

УДК 547.321

**ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ  
ОДНОИМЕННО БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ**

*И. Л. Кнуянц, Ли Чжи-юань и В. В. Шокина*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1051
1. Фторсодержащие диолефины	1052
2. Фторсодержащие аллены	1058
3. Фторсодержащие диолы	1059
4. Фторсодержащие простые диэфиры	1062
5. Фторсодержащие дикетоны	1062
6. Фторсодержащие дикарбоновые кислоты	1064
7. Ангидриды и хлорангидриды фторсодержащих дикарбоновых кислот	1067
8. Сложные эфиры фторсодержащих дикарбоновых кислот	1069
9. Сложные эфиры фторсодержащих диолов	1071
10. Фторсодержащие диамиды и имиды	1071
11. Фторсодержащие динитрилы и димидины	1072
12. Фторсодержащие диамины	1073
13. Фторсодержащие динитросоединения	1073
14. Фторсодержащие бифункциональные соединения, содержащие гетероатомы	1075

ВВЕДЕНИЕ

Одним из действенных способов повышения устойчивости полимерных материалов является введение в «обрамление» их цепей атомов фтора. Однако химия фторсодержащих полимеров развивалась сравнительно односторонне вследствие малой доступности бифункциональных полифторированных соединений.

Фторсодержащие полимеры получались главным образом полимеризацией непредельных фторомономеров (в основном фторсодержащих производных этилена и пропилена). Вместе с тем, за последние два-три года накопился большой экспериментальный материал по получению бифункциональных перфтор- и полифторпроизводных, таких, как разнообразные перфтордикарбоновые кислоты, их эфиры, нитрилы, амиды, амидины,  $\alpha,\omega$ -тетрагидроперфтордиамины и -гликоли,  $\alpha,\omega$ -перфтордиены, окиси перфторолефинов и некоторые другие.

В настоящее время перед химиками, работающими в области полимеров, открыта широкая дорога для получения новых стабильных полимеров путем поликонденсации. Авторы настоящего обзора постарались облегчить этот труд исследователей и привели в нем способы получения и свойства тех полифторсодержащих одноименно бифункциональных соединений, которые могут явиться потенциальными мономерами для получения новых фторсодержащих поликонденсационных полимеров.

**1. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИОЛЕФИНЫ**

Среди известных фторсодержащих диолефинов больше всего получено соединений, в которых только часть атомов водорода заменена на атомы фтора. Бутадиены с различной степенью фторирования по-

лучены многими путями и сравнительно хорошо изучены. Известны также некоторые  $\alpha,\omega$ -перфтордиены типа  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}_2$ , где  $n=1, 2, 3$  и т. д. и некоторые фторсодержащие аллены.

Фторсодержащие диолефины как мономеры могут сами полимеризоваться, или сополимеризоваться с другими олефинами. Более подробно изучены: полимеризация перфторбутадиена и фторопрена и их сополимеризация с другими олефинами. Перфторбутадиен полимеризуется только под высоким давлением с образованием твердого полимера. Высшие аналоги перфтордиенов уплотняются лишь под влиянием радиационного облучения<sup>1-12</sup>.

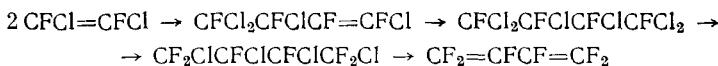
Как известно, фторсодержащие олефины проявляют электроноакцепторные свойства и очень легко реагируют с нуклеофильными реагентами, что позволило применить фторсодержащие диолефины для получения различных серу-, азот- и кислородсодержащих полимеров<sup>13</sup>. Кроме того, фторсодержащие диолефины дают широкие возможности для получения других бифункциональных соединений — кислот, эфиров, аминов, диолов и т. д.

Ниже рассматриваются основные способы получения фторсодержащих диолефинов.

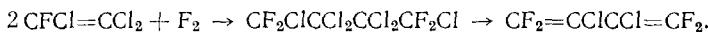
*а. Фторирование галоидопроизводных углеводородов с последующим дегалоидированием или дегидрогалоидированием полученных продуктов.* Фторирование галоидопроизводных углеводородов является обычным способом получения фторсодержащих низкомолекулярных соединений. Фторсодержащие галоидалканы при дегалоидировании или дегидрогалоидировании легко и с хорошими выходами превращаются в олефины. Например, при фторировании 1,2-дихлордифторэтилена в одну стадию образуется 1,2,3,4-тетрахлор перфторбутан, из которого при действии цинка в спирте был получен перфторбутадиен<sup>14</sup>:



1,2-Дихлордифторэтилен при нагревании образует 1,3,4,4-тетрахлорперфторбутен-1, который при хлорировании дает гексахлорперфторбутан. В результате фторирования последнего фтористой сурьмой и последующего дехлорирования полученного продукта образуется перфторбутадиен<sup>15</sup>:



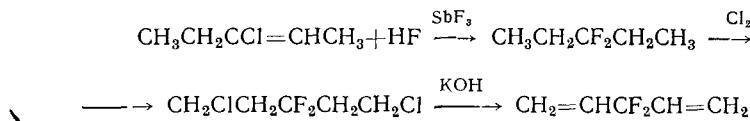
Аналогично из фтортрихлорэтилена получен 2,3-дихлорперфторбутадиен-1,3:



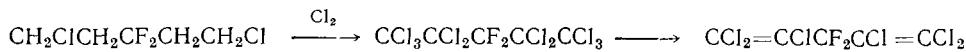
Однако далеко не все фторсодержащие диолефины могут быть получены этим способом, так как, во-первых, при фторировании углеводородов и их галоидопроизводных чаще всего получается трудно разделяемая смесь продуктов, во-вторых, не все галоидалканы можно превратить в желаемые диолефины. Поэтому применение этого способа очень ограничено.

Взаимодействие 3-хлорпентена-2 с фтористым водородом и фтористой сурьмой приводит к 3,3-дифторпентану, который при ограниченном хлорировании дает 1,5-дихлор-3,3-дифторпентан 1,2-дихлордифтор-

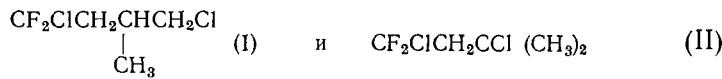
этилена в одну стадию, из которого при действии щелочи может быть получен 3,3-дифторпентадиен-1,4<sup>16</sup>:



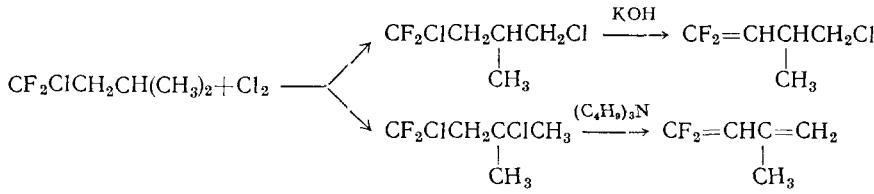
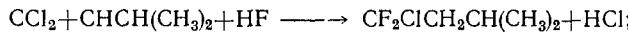
При дальнейшем хлорировании 1,5-дихлор-3,3-дифторпентана при облучении образуется 3,3-дифторперхлорпентан, который при действии цинка в спирте с хорошим выходом дает 3,3-дифторперхлорпентадиен-1,4<sup>16</sup>:



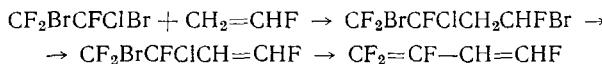
Для получения 1,1-дифтор-3-метилбутадиена был синтезирован 1-хлор-1,1-дифтор-3-метилбутан из 1,1-дихлор-3-метилбутилена-1 и фтористого водорода. 1-Хлор-1,1-дифтор-3-метилбутан при хлорировании дает два изомера:



Первый при действии едкого кали образует только 1,1-дифтор-3-метил-4-хлорбутен-1, а второй при действии трибутиламина при 180° дает 1,1-дифтор-3-метилбутадиен<sup>17</sup>.



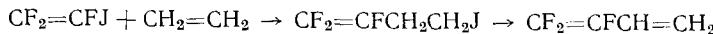
б. Свободнорадикальное присоединение галоидалканов к олефинам с последующим дегалоидированием или дегидрогалоидированием полученных продуктов. В последние годы для получения фторсодержащих диолефинов все большее применение находят реакции свободнорадикального присоединения по кратной связи. Так, например, 1,2-дигромхлортрифторэтан при нагревании в присутствии перекиси бензоила легко присоединяется к фторэтилену с образованием 1,4-дигром-2-хлор-1,1,2,4-тетрафторбутана, который при последовательной обработке щелочью и цинком в спирте с хорошим выходом превращается в 1,1,2,4-тетрафторбутадиен<sup>18-20</sup>:



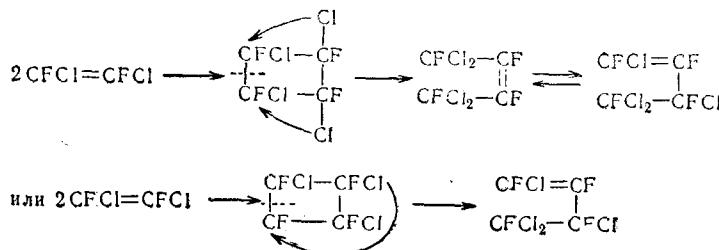
Таким способом, применяя различные олефины и галоидалканы, можно получить ряд фторсодержащих производных бутадиена. Некоторые из них полимеризуются с образованием каучукообразных смол, нерастворимых в обычных органических растворителях.

Вместо галоидалканов в реакции присоединения могут быть использованы галоидолефины. Примером тому служит присоединение иодтри-

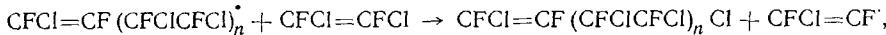
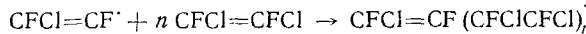
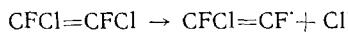
фторэтилена к этилену. Образующийся продукт присоединения при действии щелочи в минеральном масле превращается в 1,1,2-трифторбутадиен<sup>21</sup>:



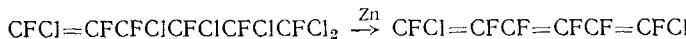
Другим примером присоединения галоидолефинов к непредельным соединениям является термическая димеризация 1,2-дихлордифторэтилена в 1,3,4,4-тетрахлорперфторбутен-1, который при дехлорировании цинком был превращен в 1,4-дихлорперфторбутадиен. Процесс димеризации Хасзельдин<sup>22</sup> рассматривает как бимолекулярную реакцию, идущую по одной из следующих схем:



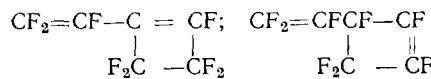
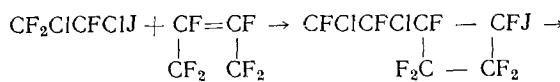
Рух и сотрудники<sup>23, 24</sup>, в тех же условиях наряду с димером выделили тример — 1,3,4,5,6,6-гексахлорперфторгексен-1, из которого при действии цинка в спирте получили 1,6-дихлорперфторгексатриен-1,3,5. Образование тримера нельзя объяснить схемой, предложенной для этой реакции Хасзельдином. Мы считаем более вероятным радикальный механизм реакции:



где  $n=1$  и 2.



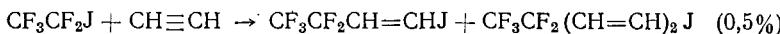
Из 1,3,4,5,6,6-гексахлорперфторгексена-1 при хлорировании и последующем фторировании был получен 1,2,3,4,5,6-гексахлорперфторгексан, который, реагируя с цинком, дает перфторгексатриен-1,3,5. Этим способом были синтезированы многочисленные фторсодержащие производные бутадиена и некоторые высшие аналоги фторсодержащих диолефинов. Присоединение 1,2-дихлородифторэтана к перфторцикlobутену и последующее дехлорирование полученного продукта цинком в спирте приводит к двум изомерным перфторвинилцикlobутенам<sup>13</sup>:



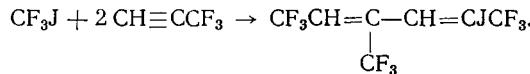
Эти олефины могут не только полимеризоваться, но и миграционно полимеризоваться с нуклеофильными бифункциональными соединениями с образованием кислород-, серу- или азотсодержащих полимеров<sup>13</sup>.

*в. Введение фторированных соединений в реакции теломеризации и последующие превращения полученных теломеров.* Выше описанные способы позволяют синтезировать только низкомолекулярные фторсодержащие диолефины, в основном производные бутадиена. Для синтеза высших аналогов фторсодержащих диолефинов, особенно перфтордиенов, принципиальное значение имеет реакция теломеризации.

Теломеризацией ацетиленовых соединений с галоидфторуглеродами получают теломеры с чередующимися двойными связями. Однако сам ацетилен при взаимодействии с иодперфторэтаном при облучении УФ-светом дает главным образом продукт присоединения и только 0,5% продукта теломеризации — 1-иод-5,5,6,6,6-пентафторгексадиена-1,3<sup>25</sup>:



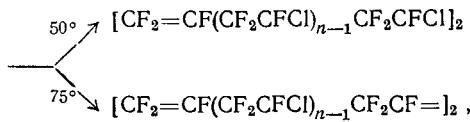
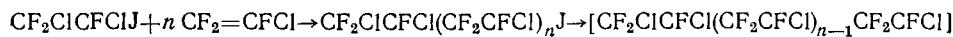
Фторсодержащие ацетилены, такие, как 3,3,3-трифторпропин-1, уже легче вступают в реакцию теломеризации,— при облучении смеси 3,3,3-трифторпропина-1 и иодтрифторметана получен 3-трифторметил-5-иод-2,4-дигидроперфторгексадиен-2,4<sup>26</sup>:



Аналогично получены 3-перфторэтил-5-иод-2,4-дигидроперфторгептадиен-2,4; 2-иод-4-трифторметил-3,5-дигидроперфтороктадиен-2,4 и др.

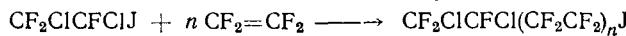
Поскольку ацетиленовые соединения вступают в реакцию теломеризации с трудом, их применение для получения высших теломеров ограничено.

Теломеризацией хлортрифторэтилена с 1,2-дихлориодтрифторэтаном получены теломеры  $\text{CF}_2\text{ClCFCI}(\text{CF}_2-\text{CFCI})_n\text{J}$  ( $n=1$  и  $2$ ), которые в присутствии ртути при облучении образуют продукты сдвоивания  $[\text{CF}_2\text{ClCFCI}(\text{CF}_2\text{CFCI})_n]_2$ . Последние при действии цинка в спирте при  $50^\circ$  превращаются в соответствующие хлорфтор- $\alpha, \omega$ -диолефины, а при  $75^\circ$  — в триены<sup>23, 27</sup>:



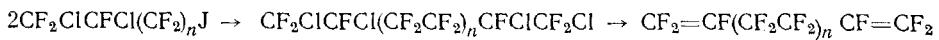
где  $n=1$  и  $2$ .

