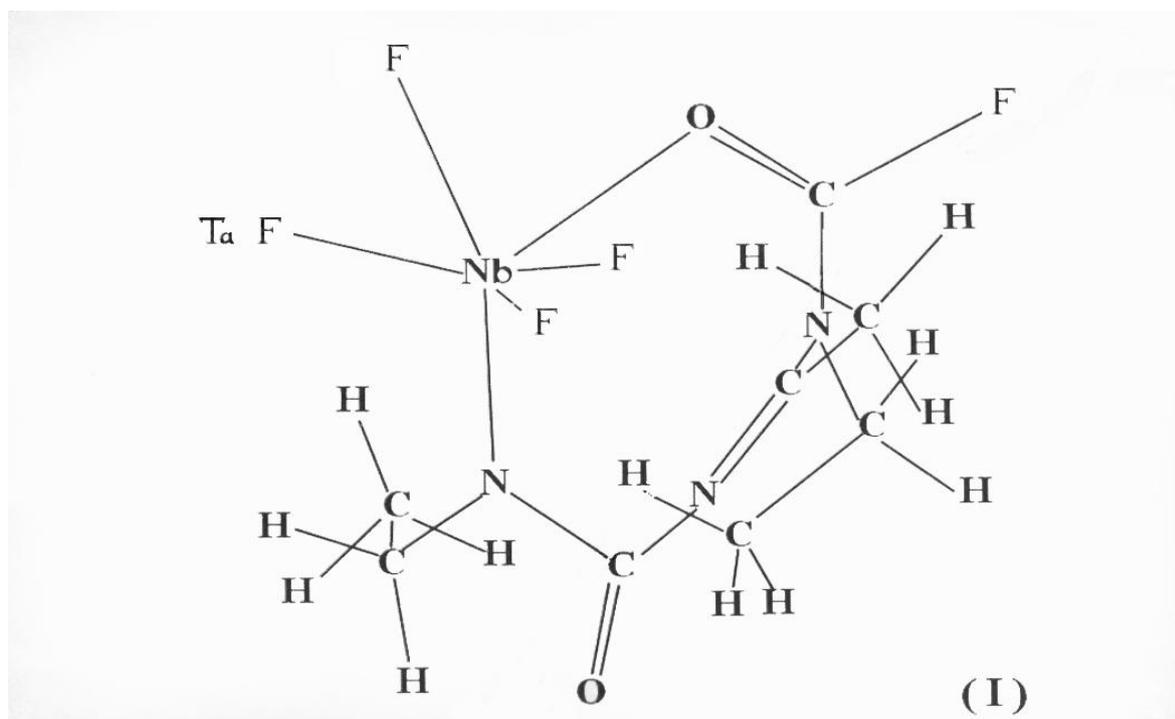
Н.А. Овчинникова, С.Г. Сахаров, Н.А. Минаева

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский просп.31, 119991, Москва ГСП-1, Россия.

E-mail: [talan@igic.ras.ru](mailto:talan@igic.ras.ru)

Производные s-триазина находят применение в лакокрасочной промышленности, для производства гербицидов и термостойких полимеров. Кроме того, они служат основой для создания биологически активных противоопухолевых препаратов.

В данной работе приводятся данные о простом и селективном комбинаторном синтезе 1,3-диэтил-метил-2,4[1Н,3Н]дион-1,3,5-триазина на основе обнаруженной ранее на примере хлоропроизводных тантала[1] и ниобия [2] возможности осуществления внутрисферной конденсации молекул изоцианата и нитрила при внедрении по связи металл-галоген.



С помощью методов ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено, что удаление цепи внедренных лигандов из координационной сферы при переводе в раствор или гидролизе продукта внедрения приводит к их смешанной циклизации с образованием соответствующего производного s-триазина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №08-03-01142).*

Н.А.Овчинникова, С.Г.Сахаров, С.А.Зарелуа et.al. *Ж Коорд.Химии*, 1991, **17**,658.