Недавно разработан способ получения  $\alpha, \omega$ -перфтордиолефинов, состоящий в следующем: в присутствии перекиси бензоила тетрафторэтилен теломеризуют 1,2-дихлориодтрифторэтаном при этом образуются  $\alpha, \beta$ -дихлор- $\omega$ -иодперфторалканы:



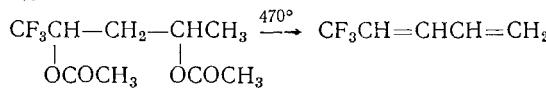
где  $n=1-4$ . Сдвоиванием  $\alpha, \beta$ -дихлор- $\omega$ -иодперфторалканов цинком в хлористом метилене в присутствии уксусного ангидрида получают  $\alpha, \beta, \psi, \omega$ -тетрахлорперфторалканы, которые при дехлорировании цинком в смеси

ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида дают  $\alpha$ ,  $\omega$ -перфтордиены<sup>28-31</sup>.



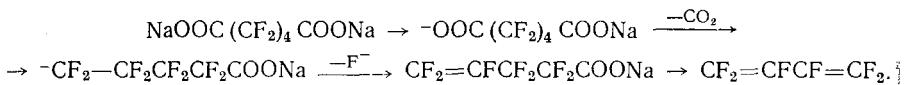
где  $n=2, 3, 4$  и  $6$ .

2. *Другие методы.* Некоторые фторсодержащие диолефины были получены дегидратацией фторсодержащих диолов<sup>32-34</sup>. Однако сами диолы мало доступны и, вследствие их кислых свойств, с трудом отщепляют воду, в результате чего диолефины получаются с низкими выходами. Лучшие результаты достигаются при пиролизе диацетатов фторсодержащих диолов. Так, например, пиролизом при  $470^\circ$  диацетата 5,5,5-трифторпентандиола-2,4 был получен 5,5,5-трифторпентадиен-1,3 с выходом 75%<sup>32</sup>:



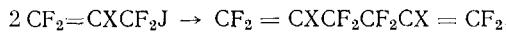
Аналогично были получены 1,1,1,6,6,6-гексафторгексадиен-2,4 и 3,3,4,4-тетрафторгексадиен-1,5<sup>35</sup>.

При пиролизе натриевой соли перфторадипиновой кислоты была получена смесь перфторбутадиена и натриевой соли непредельной кислоты  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ , что позволило предложить следующий механизм пиролиза<sup>36, 37</sup>:



Хотя эта реакция и предлагается как общий метод получения перфтордиолефинов, однако осуществлена она на единственном примере, и вследствие малой доступности перфтордикарбоновых кислот этот метод не может иметь практического значения.

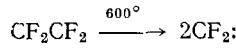
Сдваиванием иодфторсодержащих олефинов легко получают фторсодержащие диолефины. Так, при действии цинка в диоксане на 3-иодперфторпропилен-1 и 3-иод-2-хлорперфторпропилен получены соответственно перфторгексадиен-1,5 и 2,5-дихлорперфторгексадиен-1,5<sup>38</sup>.



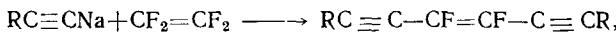
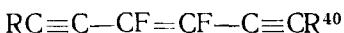
где  $\text{X}=\text{F}$  или  $\text{Cl}$ .

Можно было ожидать, что при взаимодействии тетрафторэтанена с ацетиленом может быть получен 2,2,3,3-тетрафторциклогексан-1. Но, как оказалось, при  $600^\circ$  тетрафторэтанен, реагируя с ацетиленом, дает только 1,1,4,4-тетрафторбутадиен и перфторциклогексан<sup>39</sup>.

Последний, очевидно, является продуктом димеризации тетрафторэтанена. Образованию 1,1,4,4-тетрафторбутадиена, вероятно, предшествует образование дифторкарбена  $\text{CF}_2$ :

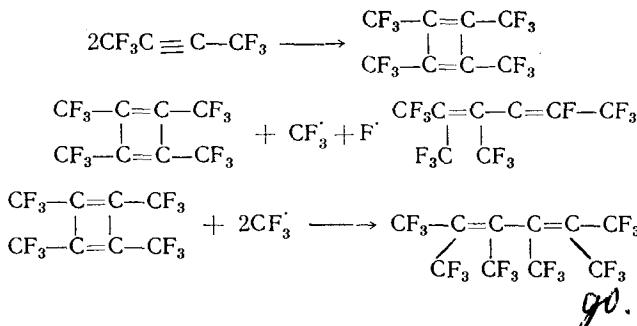


Известно, что при взаимодействии алкиллития или реактива Гриньяра с фторолефинами происходит реакция замещения. Так, тетрафторэтанен реагирует с бутил- или фенилацетиленидом натрия давая соединения типа



где  $R = C_4H_9$  и  $C_6H_5$ .

При нагревании перфторбутина-2 с пентафторидом трифторметилсеры ( $CF_3SF_5$ ) при  $525^\circ$  образуются 2,3,4-три (трифторметил)-перфторгексадиен-2,4 и 2,3,4,5-тетра-(трифторметил)-перфторгексадиен-2,4 в соотношении 2:1. На основании строения полученных гексадиенов, установленного по данным ядерного магнитного резонанса, предложен следующий механизм их образования<sup>41</sup>:

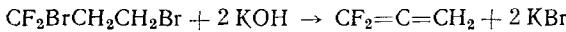


## 2. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛЛЕНЫ

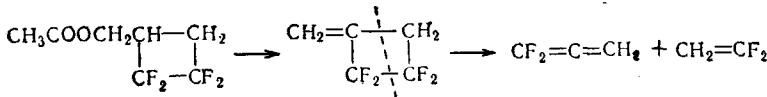
Первым представителем фторированных алленов является перфтораллен, который был получен действием щелочи на 1,3-дибром-1,1,3,3-тетрафторпропан<sup>33, 42, 43</sup>:



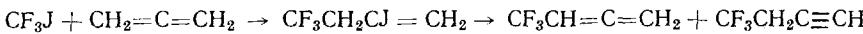
Аналогично, отщеплением бромистого водорода от 1,3-дибром-1,1-дифторпропана получен 1,1-дифтораллен с хорошим выходом<sup>44</sup>:



1,1-Дифтораллен образуется также при пиролизе ( $800-950^\circ$ ) (2,2,3,3-тетрафторциклоцетана)-метилацетата. При пиролизе как промежуточный продукт был выделен 1-метилен-2,2,3,3-тетрафторциклоцетан, что позволило предположить следующий механизм реакции<sup>45-47</sup>:



Другой представитель фторсодержащих алленов — 4,4,4-трифторметилаллен-1,2 получен в результате отщепления иодистого водорода от 4,4,4-трифторметилаллен-1,2, который образуется при присоединении иодтрифторметана к аллену. При этом, наряду с 4,4,4-трифторметилалленом-1,2, образуется 4,4,4-трифторметилаллен-1<sup>48</sup>.



Большой интерес представляет получение 1,1,4,4-тетрафторбутилаллен-1,2,3. При присоединении брома к 1,1,4,4-тетрафторбутилаллену обра-

зуется 1,4-дигром-1,1,4,4-тетрафторбутен-2, который при действии щелочи превращается в перфторбутатриен-1,2,3.



Этот продукт очень неустойчив и при комнатной температуре на воздухе бурно разлагается<sup>49, 50</sup>.

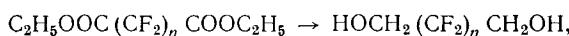
### 3. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИОЛЫ

Фторсодержащие диолы представляют большой интерес как моно-меры для синтеза полиэфиров<sup>51-53</sup> и полиуретанов<sup>54</sup>. Полученные до сих пор фторсодержащие полиэфиры представляют собой термостойкие каучукоподобные или стеклообразные вещества. Так, например, поли-эфир из адипиновой кислоты и 2,2,3,3,4,4-гексафторпентандиола-1,5, после вулканизации по свойствам очень похож на натуральный каучук и обладает высокой термостойкостью<sup>55</sup>. Некоторые из известных фторсодержащих полиуретанов с успехом применяются в качестве покрытий. Однако применение как тех, так и других ограничено из-за отсутствия доступного способа получения фторсодержащих диолов.

До настоящего времени нет никаких данных о существовании перфтордиолов, — вероятно, вследствие неустойчивости группировки  $-\text{CF}_2\text{OH}$ , так как в момент ее образования происходит отщепление фтористого водорода с образованием фторангидрида. Известны только  $\alpha, \alpha, \omega, \omega$ -тетрагидроперфтордиолы  $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$   $n=(1, 2, 3, 4 \text{ и } 8)$ .

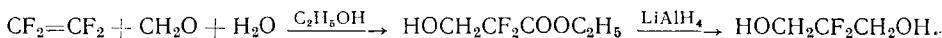
Фторсодержащие диолы чаще всего получают восстановлением сложных эфиров, ангидридов дикарбоновых кислот или дикетонов, а также гидролизом эпоксидов. Диолы образуются и при взаимодействии реагента Гриньяра со сложными диэфирами или дикетонами.

а. Восстановление фторсодержащих сложных диэфиров, ангидридов дикарбоновых кислот или дикетонов. Одним из доступных и широко применяемых в лабораторных условиях способов получения фторсодержащих диолов является восстановление сложных эфиров фторсодержащих дикарбоновых кислот при помощи литийалюминийгидрида или боргидрида натрия<sup>56-62</sup>.

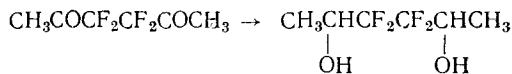


где  $n=2, 3, 4$  и  $8$ .

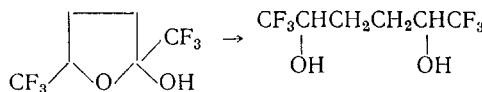
Вместо эфиров могут быть взяты ангидриды<sup>63</sup> или хлорангидриды<sup>64</sup> дикарбоновых кислот. При действии литийалюминийгидрида на дихлорангидрид дифтормалоновой кислоты образуется 2,2-дифторпропандиол-1,3, который получен также восстановлением литийалюминийгидридом этилового эфира *a,a*-дифтор- $\beta$ -оксипропионовой кислоты, полученного по реакции Принса<sup>65</sup>:



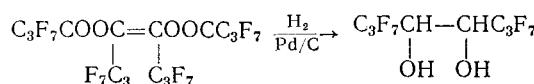
Восстановление фторсодержащих дикетонов также приводит к образованию диолов с хорошими выходами. Так, при действии литийалюминийгидрида на 3,3,4,4-тетрафторгександион-2,5 получен 3,3,4,4-тетрафторгександиол-2,5<sup>35</sup>.



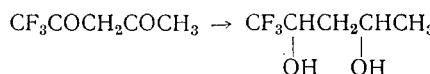
При восстановлении 2,5-бис-(трифторметил)-2-окситетрагидрофурана получен 1,1,1,6,6,6-гексафтторгександиол-2,5, который, по мнению авторов, представляет собой смесь оптических изомеров (*D*-, *L*- и мезо-конфигурации)<sup>35</sup>



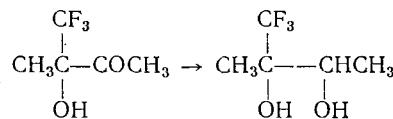
При восстановлении диэтиловых эфиров перфторянтарной, глутаровой и адипиновой кислот водородом в автоклаве при 130—250° в присутствии катализатора (смеси окисей меди, хрома и кальция или бария) образуются соответствующие диолы с выходами примерно 50%<sup>66</sup>. Гидрирование ди-(перфторбутират)перфтороктен-4-диола-4,5 (см. стр. 1072) приводит к 4,5-дигидроперфтороктандиолу-4,5<sup>67</sup>.



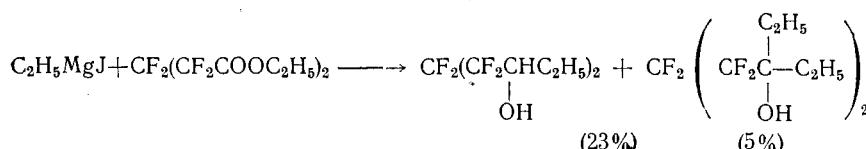
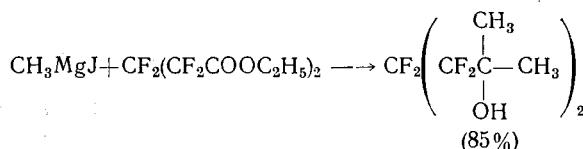
Восстановлением трифторметилацетона водородом под давлением в присутствии никеля был получен 1,1,1-трифторментандиол-2,4<sup>32</sup>

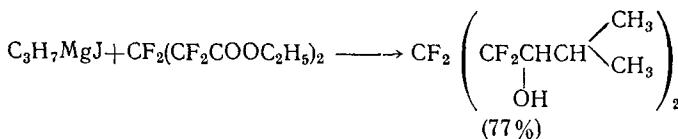


При действии изопропилата алюминия на 3-(трифторметил)-3-оксибутанон-2 образуются 3-(трифторметил)бутандиол-2,3<sup>23</sup>

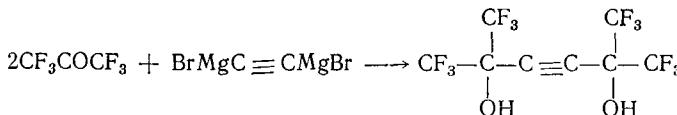


б. *Присоединение реактивов Гриньяра к сложным диэфирам или ди-кетонам.* Для получения вторичных и третичных диолов часто применяют способ, основанный на взаимодействии карбонильных соединений (сложных эфиров или кетонов) с реактивом Гриньяра. Некоторые фторсодержащие гликоли были получены при взаимодействии диэтилового эфира перфторглутаровой кислоты с  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ . Интересно отметить, что при действии метилмагнийиодида образуется третичный диол — 1,1,5,5-тетраметил перфторпентандиол-1,5 с выходом 85%, в то время как при действии этилмагнийиодида и изопропилмагнийиодида образуется, в основном, соответствующий вторичный диол, а третичный диол — только в небольшом количестве как побочный продукт<sup>33</sup>.

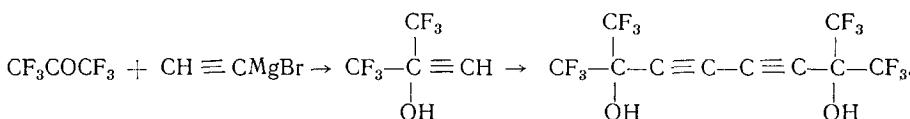




Интересная реакция между перфторацетоном и ацетилендимагнийдибромидом приводит к 1,1,4,4-тетра-(трифторметил) бутиндиолу-1,4<sup>68</sup>.

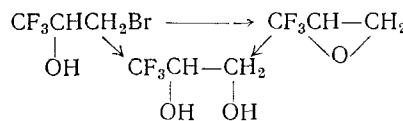


Взаимодействием ацетиленмагнийбромида с перфторацетоном был получен бис-(трифторметил)-этинилкарбинол, который при окислении кислородом в присутствииmonoхлористой меди дал 1,1,6,6-тетра(трифторметил)гексадиин-2,4-диол-1,6<sup>69</sup>.

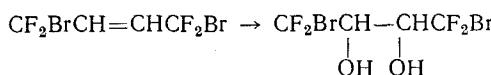


Аналогично были получены 1,1,4,4-тетра(хлордифторметил)-бутиндиол-1,4 и 1,1,6,6-тетра(хлордифторметил)гексадиин-2,4-диол-1,6<sup>69</sup>.

в. *Гидролиз фторсодержащих эпоксидов и другие методы.* Фторсодержащие эпоксиды, вследствие влияния фторалкильной группировки, более устойчивы к гидролизу, чем нефтфторированные эпоксиды. Однако при нагревании их с кислотами легко образуются фторсодержащие диолы. Так, например, 3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропан при кипячении с 1%-ной серной кислотой превращается в 3,3,3-трифторпропандиол-1,2, который был также получен при нагревании 1-бром-3,3,3-трифторпропанола-2 со щелочью и последующем нагревании с разбавленной серной кислотой<sup>70</sup>.



Аналогично, из соответствующих эпоксидов, были получены 4,4,5,5,6,6,6-гептафторгександиол-2,3; 5,5,6,6,7,7,7-гептафтороктандиол-3,4 и другие фторсодержащие диолы<sup>71</sup>. Фторсодержащие диолы могут быть получены также окислением фторсодержащих олефинов. Так, при окислении 1,4-дигидро-1,1,4,4-тетрафторбутена-2 перманганатом калия при 5—10° получен 1,4-дигидро-1,1,4,4-тетрафторбутандиол-2,3 с хорошим выходом<sup>50</sup>:

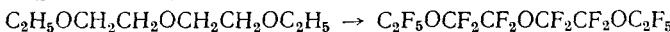


#### 4. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОСТЫЕ ДИЭФИРЫ

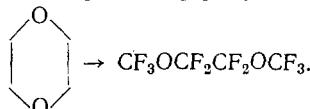
Фторсодержащие простые моноэфиры широко изучены, так как они очень легко получаются присоединением спиртов к фторсодержащим олефинам, однако соответствующие диэфиры до настоящего времени изучены мало.

Хотя, как указывалось выше, перфторированных диолов не существует, перфторированные простые диэфиры оказались очень устойчивыми.

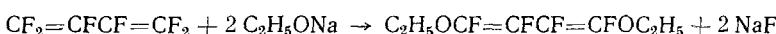
В данный обзор не включены такие диэфиры, как  $R_fO(CH_2)_nOR_f$ , которые можно считать производными нефторированных диолов. Некоторые перфтордиэфиры были получены электрохимическим фторированием соответствующих нефторированных диэфиров. Например, из диэтилового эфира дигликоля при электрохимическом фторировании был получен перфтордиэтиловый эфир дигликоля. Этот эфир рекомендуется для применения в качестве смазки<sup>72</sup>.



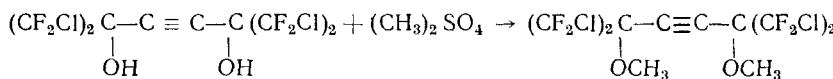
Интересно, что при электрохимическом фторировании диоксана вместо перфтордиоксана был получен перфтордиметиловый эфир гликоля<sup>72</sup>:



Как известно, основным методом получения фторсодержащих моноэфиров является взаимодействие фторсодержащих олефинов со спиртами. Тем не менее реакция фторсодержащих диолефинов со спиртами почти не изучена. Единственным примером может служить реакция перфторбутадиена с этилатом натрия, приводящая к 1,4-диэтокси-перфторбутадиену-1,3<sup>73</sup>:



Алкилированием фторсодержащих диолов также получают диэфиры. Так, при действии диметилсульфата на 1,1,4,4-тетра-(дифторхлорметил)-бутин-2-диол-1,4 был получен 1,4-диметокси-1,1,4,4-тетра-(дифторхлорметил)-бутин-2<sup>69</sup>:

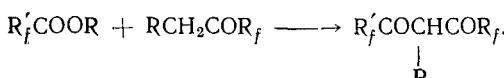


#### 5. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИКЕТОНЫ

Фторсодержащие монокетоны широко изучены. Они могут быть синтезированы всеми классическими методами, кроме пиролиза солей фторсодержащих карбоновых кислот.

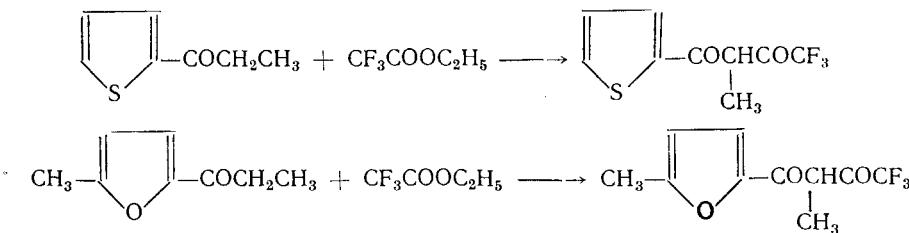
Перфторированные дикетоны и диальдегиды вообще неизвестны. Большинство известных фторсодержащих дикетонов относится к  $\beta$ -дикетонам. Главным способом синтеза их оказалась реакция Кляйзена.

При действии фторсодержащих сложных эфиров на кетоны или фторированные кетоны типа  $R_f^*COCH_2R$  в присутствии алкоголята натрия образуются  $\beta$ -дикетоны с хорошими выходами<sup>74-78</sup>:



В реакцию Кляйзена вступают не только алифатические, но и циклические, ароматические и гетероциклические кетоны. Так, 2-пропионилтиофен

и 2-пропионил-5-метилфуран, реагируя с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты, образуют соответствующие  $\beta$ -дикетоны<sup>78</sup>:



Следует отметить, что пропиофенон гладко реагирует с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты с образованием  $\beta$ -дикетона, в то время как бутирофенон и капрофенон при реакции с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты дают только незначительные количества  $\beta$ -дикетонов и, в основном, алкилтрифторметилкетон<sup>78</sup>:



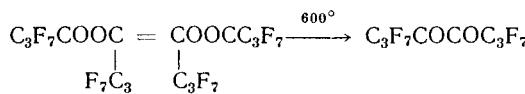
где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

Реакция Фриделя — Крафтса также была использована для получения  $\beta$ -дикетонов. Так, при взаимодействии хлорангидрида диформалоновой кислоты с бензолом в присутствии хлористого алюминия с хорошим выходом был получен бис-бензоидифторметан<sup>64</sup>:

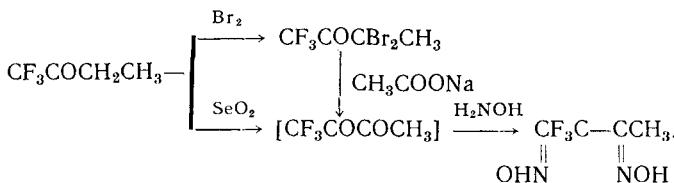


Фторсодержащие  $\beta$ -дикетоны, вследствие влияния фторалкильной группировки, склонны к образованию енольных форм и устойчивых хелатных комплексов, которые могут быть использованы для синтеза полимерных клемневидных комплексных соединений.

Единственным выделенным фторсодержащим  $\alpha$ -дикетоном является перфтороктандион-4,5, который образуется при пиролизе ди-(перфторбутират) перфтороктен-4-диола-4,5<sup>67</sup>

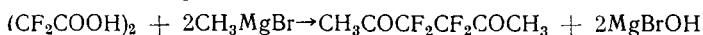


Другие  $\alpha$ -дикетоны были получены только в виде диоксимов. Так, бромированием 1,1,1-трифторбутанона-2 получают 1,1,1-трифтор-3,3-дигидробутанон-2, который при кипячении с гидроксиламином в присутствии ацетата натрия дает диоксим 1,1,1-трифторбутандиона-2,3. Последний был получен также окислением 1,1,1-трифторбутанона-2 окисью селена в водной среде и выделен также в виде диоксима:

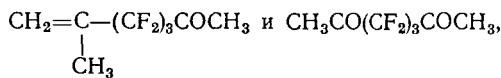


Аналогично был получен диоксим 3,3,3-трифторпропандиона-1,2<sup>79</sup>.

Единственным представителем  $\gamma$ -дикетонов является 3,3,4,4-тетрафтор-4-оксипентан-2,5, который был получен взаимодействием перфторянтарной кислоты с метилмагнийбромидом



В тех же условиях из перфторглутаровой кислоты получена смесь



которую разделить не удалось<sup>35</sup>.

## 6. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

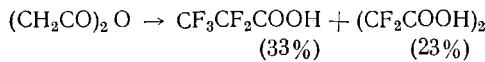
Большой интерес к фторсодержащим дикарбоновым кислотам обусловлен возможностью их использования в реакциях поликонденсации и для получения других фторсодержащих бифункциональных соединений.

Поликонденсацией фторсодержащих дикарбоновых кислот (перфторадипиновой, перфторсебациновой и других) или их хлорангидридов с диолами, меркаптанами или диаминами получены полиэфиры, политиоэфиры, полiamиды и полиуретаны<sup>30, 31, 51, 61, 62, 80-85</sup>, однако число полимерных соединений, полученных на базе фторсодержащих дикарбоновых кислот, очень ограничено из-за малой доступности этих кислот.

Более обстоятельно изучены перфторянтарная, -глутаровая и -адипиновая кислоты. Синтезированы также перфторпробковая, -себациновая кислоты и некоторые их высшие аналоги. Фторсодержащие дикарбоновые кислоты с нечетным числом атомов углерода изучены мало. Известны также некоторые фторсодержащие ненасыщенные дикарбоновые кислоты, такие, как дифторфумаровая, -малеиновая и другие.

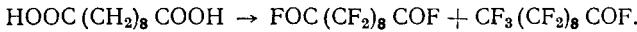
Для синтеза фторсодержащих дикарбоновых кислот применялись следующие способы: электрохимическое фторирование дикарбоновых кислот, окисление фторсодержащих углеводородов и некоторые другие.

*a. Электрохимическое фторирование дикарбоновых кислот.* В настоящее время электрохимическое фторирование применяется не только в лабораторном, но и в промышленном масштабе, например для получения трифторуксусной кислоты. Однако с увеличением числа атомов углерода в исходных карбоновых кислотах выходы фторированных кислот сильно снижаются, что ограничивает применение этого способа для получения высших перфтордикарбоновых кислот. При электрохимическом фторировании ангидрида янтарной кислоты наряду с перфторпропионовой кислотой была получена перфторянтарная кислота<sup>58</sup>

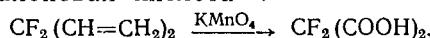


Фторирование ангидрида адипиновой кислоты дает лишь незначительное количество перфторадипиновой кислоты<sup>58, 85</sup>.

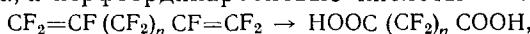
При электрохимическом фторировании себациновой кислоты образуется смесь фторуглеродов, фторангидрида перфторпеларгоновой кислоты и фторангидрида перфторсебациновой кислоты<sup>82, 86</sup>:



*б. Окисление фторсодержащих олефинов.* Основным способом получения фторсодержащих дикарбоновых кислот является окисление фторсодержащих диолефинов и олефинов, из которых чаще всего используют более доступные циклические олефины. При окислении 3,3-дифторпентадиена-1,4 (см. стр. 1053) перманганатом калия при 60° получена дифтормалоновая кислота<sup>16</sup>:

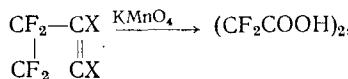


При окислении  $\alpha,\omega$ -перфтордиенов (см. стр. 1056) перманганатом калия в водно-ацетоновой среде с хорошими выходами получены соответствующие  $\alpha,\omega$ -перфтордикарбоновые кислоты<sup>30, 87</sup>.



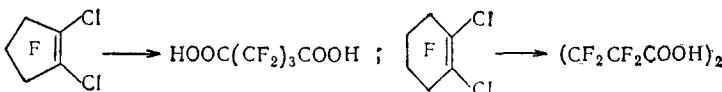
где  $n=4, 6, 8$  и  $12$ .

Более доступным методом получения некоторых фторсодержащих дикарбоновых кислот является окисление фторсодержащих циклических олефинов. Так, при окислении перфтор- или 1,2-дихлорперфтор циклобутена получена перфторянтарная кислота<sup>88</sup>



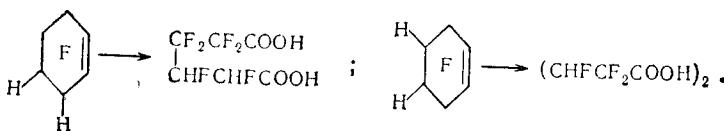
где  $\text{X}=\text{Cl}$  и  $\text{F}$ .

Аналогично, при окислении 1,2-дихлорперфторциклогексена образуется перфторглутаровая кислота<sup>89, 91</sup>, а 1,2-дихлорперфторциклогексен дает перфторадипиновую кислоту<sup>90, 92-94</sup>.

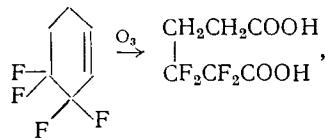


Этим способом были получены адипиновые кислоты с различной степенью фторирования.

Интересно, что из продуктов фторирования бензола были выделены 3,4- и 4,5-дигидроперфторциклогексены-1. Первый при окислении дает ( $\pm$ )-эритро-2,3-дигидроперфторадипиновые кислоты, а последний — *D*, *L*-3,4-дигидроперфторадипиновые кислоты<sup>95, 96</sup>,



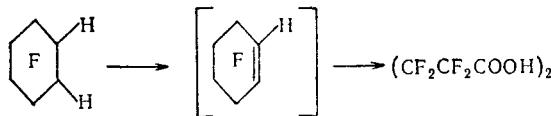
При дальнейшем окислении 2,3-дигидроперфторадипиновая кислота дает перфторянтарную кислоту, а 3,4-дигидроперфторадипиновая кислота — перфтормалоновую. Следует отметить, что окисление идет намного легче и с лучшими выходами в ацетоновой или водно-ацетоновой среде, чем в воде, причем фторсодержащие олефины окисляются легче, чем нефторированные, вероятно, за счет их большей электрофильности<sup>93</sup>. В качестве окислителя вместо перманганата калия может быть использован озон. Так, при озонировании 3,3,4,4-тетрафторциклогексена-1 в хлористом метилене получена 2,2,3,3-тетрафторадипиновая кислота<sup>97</sup>:



Аналогично была получена 3,3,4,4-тетрафторадипиновая кислота.