Н.А.Овчинникова, С.Г.Сахаров et.al. *Ж Коорд.Химии*, 2000, **26**,189

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

Л.Г. Булушева<sup>1</sup>, Ю.В. Лавская<sup>1</sup>, В.О. Коротеев<sup>1</sup>, А.В. Окотруб<sup>1</sup>, E. Flahaut<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
просп. Ак. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Россия.

<sup>2</sup>Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingenierie des Materiaux,  
Universite Paul-Sabatier, 31062 Toulouse, cedex 9, France.

**E-mail: bul@che.nsk.su**

Двухслойные углеродные нанотрубы (ДУНТ) были синтезированы в результате разложения метана при температуре 1000°C на наночастицах кобальта, нанесенных на MgO [1]. Очистка ДУНТ от носителя и катализатора проводилась с использованием соляной кислоты. Фторирование ДУНТ осуществлялось тремя способами: (1) элементарным фтором при 200°C, (2) газообразной смесью BrF<sub>3</sub> и Br<sub>2</sub> при комнатной температуре, и (3) CF<sub>4</sub> плазмой с частотой 13.56 МГц и мощностью 15 Ватт в течение 10 мин [2]. Структура продуктов фторирования исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). ПЭМ изображения образцов показали, что использованные методы фторирования не разрушают трубчатую структуру наночастиц. КРС- спектры фторированных образцов выявили увеличение D-моды, что указывает на образование ковалентной C-F связи. В низкочастотной спектральной области образцов, полученных с использованием BrF<sub>3</sub> и CF<sub>4</sub> плазмы, обнаружено исчезновение мод, относящихся к внешним оболочкам ДУНТ, в то время как моды от внутренних оболочек остались. В КРС спектре образца, фторированного в потоке F<sub>2</sub>, «дышащие» моды не проявляются. Таким образом, при высокотемпературном фторировании происходит присоединение фтора как к внешним, так и к внутренним оболочкам ДУНТ.

Электронная структура исходных и фторированных ДУНТ исследована методами рентгеновской спектроскопии поглощения вблизи C K- и F K- краев и C 1s рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектры были измерены на Российско-Германском канале станции синхротронного излучения BESSY. Состав образцов был оценен из разложения C 1s фотоэлектронных спектров. Было установлено, что наибольшая степень фторирования (CF<sub>0.33</sub>) достигается при высокотемпературном фторировании F<sub>2</sub>, при обработке CF<sub>4</sub> плазмой образец присоединяет наименьшее количество фтора (CF<sub>0.17</sub>). Сравнение спектров поглощения вблизи C K-края показало различие структуры незанятых электронных состояний. Обнаружено, что F K-края очень чувствительны к мотиву распределения атомов фтора на поверхности ДУНТ. Сравнение экспериментальных спектров с теоретическими спектрами, построенными по результатам квантово-химических расчетов (B3LYP метод) модельных структур, позволило определить наиболее вероятный мотив фторирования ДУНТ в полученных образцах. Анализ данных демонстрирует возможность управлять структурой фторированных ДУНТ при использовании различных методов синтеза и варьировании условий фторирования.

1. Flahaut E. et al. *Chem. Commun.* 2003, 1442-1443.

2. Felten A. et al. *J. Appl. Phys.* 2005, **98**, 074308.

## Bi-СОДЕРЖАЩИЕ ФТОРИДНЫЕ И ОКСИФТОРИДНЫЕ СТЕКЛА

Л.Н. Игнатьева<sup>1</sup>, Н.Н. Савченко<sup>1</sup>, С.А. Полищук<sup>1</sup>, Е.Б. Меркулов<sup>1</sup>,  
Т.Ф. Антохина<sup>1</sup>, Ю.В. Марченко<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН,  
проспект 100-летия, 159, 690022, г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский проспект, 49, 119991, Москва, Россия.