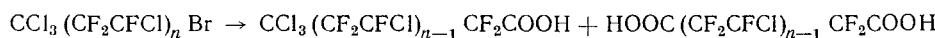
Некоторые фторсодержащие алканы также могут окисляться перманганатом калия в нейтральной среде с образованием дикарбоновых кислот. Этим способом из 1,2-дигидроперфторциклогексана получена

перфторадипиновая кислота. Очевидно, во время реакции происходит отщепление фтористого водорода от 1,2-дигидроперфторциклогексана с образованием 1-гидроперфторциклогексена, который затем и окисляется:

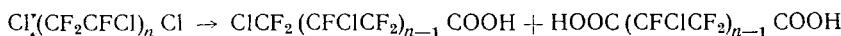


Аналогично из 1,2-дигидроперфторцикlobутана получена перфторянтарная кислота<sup>98</sup>.

Новым типом реакции окисления является взаимодействие галоидозамещенных фторуглеродов, имеющих концевые группы  $-\text{CFCI}_2$ ,  $-\text{CFCI}\text{J}$  и  $-\text{CFCI}\text{Br}$  с олеумом, приводящее к фторангидридам фторсодержащих карбоновых кислот. Группировки  $-\text{CCl}_3$  и  $-\text{CF}_2\text{Cl}$  более устойчивы, поэтому при нагревании галоидозамещенных фторуглеродов типа  $\text{CCl}_3(\text{CF}_2\text{CFCI})_n\text{Br}$  или  $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCI})_n\text{Cl}$  с олеумом в автоклаве главными продуктами реакции были монокарбоновые кислоты и лишь незначительные количества дикарбоновых кислот<sup>99-101</sup>



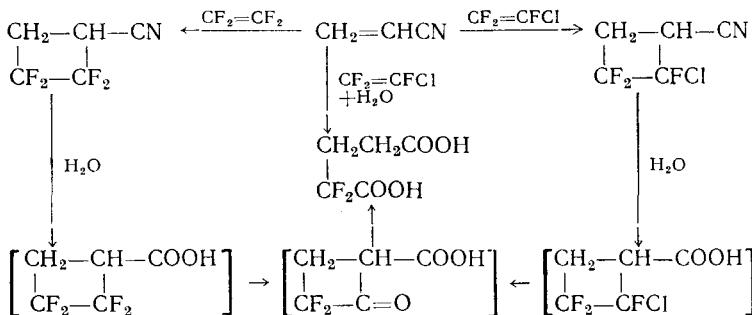
и



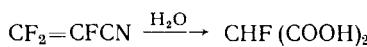
где  $n=2-4$ .

Полученные кислоты в чистом виде выделены не были. С увеличением длины цепи алканов для реакции требуются более жесткие условия.

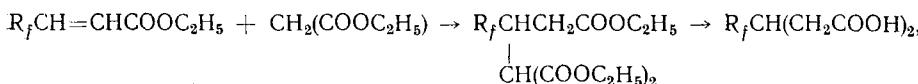
в. *Другие методы.* При взаимодействии акрилонитрила с тетрафторэтиленом в автоклаве при  $150^\circ$  в присутствии терпена-В образуется 1-циан-2,2,3,3-трифторцикlobутан, который при гидролизе едким натром превращается в 2,2-дифторглутаровую кислоту с выходом 30 %. Эта кислота синтезирована также гидролизом 1-циан-2-хлор-2,3,3-трифторцикlobутана, полученного из акрилонитрила и хлортрифторэтилена в автоклаве при  $150^\circ$  в присутствии воды и гидрохинона<sup>102</sup>.



При попытке получить перфторакриловую кислоту щелочным гидролизом перфторакрилонитрила, вместо перфторакриловой была получена фтормалоновая кислота<sup>103</sup>:

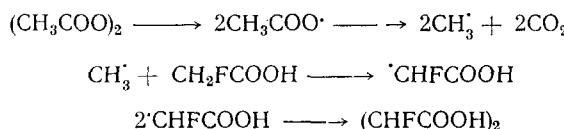


Некоторые фторсодержащие дикарбоновые кислоты были получены гидролизом фторсодержащих сложных эфиров, для получения которых найдены другие, более доступные методы. Так, этиловый эфир малоновой кислоты в присутствии алкоголята натрия легко присоединяется к этиловому эфиру  $\beta$ -(перфторалкил)-акриловой кислоты с образованием диэтилового эфира  $\alpha$ -карбетокси- $\beta$ -(перфторалкил)-глутаровой кислоты; последний при гидролизе дает  $\beta$ -(перфторалкил)-глутаровую кислоту<sup>60</sup>:



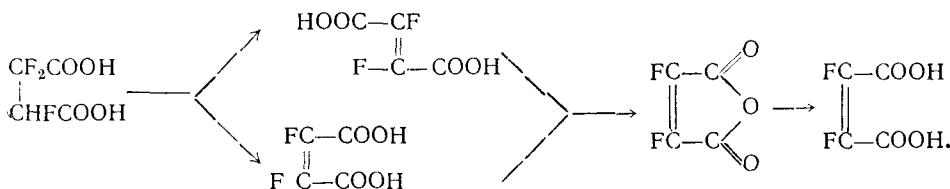
где  $R_f = C_3F_7$  и  $C_7F_{15}$ .

Представляет интерес димеризация радикалов, генерируемых из фторсодержащих монокарбоновых кислот. Так, при действии перекиси ацетила на фторуксусную кислоту была получена 2,3-дифторянтарная кислота<sup>104</sup>:

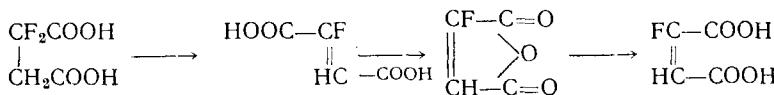


Аналогично из дифторуксусной кислоты получена перфторянтарная кислота.

Синтезированы несколько фторсодержащих ненасыщенных кислот (дифторфумаровая, малеиновая и другие). При отщеплении фтористого водорода от 2-гидроперфторянтарной кислоты получают смесь двух изомеров — дифторфумаровую и дифтормалеиновую кислоты. Обе кислоты при действии пятиокиси фосфора дают ангидрид дифтормалеиновой кислоты, который при гидролизе превращается в дифтормалеиновую кислоту:



При отщеплении фтористого водорода от 2,2-дифторянтарной кислоты образуется только фторфумаровая кислота, которая при действии пятиокиси фосфора дает ангидрид фтормалеиновой кислоты; последний при гидролизе легко превращается во фтормалеиновую кислоту<sup>105,106</sup>.

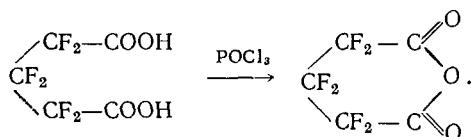


## 7. АНГИДРИДЫ И ХЛОРАНГИДРИДЫ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

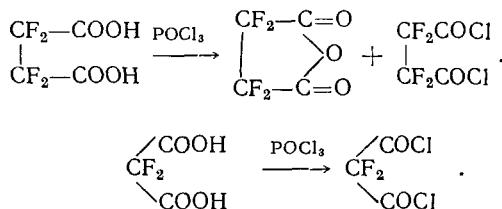
Ангидриды фторсодержащих дикарбоновых кислот образуются только из тех кислот, которые могут образовывать пяти- и шестичленные циклы. Ангидриды перфтормалоновой, -адипиновой и -себациновой кислот неизвестны.

Ангидриды фторсодержащих дикарбоновых кислот образуются при нагревании фторсодержащих дикарбоновых кислот с пятиокисью фосфора<sup>105, 106</sup>. В отличие от нефторированных дикарбоновых кислот, фтор-

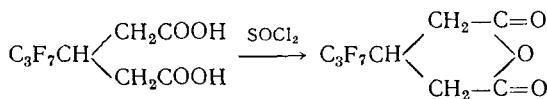
содержащие дикарбоновые кислоты при действии хлорокиси фосфора или хлористого тионила чаще образуют ангидриды, а не хлорангидриды. Так, при действии хлорокиси фосфора на перфторглутаровую кислоту получается ее ангидрид<sup>83</sup>:



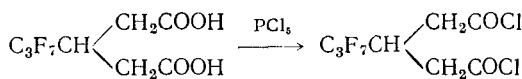
В этих условиях перфторянтарная кислота дает смесь ангидрида и хлорангидрида, однако перфтормалоновая кислота образует только хлорангидрид:<sup>64</sup>



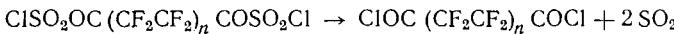
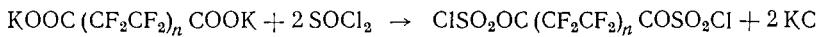
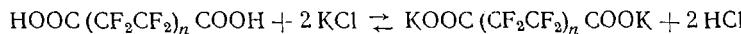
При взаимодействии хлористого тионила с 3-(перфторпропил)-глутаровой кислотой вместо хлорангидрида также образуется ее ангидрид:<sup>60</sup>



Показано<sup>83</sup>, что при действии пятихлористого фосфора на перфторглутаровую кислоту ее хлорангидрид получается с очень низким выходом и происходит разложение кислоты с выделением углекислого газа. Тем не менее, при действии на 3-(перфторпропил)-глутаровую кислоту пятихлористого фосфора был получен ее хлорангидрид<sup>60</sup>



При действии пятихлористого фосфора на перфторадипиновую и перфторсебациновую кислоты получены хлорангидриды этих кислот. Однако, вследствие возгоняемости пятихлористого фосфора, полученные хлорангидриды с трудом поддаются очистке. Хлористый тионил реагирует с перфтордикарбоновыми кислотами только в присутствии катализитических количеств хлористого калия, давая хлорангидриды этих кислот с хорошими выходами<sup>30,31</sup>:



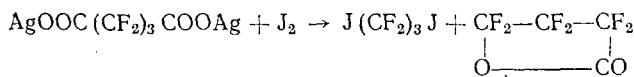
где  $n=2$  и  $4$ .

Вместо хлористого калия может быть взят пиридин, с которым реакция протекает моментально (вероятно, вследствие лучшей растворимости пиридиновых солей перфтордикарбоновых кислот в хлористом

тиониле), однако образующийся при реакции хлоргидрат пиридина взрывается при нагревании, что также мешает очистке полученных хлорангидридов.

Фторангидрид перфторадипиновой кислоты был получен электрохимическим фторированием адипиновой кислоты, причем ни выхода, ни констант его указано не было<sup>85</sup>.

При нагревании серебряной соли перфторглутаровой кислоты с иодом Хауптшайн и сотрудники наряду с 1,3-диодперфторпропаном получили перфтор- $\gamma$ -бутиrolактон<sup>107</sup>



Однако по данным Тирса<sup>108</sup>, полученный Хауптшайном и сотрудниками перфтор- $\gamma$ -бутиrolактон на самом деле является фторангидридом перфторянтарной кислоты.

#### 8. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

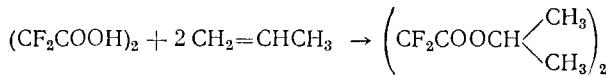
Сложные эфиры фторсодержащих дикарбоновых кислот имеют большое значение для идентификации фторсодержащих дикарбоновых кислот, а в некоторых случаях и для их получения. Кроме того, чаще всего именно из них получают фторсодержащие диолы и диамиды.

Эфиры фторсодержащих дикарбоновых кислот получают главным образом этерификацией дикарбоновых кислот спиртами, но существует также много других способов их получения.

*a. Этетификация фторсодержащих дикарбоновых кислот.* Этетификация фторсодержащих дикарбоновых кислот была осуществлена классическими методами взаимодействия фторсодержащих дикарбоновых кислот со спиртами в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов применялись хлористый водород (газ), концентрированная серная кислота, *p*-толуолсульфокислота, фторсульфоновая кислота и некоторые другие<sup>58, 61, 62, 82, 88, 109</sup>.

Для получения метиловых эфиров дикарбоновых кислот часто применяют диазометан; так, при действии диазометана на дифторалоновую кислоту с хорошим выходом был получен диметиловый эфир дифторалоновой кислоты<sup>16, 27</sup>.

Этетификация фторсодержащих дикарбоновых кислот осуществляется также при взаимодействии их с олефинами. В присутствии катализитических количеств концентрированной серной кислоты или *p*-толуолсульфокислоты перфторянтарная кислота присоединяется к пропилену с образованием диизопропилового эфира перфторянтарной кислоты:<sup>110</sup>



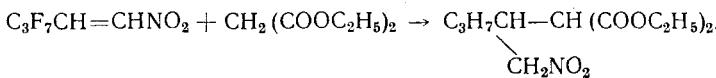
Аналогично был получен диэтиловый эфир перфторянтарной кислоты.

Сложные эфиры получаются также при взаимодействии хлор- или фторангидридов со спиртами.

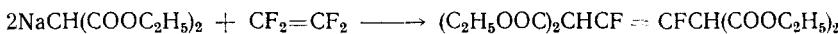
*b. Присоединение диэтилового эфира малоновой кислоты к ненасыщенным соединениям и кетонам.* Диэтиловый эфир малоновой кислоты, имеющий подвижные атомы водорода, может присоединяться к фторсодержащим ненасыщенным соединениям или кетонам с образованием фторсодержащих производных малонового эфира, которые при гидро-

лизе дают фторсодержащие моно- или дикарбоновые кислоты, в зависимости от строения исходных веществ.

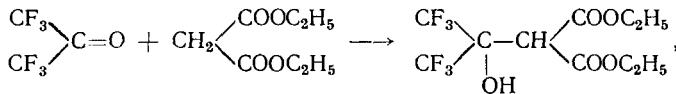
В присутствии этилата натрия диэтиловый эфир малоновой кислоты легко присоединяется к 1-нитро-3,3,4,4,5,5,5-гептафторпентену, давая этиловый эфир 2-этилкарбокси-3-(нитрометил)-4,4,5,5,6,6,6-гептафторкарбоновой кислоты<sup>111</sup>:



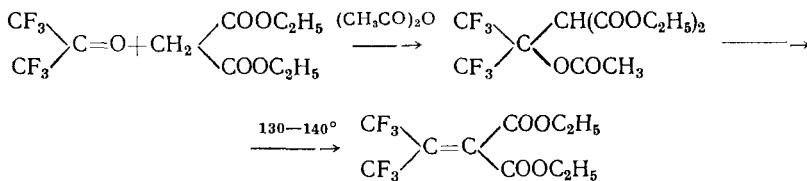
Аналогично был получен диэтиловый эфир  $\alpha$ -карбетокси  $\beta$ -(перфторалкил)-глутаровой кислоты (см. стр. 1068). При действии малонового эфира на тетрафторэтилен в присутствии натрия образуется 1,1,4,4-тетра(карбетокси)-2,3-дифторбутен-2<sup>40</sup>:



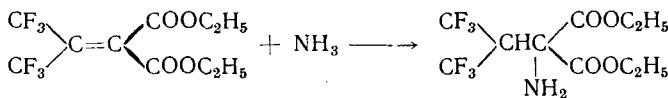
Перфторацетон с малоновым эфиром в присутствии пиридина образует этиловый эфир  $\beta$ -оксигексафторизопропилмалоновой кислоты<sup>112</sup>:



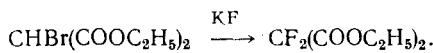
а в присутствии уксусного ангидрида и хлористого цинка диэтиловый эфир  $\beta$ -ацетоксигексафторизопропилмалоновой кислоты, который при низкотемпературном пиролизе в присутствии катализитического количества поташа отщепляет уксусную кислоту, давая этиловый эфир гексафторизопропилиденмалоновой кислоты<sup>107,113</sup>:



Из этого эфира присоединением амиака получается диэтиловый эфир  $\alpha$ -аминогексафторизопропилмалоновой кислоты<sup>113</sup>:

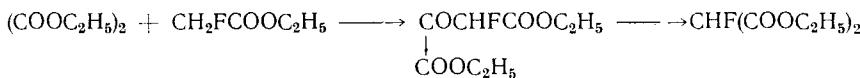


*в. Другие методы.* При действии фтористого калия на этиловый эфир броммалоновой кислоты вместо ожидаемого эфира фтормалоновой кислоты было получено небольшое количество этилового эфира дифтормалоновой кислоты<sup>114</sup>:

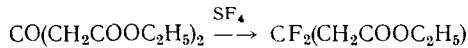


Диэтиловый эфир фтормалоновой кислоты был получен только при пиролизе диэтилового эфира щавелевофтормалоновой кислоты, который, в свою очередь, получен взаимодействием диэтилового эфира щавелевой

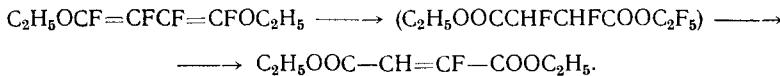
кислоты с этиловым эфиром фторуксусной кислоты в присутствии этилата натрия<sup>114-116</sup>:



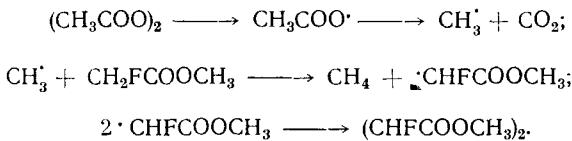
При действии четырехфтористой серы на диэтиловый эфир ацетондикарбоновой кислоты с хорошим выходом получен диэтиловый эфир 3,3-дифтор-глутаровой кислоты<sup>117</sup>:



Эфиры фторсодержащих дикарбоновых кислот должны получаться также гидролизом простых диэфиров типа  $\text{ROCF}_2-\text{X}-\text{CF}_2\text{OR}$ , однако таких соединений пока не известно. Синтезирован только диэтиловый эфир фторэтилен-1,2-дикарбоновой кислоты гидролизом 1,4-диэтокси-перфторбутадиена-1,3<sup>73</sup> (см. стр. 1062):



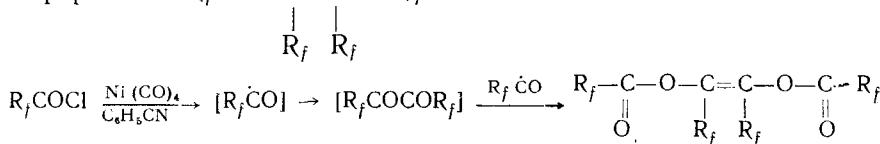
При разложении перекиси ацетила в метиловом эфире фторуксусной кислоты происходит рекомбинация фторсодержащих радикалов и образуется диметиловый эфир 1,2-дифторянтарной кислоты<sup>118</sup>:



## 9. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИОЛОВ

При взаимодействии фторсодержащих диолов с монокарбоновыми кислотами или их хлорангидридами получены сложные эфиры диолов.

Интересно отметить, что хлорангидриды перфторкарбоновых кислот при действии тетракарбонила никеля в бензонитриле образуют сложные эфиры типа  $\text{R}_f\text{COOC}=\text{COOR}_f$ <sup>67</sup>

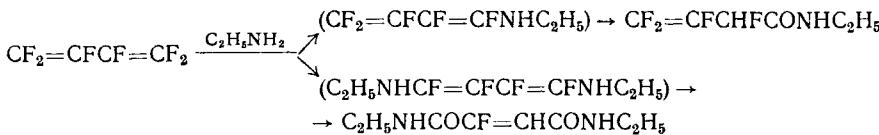


где  $\text{R}_f = \text{C}_3\text{F}_7$  и  $\text{H}(\text{CF}_2)_4$ .

## 10. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИАМИДЫ И ИМИДЫ

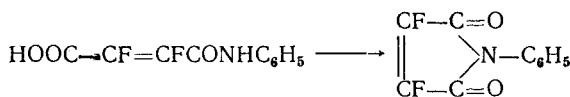
Важными производными фторсодержащих дикарбоновых кислот являются их диамиды. Большинство фторсодержащих диамидов получено взаимодействием хлорангидридов или эфиров фторсодержащих дикарбоновых кислот с аммиаком или с аминами в эфире или в водной среде. При взаимодействии ангидридов фторсодержащих дикарбоновых кислот с аммиаком образуются только моноамиды<sup>105, 119</sup>.

Специфическим способом получения фторсодержащих амидов является присоединение амиака и аминов к фторолефинам с последующим гидролизом продуктов присоединения. Так, гидролиз продукта присоединения этиламина к перфторбутадиену приводит к бис-этиламиду фторэтилен-1, 2-дикарбоновой кислоты, наряду с соответствующимmonoамидом<sup>73</sup>:



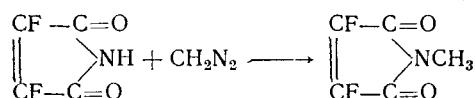
Фторсодержащие имиды были получены нагреванием фторсодержащих диамидов с концентрированной серной кислотой. Таким способом были получены имиды перфторянтарной, глутаровой кислот и т. д.<sup>73,120</sup>.

При нагревании моноанилида дифтормалеиновой кислоты также образуется N-фенилимид дифтормалеиновой кислоты<sup>105</sup>:



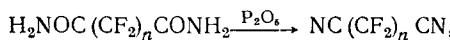
Аналогично был получен N-*p*-хлорфенилимид дифтормалеиновой кислоты.

Имид дифтормалеиновой кислоты с диазометаном дает N-метилимид<sup>120</sup>



## 11. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИНИТРИЛЫ И ДИАМИДИНЫ

Фторсодержащие динитрилы мало изучены. Известны динитрилы перфторглутаровой и перфторадипиновой кислот, которые были получены отщеплением воды от соответствующих диамидов пятиокисью фосфора<sup>90,121</sup>

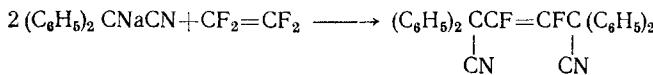


где  $n = 3,4$ .

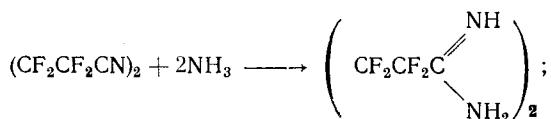
Перфторакрилонитрил при нагревании димеризуется с образованием динитрила<sup>103</sup>:

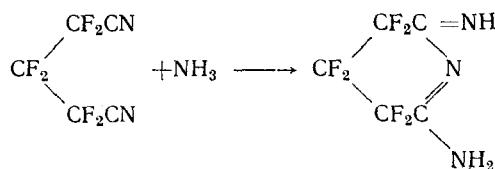


При взаимодействии натриевого производного нитрила дифенилуксусной кислоты с тетрафторэтиленом получен 1,4-дициан-1,4,4-тетрафенилдифторбутен-2<sup>40</sup>:

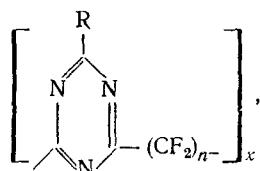


Реагируя с жидким амиаком, перфторадиподинитрил дает диамидин, а перфторглутародинитрил образует имидин:





Как диамидины, так и имиды при нагревании с моноамидинами выше их температуры плавления образуют политриазины:



где  $n = 3$  и  $4$ .

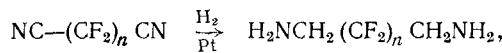
Полученные политриазины по внешнему виду напоминают агат и обладают высокой термостойкостью. При нагревании до  $350^\circ$  наблюдается только незначительное уменьшение их веса<sup>122</sup>.

## 12. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИАМИНЫ

Фторсодержащие диамины почти не известны. Имеются патентные<sup>80</sup> данные о получении фторсодержащих полиамидов в виде нити, однако других сведений о синтезе и применении полиамидов нет.

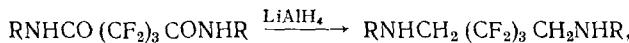
Перфтордиаминов типа  $\text{H}_2\text{N}(\text{CF}_2)_n\text{NH}_2$  не существует, так как в момент их образования они отщепляют фтористый водород, давая перфтординитрилы.

Известны 2,2,3,3,4,4-гексафторпентаметилендиамин и 2,2,3,3,4,4,5,5,-октафторгексаметилендиамин, синтезированные восстановлением соответствующих динитрилов водородом в присутствии окиси платины<sup>90, 121</sup>:



где  $n=3$  и  $4$ .

Синтезированы некоторые вторичные диамины восстановлением N-замещенных диамидов перфторглутаровой кислоты литийалюминий-гидридом<sup>123</sup>:



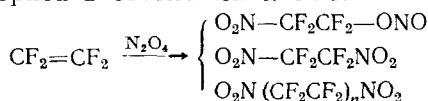
где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$ , трет- $\text{C}_4\text{H}_9$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2$ . Попытка восстановить N-замещенные диамиды перфторянтарной кислоты оказалась неудачной, так как реакция сопровождалась взрывом.

## 13. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИНИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Фторсодержащие динитросоединения мало изучены. Большинство известных фторсодержащих динитросоединений, получено присоединением двуокиси азота к фторсодержащим олефинам.

Хасс<sup>124</sup>, Коффман<sup>65</sup> и Хасзельдин<sup>125</sup> сообщали, что при реакции тетрафторэтилена и трифторхлорэтилена с двуокисью азота образуются соответственно 1,2-динитротетрафторэтан и 1,2-динитротрифторхлорэтан. По-видимому, нечеткость эксперимента или специфичность условий реакции не позволили авторам заметить ряд других интереснейших продуктов, образующихся при этом, и изучить эти реакции.

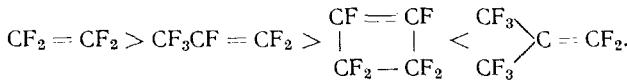
Исследуя нитрование перфторолефинов двуокисью азота Куняц и сотрудники<sup>126</sup> установили, что процесс протекает более сложно, что он в значительной степени зависит от особенностей вовлекаемого в реакцию фторолефина и приводит к образованию интересных веществ. Так, при взаимодействии тетрафторэтилена с двуокисью азота в среде неполярных растворителей наряду с небольшими количествами теломеров тетрафторэтилена, образуется смесь 1,2-динитротетрафторэтана и  $\beta$ -нитротетрафторэтилнитрита в соотношении 1:1.



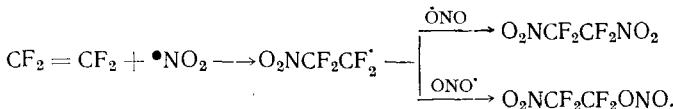
При нитровании тетрафторэтилена в среде полярных растворителей уменьшается выход динитросоединения. Реакции перфторпропилена и перфторизобутилена с двуокисью азота в отсутствие растворителей протекают в более жестких условиях.

Интересно отметить, что при нитровании в этих условиях перфторпропилена, в качестве почти единственного продукта реакции образуется  $\beta$ -нитроперфторпропилнитрит и лишь незначительное количество 1,2-динитроперфторпропана. В случае перфторизобутилена образуются 1,2-динитроперфторизобутан и  $\beta$ -нитроперфторизобутилнитрит в равных отношениях.

В соответствии с экспериментальными данными, фторолефины по реакционной способности в отношении к двуокиси азота могут быть расположены в ряд:

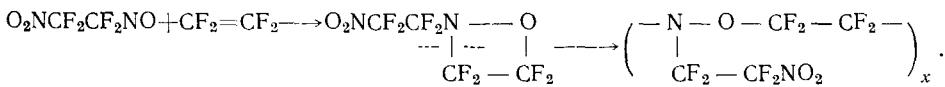


Условия, при которых осуществляется нитрование фторолефинов, характер получающихся продуктов и ряд других фактов свидетельствуют о радикальном механизме этой реакции.



Тетрафторэтилен реагирует с окисью азота, давая 1,2-динитротетрафторэтан, однако главным продуктом реакции является 1-нитро-2-нитрозотетрафторэтан<sup>127</sup>.

Интересно отметить, что 1-нитро-2-нитрозотетрафторэтан, гладко реагируя с тетрафторэтиленом, дает оксазетидин или его полимер.



Реакция проходит при 0—20° и приводит к образованию полимера с выходом 60—65 %. Полученные полимеры представляют собой вязкие масла или эластомеры, в зависимости от их молекулярного веса, обладающие высокой морозостойкостью.

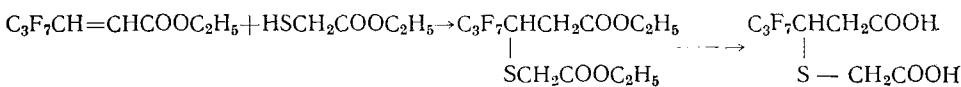
Присоединением нитрометана к фторсодержащим нитроолефинам также получены динитросоединения. Так, в присутствии метилата натрия нитрометан присоединяется к 1-нитро-3,3,4,4,5,5-гептафторпентену с образованием 1,3-динитро-2-(перфторпропил) пропана с хорошим выходом<sup>111</sup>:



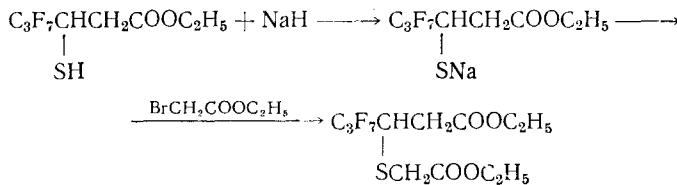
#### 14. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОАТОМЫ

Фторсодержащие бифункциональные соединения, содержащие гетероатомы, мало изучены. Синтезировано несколько фторсодержащих тиа-, окса- и азасоединений и элементсодержащих фтордиолефинов. К первой группе относятся аза-, окса- и тиадикарбоновые кислоты и их производные; ко второй — соединения типа  $(CF_2=CF)_nM$  и их производные, где  $M=Hg, P, As, Sb, Si$  и  $Sn$ . Эти соединения пока не нашли никакого применения.