**E-mail: [ignatieva@ich.dvo.ru](mailto:ignatieva@ich.dvo.ru)**

В последнее время большой интерес вызывают стекла, в состав которых входят редкоземельные элементы. Причины понятны – возможности использования в лазерных устройствах. Эти же причины частично обусловили интерес к стеклам, в состав которых входит висмут. Известны оксидные висмутсодержащие стекла. В настоящей работе получены новые стекла с трифторидом висмута в системах:  $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-LnF}_3$ ,  $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-Me}_2\text{O}$  (Me - Li, Na),  $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2\text{-PbF}_2\text{-LnF}_3$  (Ln - Tm, Eu, Nd),  $\text{MnNbOF}_5\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2$ ,  $\text{MnNbOF}_5\text{-PbF}_2\text{-BiF}_3$ . Изучено влияние трифторида висмута на температуры стеклообразования, начала кристаллизации, термической устойчивости, стабильности к кристаллизации систем. Выявлено наличие многоступенчатой кристаллизации у большинства стекол. Строение стекол изучено методами ИК и -КР спектроскопии. Показано, что структуры фторидных стекол строятся из полиэдров  $\text{InF}_6$  и  $\text{ZrF}_8$ , объединенных в стекольную сетку фторными мостиками. Структуры оксифторниобатных стекол построены из  $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_6$  полиэдров, объединяющихся в стекольные сетки посредством кислородных мостиков. Трифторид висмута формирует в структурах стекол собственные полиэдры, изменяет степень связанности полиэдров, что влияет на оптические характеристики стекол и подвижность ионов в структуре. Исследованиями ЯМР выявлено, что трифторид висмута способствует более легкой смене форм ионной подвижности во фторной подрешетке при изменении температуры. Это дает предпосылку для создания стекол с высокой ионной проводимостью.

Большинство стекол изучено методом низкочастотного комбинационного рассеяния. Выявлено, что во фториндатных, фторцирконатных, оксифторниобатных стеклах, содержащих катион – модификатор, область среднего порядка, помимо полиэдров-стеклообразователей, включает в себя катион-модификатор и корреляционная длина зависит от его размера. Полиэдры, формируемые в стекольной сетке трифторидом висмута, не входят в область среднего порядка. В структуре анализируемых в данной работе стекол фторвисмутовые группировки формируют собственные слои или области, не встраиваясь в цепи или кольца, образуемые стеклообразующими анионами, в данном случае  $\text{InF}_6^{3-}$ ,  $\text{ZrF}_8^{4-}$ ,  $\text{NbO}_2\text{F}_4^{2-}$  и  $\text{NbO}_3\text{F}_3^{3-}$ .

Введение в стекло трифторида висмута влияет на процесс кристаллизации стекла. Управляя условиями отжига стекла, можно получить прозрачную стеклокерамику различного состава. Выявлено, что особенности кристаллизации стекол в системе  $20\text{MnNbOF}_5\text{-(80-x)BaF}_2\text{-xBiF}_3$  в существенной степени зависят от соотношения Ва/Ві. При высоком содержании трифторида висмута в стекле формируются кристаллы состава  $\text{ViO}_x\text{F}_{3-2x}$ . При соотношении Ва/Ві =1 появляются кристаллы состава  $\text{Va}_{0,55}\text{Vi}_{0,45}\text{F}_{2,45}$ . При низких содержаниях трифторида висмута выкристаллизовываются твердые растворы различных фаз.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, Грант № 08-03-00422 а.*

# ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В ГЕПТАФТОРОЦИРКОНАТАХ С ГЕТЕРОАТОМНОЙ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ ПО ДАННЫМ ЯМР И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**В.Я. Кавун<sup>1</sup>, И.А. Ткаченко<sup>1</sup>, Н.А. Диденко<sup>1</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>2</sup>, В.И. Сергиенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия.