*а. Фторсодержащие тиа-, окса- и азасоединения.* Большинство тиа- и азасоединений были получены присоединением сложных эфиров, содержащих меркапто- или амино-группы к фторсодержащим ненасыщенным сложным эфирам, что позволяет получить фторсодержащие бифункциональные соединения с более длинными цепями. В присутствии четвертичного основания  $\alpha$ -меркаптоуксусный эфир присоединяется к этиловому эфиру  $\beta$ -(перфторпропил)-акриловой кислоты с образованием диэтилового эфира 4-тиа-3-(перфторпропил)-адипиновой кислоты, который при гидролизе муравьиной кислоты превращается в кислоту<sup>60, 128, 129</sup>.

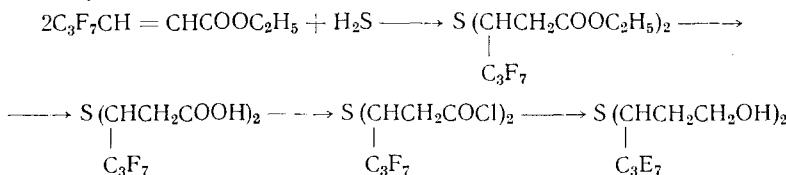


Этот эфир был получен также взаимодействием  $\alpha$ -бромууксусного эфира с меркаптидом этилового эфира  $\beta$ -меркапто- $\beta$ -(перфторпропил)-пропионовой кислоты, который получается при действии гидрида натрия на этиловый эфир  $\beta$ -меркапто- $\beta$ -(перфторпропил)-пропионовой кислоты<sup>128</sup>.



Аналогично были получены азасоединения. Однако получить окса- соединения этими способами не удается.

Взаимодействием этилового эфира  $\beta$ -(перфторпропил)-акриловой кислоты с сероводородом в пиридине в присутствии четвертичного основания образуется диэтиловый эфир 3,5-бис-(перфторпропил)-4-тиапимелиновой кислоты, который был превращен в кислоту, хлорангидрид и соответствующий диол<sup>60</sup>:



Оксасоединения были получены присоединением фторсодержащих диолов к ненасыщенным соединениям. Так, при присоединении 2,2,3,3,4,4-гексафторпентандиола к акрилонитрилу получается 6,6,7,7,8,8-гексафтор 4,10-диоксатридекадинитрил, который при гидролизе спиртовым раствором хлористого водорода превращается в этиловый эфир; послед-

**Фторсодержащие бифункциональные соединения**

Соединения	Выход, %	T <sub>кип.</sub> , °C/мм	T <sub>пл.</sub> , °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> *	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> *	Ссылки на литературу
	1	2	3	4	5	
<i>Диолефины</i>						
CF <sub>2</sub> =C=CF <sub>2</sub>		—38				42, 43, 135, 136
CF <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>	56	—27				44—47, 137
CF <sub>2</sub> =CClCCl=CFCl		104/740				135
CF <sub>2</sub> =C=C=CF <sub>2</sub>		—5				49, 50
CF <sub>2</sub> =CFCCl=CFCl		72				135
CF <sub>2</sub> =CClCCl=CF <sub>2</sub>		69	1,3832			135, 138
CFCl=CFCl=CFCl	78	79	1,403			22, 135, 139
CF <sub>2</sub> =CFCF=CFCl		35				140
CF <sub>2</sub> =CFCl=CF <sub>2</sub>		37				135, 139, 141
CF <sub>2</sub> =CF—CF=CF <sub>2</sub>	3—98	7,4	—132	1,378	1,553 (—20)	14, 15, 18, 21, 22, 27, 36, 37, 135, 138, 139, 142—145
CF <sub>3</sub> CF=C=CF <sub>2</sub>	~1	6				146
CF <sub>2</sub> =CFCH=CFCl	64	53	1,3804	1,431 (24)		18
CF <sub>2</sub> =CFCH=CF <sub>2</sub>	80	15,5				18, 21
CF <sub>2</sub> =CH—C≡CH	85	0±2°				147
CF <sub>2</sub> =CFCF=CH <sub>2</sub>	54	—12				13, 148
CF <sub>2</sub> =CHCH=CF <sub>2</sub>	80	5				39, 141, 149
CF <sub>2</sub> =CFCF=CHF	80	16,5	1,3427	1,342 (0)		18, 21
CF <sub>2</sub> =CClCH=CH <sub>2</sub>						141
CF <sub>3</sub> CH=C=CH <sub>2</sub>	44	16				48
CF <sub>2</sub> =CFCH=CH <sub>2</sub>	65—88	8,0				18, 19, 21
CF <sub>2</sub> =CHCF=CH <sub>2</sub>	42	16,9				19
CFCl=CHCH=CH <sub>2</sub>		53,4	1,4267	1,066 (25)		150
CH <sub>2</sub> =CFCl=CH <sub>2</sub>						151
CF <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	50	3,5—5	1,338	1,0 (2)	20, 141, 150, 152	
CH <sub>2</sub> =CFCF=CH <sub>2</sub>		5—8	—92	1,373	1,001 (0)	9, 153
CH <sub>2</sub> =CHCF=CH <sub>2</sub>		12,0	1,400	0,843 (4)		154—156
CF <sub>2</sub> (CCl)=CCl <sub>2</sub>	91	101/13	—40,8	1,5171	1,748	16
CF <sub>2</sub> =CFC(CF <sub>3</sub> )=CF <sub>2</sub>		37		1,3250	1,289	18, 135, 157
CF <sub>2</sub> =C(CF <sub>2</sub> Cl)=CCl=CHCl	54	43/38		1,4125(25)		69
CF <sub>2</sub> =C(CF <sub>3</sub> )—CH=CF <sub>2</sub>	78	32,8	1,3087	1,494 (0)		157
CF <sub>2</sub> =CF—CH=CHCF <sub>3</sub>		50,5	1,3322	1,389 (22)		18
CF <sub>2</sub> =CHCF <sub>2</sub> CH=CF <sub>2</sub>		45	1,3583	1,3935		158
CF <sub>2</sub> =C(CF <sub>3</sub> )—CH=CH <sub>2</sub>	78	32	1,3372	1,310 (0)		157
CF <sub>3</sub> CH=CFCH=CHCH <sub>3</sub>	60	44	1,3689	0,9974 (+24)		159
CF <sub>3</sub> CH=CHCH=CH <sub>2</sub>	75	45	1,3751	1,027		32
CF <sub>2</sub> =CFC <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	65	38/870	1,3435	1,0324 (27)		159
CF <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )—CF=CH <sub>2</sub>	60	50	1,3631	1,095 (25)		19, 39
CH <sub>2</sub> =C(CF <sub>3</sub> )—CH=CH <sub>2</sub>	20	41	1,3485	1,064	32, 34, 160, 161	
CF <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	83	47	—135	1,3552	0,9368	16
CF <sub>2</sub> =CHC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	61	35		1,3705	0,946 (25)	17, 20, 39, 150
CF <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )—CH=CH <sub>2</sub>	23	39		1,3760	0,9582 (25)	20, 39, 150, 152
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )—CF=CH <sub>2</sub>		47	1,397	0,847 (25)		155, 156
CFCl=CFCl=CFCl=CFCl	46	132		1,4324	1,6116 (25)	23, 24
CF <sub>2</sub> =CFCF=CFCl=CF <sub>2</sub>	56	65/748			1,537 (25)	23
CF = C—CF=CF <sub>2</sub>						13
CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub>						
CF—CF—CF=CF <sub>2</sub>						13
CF—CF <sub>2</sub>						
CF <sub>2</sub> =CCl(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CCl=CF <sub>2</sub>	32	113,9	—34,4	1,3613	1,6789	38, 136
CF <sub>2</sub> =CF(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	83	59,6	—70,0	1,296	1,609	31, 38
CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH=CHCH=CHJ	0,5	104/46				25
CF <sub>3</sub> CH=CHCH=CHCF <sub>3</sub>	66	85,5		1,3403	1,286 (25)	35
CF <sub>2</sub> =CFCH=C(CH <sub>3</sub> )—CF <sub>3</sub>		71		1,3531	1,350 (22)	18
CF <sub>3</sub> CH=CHC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	58	74		1,3780	1,052	32
CH <sub>2</sub> =C(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> )—CH=CH <sub>2</sub>		54		1,3328(24)		161
CH <sub>2</sub> =CH(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	67	75,5		1,3415	1,135	35
CF <sub>2</sub> =CFCH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	42	52		1,3606	0,8538 (24)	159

\* В скобках указаны температуры, для которых приведен удельный вес и показатель преломления, если они не были равны 20°.

П р о д о л ж е н и е

1	2	3	4	5	6	7
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{CJCF}_3$	9	60/77				26
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_7)-\text{CH}=\text{CH}_2$		68		1,3260		161
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CJCH}_3$		54/7		1,3260		26
$(\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2)_2$	72,5	106		1,3020	1,695	28-31
$(\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF})_2$	78	99				27
$(\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CFCl})_2$	51	58/20				27
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CClCl}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$		123		1,3462	1,6838	162
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$		92		1,2886	1,6998 (25)	41
$\begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array}$						
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{CJCF}_3$	~2	83/56				26
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_7)-\text{CH}=\text{CJCF}_2\text{F}_3$	4	86/100				26
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$	74	140		1,3682	1,4110	33
$\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CH}_2)_8\text{CF}=\text{CH}_2$		87/4		1,4036	0,9978	163
$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CF}=\text{CF}_2$	67,8	148		1,3100	1,796	30, 31
$\text{CF}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$		111,5		1,2994	1,7359 (25)	41
$\begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array}$						
$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CF}_2\text{CF}_2)_2$	85	34/4		1,3620	1,228	33
$\text{CF}_2=\text{CFCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	72	25/35		1,3810	0,838 (24)	159
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_9)_2$	12	86/19		1,3884	1,214	33
$(\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CF}=\text{F})_2$		115/20				27
$(\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl})_2$	56	150/0,1				27
$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CF}=\text{CF}_2$	60	181		1,3115	1,826	28-31
$(-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_9)_2$	10	92/14		1,3800	1,250	33
$(=\text{CFC}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9)_2$	30	91/1				40
$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CF}=\text{CF}_2$	72,9	147/33	73			30, 31
$(=\text{CFC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	9		82			40

Д и о л ы

$\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	30	69,5/10	25,3	1,3617	1,505	70
$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	93		52,5			56, 64
$\text{CF}_2\text{BrCHOHCHOHCF}_2\text{Br}$		80/1	74,5			50
$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	90		85			56, 58, 63, 66
$\text{CF}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$		77/23	66,5			164
$\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	83	104/20				165
$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	93		77,5			56, 63, 66
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CF}_3)\text{OHCHOHCH}_3$		58/5,5		1,3866	1,3282 (25)	34
$\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OHCH}_3$	85	78/3		1,3798	1,294	32
$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	88		68			56, 57, 66, 166
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			90			167
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CHOHCHOHCH}_3$						71
$\text{HOCH}_2(\text{C}_4\text{HF}_7)\text{CH}_2\text{OH}$		139/15	20-30			59
$\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCF}_3$	75		75-120*			35
$\text{CH}_3\text{CHOHCF}_2\text{CF}_2\text{CHOHCH}_3$	64	201		1,3865	1,359 (25)	35
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CHOHCHOH}_2\text{H}_5$			88			71
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$						71
$[\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{OH}]_2$	71		51			69
$[\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}]_2$	57,3		59			68
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}-\text{CHC}_3\text{F}_7$	50		71			67
$\begin{array}{c}   \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c}   \\ \text{OH} \end{array}$						
$\text{HO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	63		77			68
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	62	82/0,1		1,3752		60
$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CHOH}_2\text{H}_5)_2$	23		94			33
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})_2$	82		78			33
$[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{OH}]_2$	79		79			69
$[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}]_2$	83,3		70 **			68
$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	85		136			166
$[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$	98		81			33
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CHOH}_2\text{H}_7)_2$	77		80			33
$\text{CF}_2[\text{CF}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]_2$	5		68			33

\* Смесь D-, L- и мезоформ.

\*\* Гидрат.

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7
<i>Простые диэфиры</i>						
CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCF <sub>3</sub>		13				72
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>		96,6/737		1,250	1,617 (30)	72
{CF=CPOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	41,8	83—5/17		1,3871	1,1883	73
[=CFOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		58—65/40				168
{≡CC(CF <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	46	67/0,2		1,4061(25)		69
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COCF=CFOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>						168
<i>Дикетоны</i>						
CF <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCF <sub>3</sub>	72	63				74, 75
CF <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	62—80	107		1,3892		74—77
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	84,5	411/631		1,3729		76
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	45	128—130				35
CF <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84	124/755		1,3954	1,22	77
CF <sub>3</sub> COCH(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	4,9	123/755		1,356	1,22	77
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	78,5	56/38		1,3646		76
CF <sub>3</sub> COCH(CH <sub>3</sub> )COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66	148/735		1,3921	1,22	77, 78
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COCOC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>		95				67
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	80	68/33		1,3589		76
CF <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	87	88/64		1,4103	1,43	77
CF <sub>3</sub> COCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	34	113/98				78
CF <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	55	65/6		1,4196	1,09(23)	77
<i>Дикарбоновые кислоты</i>						
CF <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	63		147			16, 27, 109
CHF(COOH) <sub>2</sub>			135			103, 114
HOOCCF=CFCOOH ( <i>транс</i> -)	34		268—270			105, 106
HOOCCF=CFCOOH ( <i>цис</i> -)			219—220			105, 106
HOOCCF <sub>2</sub> COCOOH	81		116—118			170
(CFC1COO1) <sub>2</sub>	62	100—105/0,1				22
HOOCF <sub>2</sub> CFC1COOH	85		55			105, 106
(CF <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	96	150/15	145—116			38, 88, 98, 104, 119
HOOCCH=CFCOOH ( <i>транс</i> -)	77		236—237			105
HOOCCH=CFCOOH ( <i>цис</i> -)	78		132—133			105
HOOCCHFCF <sub>2</sub> COOH	83		111—112			105, 106
HOOCCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH	79		154—155			105, 170
(CHFCOOH) <sub>2</sub>						104
HOOCF <sub>2</sub> CH(OH)COOH	57		139—140			170
CFC1(CF <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>		130—145/0,1				99
CF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	90	134/3	78—88			89—91, 93
HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCOOH						170
HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH	30		103			102
(CFC1CF <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	51					27, 90
(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	86		134			30, 31, 57, 90, 92—94, 171
HOOCF <sub>2</sub> CHFCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH	54		128			59, 95, 172, 173
HOOCCH(F <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH			116			172—174
HOOCF <sub>2</sub> CHCOCOOH						170
HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH						
HOOCCH <sub>2</sub> CHFCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOII			126			93, 95, 96
(CHFCF <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>			163			95, 174
HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH						97
(CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>			247			97
HOOC(CF <sub>2</sub> CFC1) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH		145—165/0,2				99
HOOCF <sub>2</sub> C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOH			60			109, 175
CF <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> (COOH) <sub>2</sub>						176
HOOC(CF <sub>2</sub> CFC1) <sub>3</sub> COOH	75	140—160/1				100
HOOC(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	95		143			30, 31
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CH(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	94		121			60
HOOC(CF <sub>2</sub> CFC1) <sub>4</sub> CF <sub>2</sub> COOH			105			99
HOOC(CF <sub>2</sub> CFC1) <sub>4</sub> COOH		155/0,6				100
HOOC(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	92	160				30, 31, 80, 82, 87
HOOC(CF <sub>2</sub> CFC1) <sub>4</sub> CF <sub>2</sub> COOH						99
HOOC(CF <sub>2</sub> CFC1) <sub>4</sub> COOH		140/0,08				100
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CH(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	53		125			60
HOOC(CF <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH		71,8	191			30, 31

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7
<i>Ангиидриды дикарбоновых кислот</i>						
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>	89	128	20	1,4179 (25)		105, 106, 177
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>	81	78		1,3661 (25)		105
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>	62	54		1,3240	1,6209	63, 64, 119
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>	76	162		1,4452 (25)		105, 178
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>		122				105
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>	76,5	72		1,3190	1,6541(25)	83
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>	86	93/0,2	48,5			60
<chem>CC(=O)C(F)(F)C(=O)C(F)(F)O</chem>						
<i>Хлор- и фторангидриды дикарбоновых кислот</i>						
<chem>CCl2(COCl)2</chem>		66,8				64
<chem>CCl2(COCl)2</chem>		86				64
<chem>CCl2(COF)2</chem>	44—56	18	—59			107, 108
<chem>CCl2CF2COCl2</chem>	78,3	131		1,3488	1,679	30, 31
<chem>CCl2CF2COF2</chem>						85
<chem>(C4HF7)(COCl)2</chem>		138				59
<chem>C3F7CH(CH2COCl)2</chem>	88	65/1,6		1,3926		60
<chem>ClOC(CF2)3COCl</chem>	80	101/23	29	1,3336	1,771 (37)	30, 31
<chem>C7F15CH(CH2COCl)2</chem>	73	80/0,7		1,3699		60
<i>Сложные эфиры дикарбоновых кислот</i>						
<chem>CCl2(COOCCH3)2</chem>	81	60/12	—35	1,3721	1,3059	16, 27, 114
<chem>CH3OOCF2CFC1COOCH3</chem>	61	492		1,3908 (25)		105
<chem>(CF2COOCH3)2</chem>		173		1,3555 (25)		120
<chem>(CHFCOOCH3)2</chem>	53	68/0,7				118
<chem>CCl2(COOCCH2CF3)2</chem>	57	157		1,326	1,525	64
<chem>CCl2(CF2COOCH3)2</chem>	80	100/34	—34	1,3518	1,4856	89
<chem>CH3OOCF2CH2COCOOCH3</chem>		89/3		1,4064 (25)		170
<chem>CH3OOCF2CH2CH2COOCH3</chem>	70	65/12				102
<chem>(CFC1CF2COOCH3)2</chem>		145/2				27
<chem>(=CFCOOCH2H5)2 (цис-)</chem>		55/1,4		1,4121 (25)		105
<chem>(=CFCOOCH2H5)2 (транс-)</chem>		72/1,1		1,4273 (25)		105
<chem>C2H5OOCFCOOC2H5</chem>	38	63/1		1,3972 (25)		170
<chem>C2H5OOCFCFC1COOC2H5</chem>		219		1,3945 (25)		105
<chem>(CF2COOC2H5)2</chem>	60	89/15		1,3690	1,2640	58,88,107,110,119
<chem>(CF2COSC2H5)2</chem>		108/8				107
<chem>C2H5OOC—CH=CFCOOC2H5</chem>	83,6	74/1,5		1,4330	1,4456	73
<chem>C2H5OOC—COCHFCOOCH2H5</chem>	67	95/1,5		1,42	1,261	114—116
<chem>C2H5OOC—CHFCF2COOC2H5</chem>		75/2				105
<chem>C2H5OOC—CH2CF2COOC2H5</chem>	81	205/749		1,3912 (25)		105, 170
<chem>C2H5OOCCH(OH)CF2COOC2H5</chem>	74	69/0,5		1,4078 (25)		170
<chem>CF2(CF2COOC2H5)2</chem>	81—95	76/3—5		1,3585	1,3444	90, 120, 121
<chem>CH3OCCO—CHCF2COOCH3</chem>						170
<chem>COOCH3</chem>						
<chem>CF2(CF2COSC2H5)2</chem>	90	122/8		1,4351	1,3858(25)	83
<chem>CF2(CH2COOC2H4)2</chem>	29	63/2		1,4038 (25)		117
<chem>C2H5OOCFC2CH2CH2COOC2H5</chem>		127/28				102

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7
$(CF_3)_2C=C(COOC_2H_5)_2$	87,6	59/6		1,3720	1,3025	113
$(CF_2CF_2COOC_2H_5)_2$	71	70/2-3		1,3541	1,4026	90, 94, 166, 179, 18
$(CF_3)_2C(OH)-CH(COOC_2H_5)_2$	78,5	58/1		1,3700	1,3730	112
$(CF_3)_2CHC(NH_2)(COOC_2H_5)_2$	53	60/1		1,3840	1,4534	113
$C_2H_5OOCFC_2C(OH)COOC_2H_5$	92		113			170
$\begin{array}{c} CH_2COOH \\   \\ [CF_2COOCH(CH_3)_2]_2 \end{array}$	88	83/5		1,3728		110
$(CF_2CH_2COOC_2H_5)_2$				1,3920 (25)		106
$CF_3CFCF_2COOC_2H_5$		112/14		1,361 (12)		109
$\begin{array}{c} CF_2CF_2COOC_2H_5 \\   \\ CF_3CCl=C(CF_3)CH(COOC_2H_5)_2 \end{array}$						
$(CF_2CF_2COOCH_2CH=C_2H_2)_2$		80/1		1,4018	1,3659 (29)	181
$(CF_3)_2C-OOCCH_3$	41,7	150-160/30		1,3842	1,3608	179
$\begin{array}{c} CH(COOC_2H_5)_2 \\   \\ C_3F_7CHCH(COOC_2H_5)_2 \end{array}$	49	112/10				68
$\begin{array}{c} CH_2NO_2 \\   \\ C_3F_7CHCH(COOC_2H_5)_2 \end{array}$	49	145/9		1,3904		111
$[CF_2CF_2COOCH(CH_3)_2]_2$						179
$C_3F_7CH(CH_2COOC_2H_5)_2$	92	232/745				60
$C_2H_5OOCCH_2CHCF_2COOC_2H_5$	25	79/1,5		1,3738	1,320	170
$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\   \\ CF_3(CH_2)_3C(COOC_2H_5)_2 \end{array}$	59	125/1		1,4215 (25)		
$\begin{array}{c} NHCHO \\   \\ (CF_2COSC_4H_9)_2 \end{array}$			87			182
$(CF_2)_3(COOCH_2C_3F_7)_2$		85-105/		1,4719	(25)	183
$C_2H_5OOC(CF_2)_8COOC_2H_5$	59	<0,01				
$[CF_2CF_2COO(CH_2)_3CH_3]_2$	59	129/30		1,3142	1,7090 (24)	184
$[CF_2CF_2COO(CH_2)_3CH_3]_2$	86	156/27		1,341	1,592 (25)	82, 166
$[CF_2CF_2COOCH_2CH(CH_3)_2]_2$	86	126/8,5		1,3725	1,2744 (25)	180
$[CF_2CF_2COOCH_2CH(CH_3)_2]_2$	57	118/8		1,3697	1,2671 (25)	180
$[CF_2CF_2COOCH(CH_3)C_2H_5]_2$	87	111/5		1,3680	1,2643 (25)	180
$[CF_2CF_2COOC(CH_3)_3]_2$		100-110/8				
$C_3F_7CHCH(COOC_2H_5)_2$	90	104/0,7		1,3900	1,306	60
$\begin{array}{c} CH_2COOC_2H_5 \\   \\ [=CFCH(COOC_2H_5)_2]_2 \end{array}$	48,5	145/1		1,4452		40
$CF_2(CF_2COOC_6H_{13})_2$	74	158/5		1,3938	1,4447 (25)	180
$(CF_2CF_2COOC_6H_{13})_2$	58	155/3,5		1,3888	1,2038 (25)	180
$(CF_2COSC_{10}H_7)_2$			130			184

Сложные эфиры из фторсодержащих диолов

$CF_3COOCHCH_2CHOOCF_3$	75	158		1,3350		32
$CH_3COOCHCH_2CHOOC-CH_3$	88	188		1,3809		32
$\begin{array}{c} CF_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$						
$[CH_3COOCH(CF_3)CH_2]_2$	100	133/75		1,3630	1,310 (26)	35
$[CH_3COOCH(CH_3)CF_2]_2$	87	205		1,3870	1,246 (25)	35
$(C_3F_7COOCH_2CF_2)_2CF_2$	62	131/30		1,3140	1,7085 (23)	184
$(C_3F_7COOCH_2CF_2CF_2)_2$	72	85/1,5		1,360	1,734 (25)	184
$(C_3F_7COOCH_2CF_2CF_2)_2$	77	112/1		1,3793	1,3181 (25)	185
$(C_3F_7COOC=COOCC_3F_7)_2$	5	89/19				67
$\begin{array}{c} F, C_3 \\   \\ C_3F_7 \end{array}$						
$(NO_2C_6H_4COOCH_2)_2CF_2$			107			64
$(CH_3C_6H_4SO_3CH_2CF_2)_2CF_2$	79		92			123
$\begin{array}{c} H(CF_2)_4C= \\   \\ H(CF_2)_4COO \end{array}$	19	167/20		1,3255		64
$(NO_2C_6H_4COOCH_2CF_2)_2$						
$(C_6H_5COOCH_2)_2(C_4HF_5)$	66		105			57
$\begin{array}{c} \equiv C-C(CF_2Cl)_2SO_3C_6H_4CH_3 \end{array}$	75		74			59
$\begin{array}{c} (CF_2)_4COOCH_2(CF_2)_4H_2 \\   \\ (CF_2)_4COOCH_2(CF_2)_4H_2 \end{array}$	Колич.		189			69
$\begin{array}{c} (CF_2)_4COOCH_2(CF_2)_4H_2 \\   \\ (CF_2)_4COOCH_2(CF_2)_4H_2 \end{array}$	Колич.		58			31
			110			31

## Продолжение

1	2	3	4	5	6	7
<i>Диамиды дикарбоновых кислот</i>						
$\text{CF}_2(\text{CONH}_2)_2$			206			16, 27, 169
$\text{CHF}(\text{CONH}_2)_2$			198			128
$\text{H}_2\text{NCOCF}=\text{CFCCONH}_2$ ( <i>транс</i> )	84		>280			105
$\text{H}_2\text{NCOCHFCF}_3\text{CONH}_2$	78		195			105
$\text{H}_2\text{NCOCF}_2\text{CFCICONH}_2$	83		250			105
$(\text{CF}_2\text{CONH}_2)_2$			261			79, 119, 169
$(\text{CHFCOCONH}_2)_2$						133
$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CONH} \\   \\ \text{CF}_2 \end{array}$						121
$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CONH} \\   \\ \text{CF}_2 \end{array}$						90, 121
$\text{H}_2\text{NCO}(\text{CF}_2)_3\text{CONH}_2$	96		208			90, 94, 121
$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2)_2$			237			59, 172
$\text{H}_2\text{NCOCF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{CONH}_2$			205			172
$\text{H}_2\text{NCOCHF}(\text{CF}_2)_3\text{CONH}_2$			180			96
$(\text{CHFCF}_2\text{CONH}_2)_2$			206			109
$\text{CF}_3\text{CFCF}_2\text{CONH}_2$	70		168			
$\begin{array}{c} \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2 \\   \\ \text{CF}_2 \end{array}$						
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CONHCH}_3)_2$	87,5		144			123
$(\text{CF}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$			142			119
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCOCH}=\text{CFCCONH}_2\text{H}_4$			55			73
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5)_2$	91,3		120			123
$\text{H}_2\text{NCO}(\text{CF}_2)_3\text{CONH}_2$			239			30, 31, 82, 123
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)_2)_2$	62		139			123
$(\text{CF}_2\text{CONHC}_4\text{H}_9)_2$			130			119
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CONHCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$	45		135			123
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CONHC}_4\text{H}_9)_2$	88		117			123
$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CONHC}(\text{CH}_3)_3)_2$	66		120			123
$(\text{CF}_2\text{CONHC}_4\text{H}_9)_2$			227			64
$\left[ \text{CF}_2\text{CON} \left( \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \right]_2$						119
$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$	Колич.		196			30, 31
$(\text{C}_4\text{HF}_7)_2(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$			164			59
$(\text{C}_4\text{HF}_7)_2(\text{CONHC}_4\text{H}_{11})_2$			196			59
$[(\text{CF}_2)_2\text{CONHC}_6\text{H}_5]_2$	Колич.		199			30, 31
$(\text{CF}_2\text{CONHC}_{18}\text{H}_{37})_2$			105			119

### Имиды дикарбоновых кислот

$  \begin{array}{c}  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NBr}  \end{array}  $	87				120
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NH}  \end{array}  $	39	48/2		1,4333(25)	105
$  \begin{array}{c}  \text{CFCI}-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NH}  \end{array}  $	80	178	66		120
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NBr}  \end{array}  $	89	159	27		120
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NH}  \end{array}  $					120
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NCH}_3  \end{array}  $			97		120
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_2-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CF}-\text{C}=\text{O} \\     \\  \text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}  \end{array}  $	90		74		105
$  \begin{array}{c}  \text{CF}-\text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CF}-\text{C}=\text{O} \\     \\  \text{NC}_6\text{H}_5  \end{array}  $	46		88		105