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия.

Email: kavun@ich.dvo.ru

Известно, что к числу соединений с высокой ионной подвижностью и проводимостью могут быть отнесены фтороцирконаты, характеризующиеся как цепочечным, так и островным строением комплексного аниона. Варьирование состава катионной подрешетки может существенным образом изменять характер динамических процессов в кристаллической решетке соединений циркония при изменении температуры, включая ионную подвижность, фазовые переходы (ФП), электропроводность. Для поиска соединений с необходимыми функциональными свойствами был синтезирован ряд фтороцирконатов  $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{M}_x\text{ZrF}_7$ , ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и изучена динамика ионов в диапазоне 150–430 К. Основные результаты этих исследований рассмотрены на примере двух новых соединений  $(\text{NH}_4)_{2.7}\text{Rb}_{0.3}\text{ZrF}_7$  (I),  $(\text{NH}_4)_{2.75}\text{Cs}_{0.25}\text{ZrF}_7$  (II) и модельного  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  (III). Ранее  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  исследовался как методом ЯМР, так и кондуктометрии [1–4].

Полученные данные позволили установить виды ионных движений, оценить энергию их активации и измерить электрофизические свойства соединений. В результате фазовых переходов в I и II образуются модификации, в которых наблюдается диффузия в аммонийной подрешетке. Анализ температурных зависимостей второго момента ( $M_2$ ) и формы спектров ЯМР показал, замещение в  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  части ионов аммония ионами  $\text{Rb}^+$  или  $\text{Cs}^+$ , в целом, не меняет характера ионных движений в обеих подрешетках соединений со смешанными катионами, хотя переход ионов  $\text{NH}_4^+$  от изотропных реориентаций к диффузии начинается при более низких температурах, чем в III (рис.1). Во фторидной подрешетке с повышением температуры (150→425 К) происходит смена формы ионных движений: жесткая решетка →анизотропные реориентации→изотропное вращение.

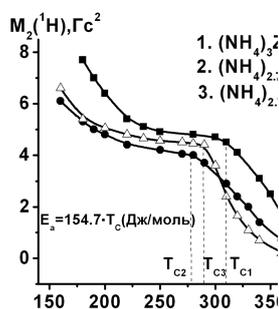


Рис.1. Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР <sup>1</sup>H некоторых фтороцирконатов.

По данным ЯМР в переносе заряда принимают участие только ионы аммония, хотя при этом и наблюдается высокая разупорядоченность во фторидной подрешетке соединений I, II и III, связанная с изотропными реориентациями анионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$  [1–4]. В соединениях со смешанными катионами происходит понижение ионной проводимости по сравнению с исходным  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ , что связано с уменьшением числа носителей заряда, которыми являются ионы аммония [2,4]. Прослежена корреляция между числом ионов  $\text{NH}_4^+$  и более крупными щелочными катионами, не принимающими участие в диффузии, и ионной проводимостью соединений со смешанными катионами. За счет диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  соединения I и II обладают относительно высокой ионной проводимостью ( $\sigma \geq 10^{-5}$  См/см при 423 К). Регулируя состав катионной подрешетки, можно получить набор соединений, на основе которых могут быть созданы электрохимические устройства с разной ионной проводимостью.

1. Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. *Журн. структур. химии*. 1969, **10**(4), 930 – 932.
2. Gaumet V. et al. *Solid State Ionics*. 1994, **74**(1), 29 – 35.
3. Кавун В.Я. и др. *Журн. неорганич. химии*. 1991, **36**(4), 1004 – 1010.
4. Кавун В.Я. и др. *Журн. структур. химии*. 2008. **49**(6) 1082 – 1086.

# СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ДИЗАЙНА УГЛЕРОД-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ С ХИМИЧЕСКИМ УГЛЕРОДНЫМ ТОКОСЪЕМОМ (КОНТАКТОМ)

**В.Н. Митькин**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
3, пр. Ак. Лаврентьева, Новосибирск, 630090, Россия.

**E-mail: *mit@che.nsk.su***

Целью НИР являлась разработка принципов и методов получения принципиально новых типов химически связанных по межфазным границам наноструктурированных электропроводных функциональных материалов на основе композитов углерода и неорганических фторуглеродных полимеров с заданными физико-химическими и сенсорными свойствами для их применения в технических устройствах и конструкциях.

На основе данных FTIR, КР, рентгеновской дифракции, XPS C1s, F1s, O1s, ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ , термического анализа, ЭМС, по изучению условий и характера взаимодействия в системах “С –  $\text{CF}_{1+x}$  - ФМ” (ФМ – функциональный материал) разработаны общие структурно-химические концепции создания новых типов электропроводных нанокompозитов на основе неорганических полимерных углерод- и фторуглеродсодержащих материалов (УФУНКМ), обладающих наноразмерными токосъемами (контактами) на основе углерода, химически связанными с малопроводящими частицами фторуглерода и функциональных материалов. Новые типы УФУНКМ предназначены для применения в качестве материалов литиевых источников тока, при создании сенсоров и электродов электроаналитического назначения, а также нанокompозитных термопар.

Дизайн новых типов УФУНКМ основан на выборе темплатных пар наноструктурированных частиц исходных наноуглеродных компонентов с наибольшим взаимным химическим сродством функциональных групп и поверхностных атомов в зонах межнофазных контактов, обеспечении возможности образования максимального количества межнофазных химических связей и создании нужных условий межнофазных реакций. Эти реакции можно осуществить по схеме прямого взаимодействия и химической сшивки наноблоков графитоподобных  $\text{sp}^2$ -С-слоев и  $\text{sp}^3$ -CF-слоев фторуглеродных материалов без участия краевых О-содержащих групп, либо с участием краевых групп  $\text{sp}^2$ -C=O,  $\text{sp}^3$ -C-OH и  $\text{sp}^3$ -C-F из контактных нанофаз с удалением  $\text{H}_2\text{O}$  и HF в газовую фазу. На основе этих схем обоснована концепция электрического химического углеродсодержащего контакта и/или токосъема.

Проведены поисковые НИР по режимам лабораторных схем синтеза УФУНКМ на основе систем “ $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  - ТРГ”, “ $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  -  $\text{CF}_{1+x}$ ”, “ $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  – ТРГ -  $\text{CF}_{1+x}$ ”, “Bi (Sb) – ТРГ -  $\text{CF}_{1+x}$ ”, “Bi (Sb) – ТРГ(сажа)”, изучены их физико-химические и электрофизические свойства и показано, что размеры наноблоков гетерокompозитов составляют 15-70 nm.

Разработаны, испытаны и патентуются новейшие нанокompозитные электропроводные материалы - углеродсодержащие нанокompозитные резистивные материалы с поверхностным углеродным химическим контактом (токосъемом) на основе наноуглеродных материалов (сажа, ТРГ и др.), фторуглеродов  $\text{CF}_{1+x}$  и других малопроводящих веществ (кремний, полупроводники и др.) с широким диапазоном регулируемых удельных сопротивлений  $0.01\text{-}10^{12}$  Ом·см. Созданы прототипы новых нанокompозитных материалов для термопарных и электроаналитических ионометрических и амперометрических сенсоров, новые анодные материалы типа “ТРГ-Si” с удельной емкостью 400-700 мАч/г, а также гибридные нанокompозиты “ $\text{CF}_{1+x}$  – ТРГ -  $\text{MnO}_2$ ” для литиевых ХИТ, на порядок превосходящие по плотности тока разряда известные рыночные и патентные аналоги (и на 30-50% - по удельной емкости).

*НИР выполнялись в рамках Госконтракта № 02.434.11. 2001. от 14.04.2005 г.*