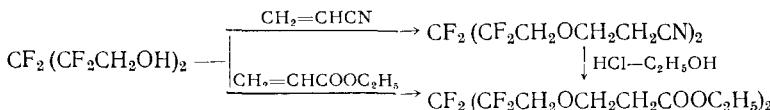
Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	
<i>Динитрилы и диамидины дикарбоновых кислот</i>							
<chem>CN(CF3)3CN</chem> <chem>(CF2CF2CN)2</chem> <chem>CF2-C(=NH)C(F)2</chem> <chem>CF2-C(=NH)C(F)2</chem> <chem>(CF2CF2C(=NH)N)2</chem> <chem>(C6H5)2CCF=CF(C6H5)2</chem> <chem>CN</chem> <chem>CN</chem>	64	38/745 63		1,2770 1,4303		90, 121 90, 121 122 122 40	
			125				
<i>Диамины</i>							
<chem>CF2(CF2CH2NH2)2</chem> <chem>(CF2CF2CH2NH2)2</chem> <chem>CF2(CF2CH2NHCH3)2</chem> <chem>CF2(CF2CH2NHCH2H5)2</chem> <chem>CF2[CF2CH2NHCH(CH3)2]2</chem> <chem>CF2(CF2CH2NHCH2C3F7)2</chem> <chem>CF2(CF2CH2NHCH4H9)2</chem> <chem>CF2[CF2CH2NHC(CH3)3]2</chem>	40 43,8 44 41,4 52,5 39,8 39,2	65/5—6 55/10,5 46/0,05 70/0,55 72/0,04 70/0,5 67/0,37	44	1,3771(26,5) 1,3864(27) 1,3917(25) 1,3278(28) 1,4038(25) 1,4020(26)		90, 121 90, 121 123 123 123 123 123	
<i>Динитросоединения</i>							
<chem>NO2CFC1CFC1NO2</chem> <chem>NO2CF2CCl2NO2</chem> <chem>NO2CF2CFCINO2</chem> <chem>NO2CF2CF2NO2</chem> <chem>CF3CF(NO2)CF2NO2</chem> <chem>(CF3)2C(NO2)CF2NO2</chem> <chem>C3F7CH(CH2NO2)2</chem>	47 47 51 53 76 92 68	55/35 81/103 98 59 —41,5 76 62	12—18 1,4116(25)	1,646 1,674 (25) 1,622 1,6343 1,660		124 125 124, 125 65, 124—126 126 126 111	
<i>Тиа-, окса- и аза-соединения</i>							
<chem>C3F7CHCH2COOH</chem> <chem>SCH2COOH</chem> <chem>C3F7CHCH2COOH</chem> <chem>NHCH2COOH</chem> <chem>CF2(CF2CH2OCH2COCl)2</chem> <chem>CF2(CF2CH2OCH2COOH)2</chem> <chem>CF2(CF2CH2OCH2CONH2)2</chem> <chem>CF2(CF2CH2OCH2CH2CN)2</chem> <chem>S[CH(C3F7)CH2COCl]2</chem> <chem>S[CH(C3F7)CH2COOH]2</chem> <chem>S[CH(C3F7)CH2CH2OH]2</chem> <chem>C3F7CHCH2COOC2H5</chem> <chem>SCH2COOC2H5</chem> <chem>S[CH(CF3)CH2COOC2H5]2</chem> <chem>C3F7CHCH2COOC2H5</chem> <chem>NHCH2COOC2H5</chem> <chem>CF2(CF2CH2OCH2CH2COOCH3)2</chem> <chem>CF2(CF2CH2OCH2COOC2H5)2</chem> <chem>C3F7CHCH2COOC2H5</chem> <chem>CH3NCH2COOC2H5</chem> <chem>CF2(CF2CH2OCH2CH2COOC2H5)2</chem> <chem>S[CHCH2COOC2H5]2</chem> <chem>C3F7</chem>	82 89 93 76 28 85 78 86 85 57 75 22 77 58 70 74		72,5 156 49—52 82 147 180/0,08 86/0,7 156 109/0,2 85/0,4 114/3 80/0,41 3 125/0,06 134/0,1 95/1,9 131/0,07 100/0,6		1,381 1,3892 1,3737 1,3831 1,4028 1,3737 1,3831 1,4028 1,4010 1,3860 1,3763		128, 129 128, 129 129, 130 129, 130 129, 130 130 60 60 60 128, 129 60 129 60 129, 130 129, 130 128, 129 128, 129 129, 130 128, 129 129, 130 128, 129 129, 130 60

## Продолжение

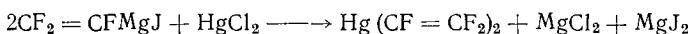
1	2	3	4	5	6	7
<i>Элементсодержащие фтордиолефины</i>						
$(CF_2=CF)_2Hg$		65/17				131
$(CF_2=CF)_2PCl$	60	94		1,4095	1,550 (28)	132, 186
$(CF_2=CF)_2PF$	50	63				132, 186
$(CF_3C\equiv C)_2Hg$			42			134
$(CF_2=CF)_2P$	35,4	99		1,3909	1,6150 (23,5)	132, 186
$(CF_2=CF)_3As$	40	110/746		1,3838	1,8400 (18)	133, 186
$(CF_2=CF)_3Sb$	41	75/74		1,4190	2,06 (24)	133, 186
$(CH_3)_2Sn(CF=CF_2)_2$	65	58/38				187
$CF_2=CFCH=CHSi(CH_3)_3$	78	36/40		1,4151	1,4159 (24)	188
$(CF_2=CF)_3Si$	42	119		1,3621	1,6182	189
$(CF_2=CF)_2PN(C_2H_5)_2$	37,5	60/25		1,4098	1,291 (25)	132, 186
$[CF_2CH=CHSi(CH_3)_3]_2$	23,6	60/60		1,4348	0,9009 (22)	188

ний был получен также прямым присоединением 2,2,3,3,4,4-гексафторпентандиола-1,5 к этиловому эфиру акриловой кислоты<sup>129,130</sup>.



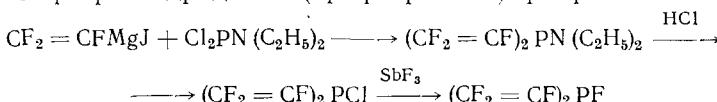
Следует отметить, что связь C—O—C в соединениях этого типа сравнительно неустойчива, и при гидролизе щелочью или минеральными кислотами происходит ее разрыв с образованием диола. Однако при осторожном гидролизе вышеупомянутого эфира муравьиной кислотой с хорошим выходом получается соответствующая кислота, которая была превращена в хлорангидрид и диамид<sup>129, 130</sup>.

б. *Элементсодержащие фтордиолефины.* Эти соединения получают при взаимодействии фторсодержащих реактивов Гриньара с хлоридами некоторых элементов. Трифторвинилмагнийиодид, реагируя с сулемой при температуре —10°, образует бис-(трифторвинил)-ртуть<sup>131</sup>:

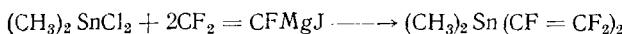


Аналогично были получены Si(CF=CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> и соединения M(CF=CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, где M=P, As и Sb<sup>132, 133</sup>.

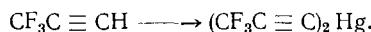
Взаимодействием трифторвинилмагнийиодида с диэтиламиддихлорангидридом фосфористой кислоты образуется диэтиламид бис-(трифторвинил)-фосфинистой кислоты, который при действии хлористого водорода и последующем фторировании трехфтористой сурьмой превращается во фторангидрид бис-(трифторвинил)-фосфинистой кислоты<sup>132</sup>



Из трифторвинилмагнийиодида и дихлорида диметилолова получено диметил-бис-(трифторвинил)-олово<sup>12</sup>:



Описана также бис-(трифторметилэтинил)-ртуть<sup>134</sup>:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Ам. пат. 2567956 (1951); С. А., **46**, 1808 (1952).
2. Ам. пат. 2834766 (1958); С. А., **52**, 15965 (1958); пат. ФРГ 1040248; С. А., **54**, 25939 (1960).
3. А. Л. Клебанский, О. А. Тимофеев, Ж. приклад. химии, **32**, 2294 (1959).
4. А. Л. Клебанский, О. А. Тимофеев, ЖХХ, **30**, 60 (1960).
5. Ам. пат. 2836583 (1958); С. А., **52**, 14223 (1958).
6. W. E. Mochel и другие, Ind. Eng. Chem., **40**, 2285 (1948).
7. А. А. Петров, А. В. Туманова, ЖХХ, **26**, 3314 (1956).
8. Ам. пат. 2757167 (1956); РЖХимии, 1959, 36990.
9. И. М. Долгопольский и сотрудники, Ж. прикл. химии, **31**, 1534 (1958); **31**, 1716 (1958).
10. В. Б. Коршак и сотрудники, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1111.
11. В. А. Храмченко, А. В. Зимин, Ж. Всес. хим. общ.-ва им. Д. И. Менделеева, **6**, 468 (1961).
12. Ам. пат. 2917498; С. А., **54**, 19003 (1960).
13. M. Haupt Scheinp и другие, Chem. Eng. News, **36**, № 38, 48 (1958).
14. Wm. T. Miller и другие, Ind. Eng. Chem., **39**, 401 (1947).
15. Ам. пат. 2777004 (1957); С. А., **51**, 11370 (1957).
16. А. Л. Неппе, E. G. Dewitt, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1548 (1948).
17. P. Targant и другие, Там же, **76**, 2343 (1954).
18. P. Targant, M. R. Lilyquist, Там же, **77**, 3640 (1955).
19. P. Targant и другие, Там же, **77**, 2783 (1955).
20. P. A. Targant, A. M. Lovelace, Там же, **76**, 3466 (1954).
21. J. D. Park и другие, Там же, **78**, 59 (1956).
22. R. N. Haszeldine, J. E. Osbologie, J. Chem. Soc., **1955**, 3880.
23. Ам. пат. 2705229 (1955); С. А., **50**, 2651 (1956).
24. Ам. пат. 2705247 (1955); С. А., **50**, 2651 (1956).
25. R. N. Haszeldine, K. Leedham, J. Chem. Soc., **1952**, 3483.
26. K. Leedham, R. N. Haszeldine, Там же, **1954**, 1634.
27. R. N. Haszeldine, Там же, **1955**, 4302.
28. И. Л. Кунянц, Ли Чжи-юань, В. В. Шокина, Авт. свид. СССР 123157 (1959).
29. И. Л. Кунянц, В. В. Шокина, Ли Чжи-юань, ДАН, **129**, 328 (1959).
30. И. Л. Кунянц, Ли Чжи-юань, В. В. Шокина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1462.
31. Ли Чжи-юань, Кандидатская диссертация, ИНЭОС, АН СССР, М., 1961.
32. A. L. Неппе, R. E. Нінкamp, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5147 (1954).
33. E. T. McVee и другие, Там же, **75**, 2324 (1953).
34. P. Targant, R. E. Taylor, J. Org. Chem., **24**, 1888 (1959).
35. R. H. Groth, Там же, **24**, 1709 (1959).
36. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1954**, 4026.
37. Ам. пат. 2833831 (1958); С. А., **52**, 15564 (1958).
38. W. T. Miller, A. N. Faiberg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4170 (1957).
39. Ам. пат. 2750431 (1956); С. А., **51**, 1241 (1957).
40. D. C. England и другие, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5116 (1960).
41. R. D. Dresden и другие, Там же, **80**, 3007 (1958).
42. T. C. Jacobs, R. S. Вацег, Там же, **78**, 4815 (1956).
43. T. C. Jacobs, R. S. Вацег, Там же, **81**, 606 (1959).
44. A. T. Blomquist, D. T. Longone, Там же, **79**, 4981 (1957).
45. Ам. пат. 2733278 (1956); С. А., **50**, 15575 (1956).
46. W. H. Knoth, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3873 (1960).
47. D. D. Coffman и другие, Там же, **74**, 490 (1956).
48. R. N. Haszeldine и другие, J. Chem. Soc., **1954**, 2040.
49. Ам. пат. 2888447 (1959); С. А., **53**, 18862 (1959).
50. E. L. Martin, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5256 (1959).
51. G. C. Schweiger, R. Robitschek, J. Polymer Sci., **24**, 33 (1957).
52. И. Л. Кунянц, Чень Цин-юнь, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Ж. Всес. хим. общ.-ва им. Д. И. Менделеева, **5**, 114 (1960).
53. Англ. пат. 798824 (1958); С. А., **53**, 2685 (1958).
54. Англ. пат. 797795 (1958); С. А., **53**, 1830 (1959).
55. W. Posteiniek, Ind. Eng. Chem., **50**, 1602 (1958).
56. E. T. McVee и другие, J. Am. Chem. Soc., **74**, 444 (1952).
57. J. Royleance и другие, J. Chem. Soc., **1954**, 4426.
58. М. А. Окатор, Хим. наука и пром., **4**, 675 (1959).
59. A. K. Вагбоуг, J. Appl. Chem., **4**, 341 (1954).
60. E. T. McVee и другие, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2323 (1957).
61. И. Л. Кунянц, М. П. Красуская, Авт. свид. СССР 132212 (1960).

62. И. Л. Куняц, М. П. Красуская, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 190.
63. А. Л. Непе, S. B. Richter, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5421 (1952).
64. E. J. Fear и другие, J. Chem. Soc., **1956**, 3199.
65. D. D. Coffman и другие, J. Org. Chem., **14**, 747 (1949).
66. Ам. пат. 2911441 (1959); С. А., **54**, 2175 (1960).
67. I. I. Dugdall, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5111 (1960).
68. И. Л. Куняц, Чэн Цин-юнь, Н. П. Гамбариан, Изв. АН СССР, **1960**, 687.
69. Н. Е. Simons, D. W. Wiley, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2288 (1960).
70. Е. Т. McVee, Т. М. Burton, Там же, **74**, 3022 (1952).
71. D. A. Rausch и другие, J. Org. Chem., **21**, 1328 (1956).
72. Ам. пат. 2500388 (1950); С. А., **44**, 5236 (1950).
73. И. Л. Куняц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, ДАН, **124**, 1065 (1959).
74. А. Л. Непе и другие, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1819 (1947).
75. R. N. Hasseldine и другие, J. Am. Chem. Soc., **1951**, 609.
76. J. D. Park и другие, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4753 (1953).
77. J. C. Reid, M. Calvin, Там же, **72**, 2948 (1950).
78. L. B. Barkley, R. Levine, Там же, **75**, 2059 (1953).
79. R. Belcher и другие, J. Chem. Soc., **1957**, 2393.
80. Ам. пат. 2570180 (1951); С. А., **46**, 5081 (1952).
81. Ам. пат. 2842524 (1958); С. А., **52**, 17797 (1958).
82. Ам. пат. 2606206 (1952); С. А., **46**, 10979 (1952).
83. М. Haupertschein и другие, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4005 (1952).
84. B. S. Marks, G. C. Schweiger, J. Polymer Sci., **43**, 229 (1960).
85. J. H. Simons, Chem. Eng., **58**, 215 (1951).
86. Англ. пат. 709588 (1954); С. А., **48**, 9241 (1954).
87. И. Л. Куняц, Ли Чжи-юнь, В. В. Шокина, Авт. свид. СССР 127654 (1960).
88. А. Л. Непе, W. J. Zimmerschied, J. Am. Chem. Soc., **69**, 281 (1947); M. W. Buxton и другие, J. Chem. Soc., **1952**, 3830; Пат. ФРГ 856145 (1952); С. А., **47**, 6435 (1953).
89. А. Л. Непе, W. J. Zimmerschied, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1235 (1945).
90. E. T. McVee и другие, Ind. Eng. Chem., **39**, 415 (1947).
91. Ам. пат. 2438484 (1948); С. А., **42**, 5467 (1948).
92. R. P. Smith, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., **1957**, 2505; E. I. Fear, S. Thzowar, J. Appl. Chem., **5**, 353 (1955).
93. J. Burdon, J. C. Tatlow, J. Appl. Chem., **8**, 293 (1958).
94. J. C. Tatlow, R. E. Worthington, J. Chem. Soc., **1952**, 1251; Англ. пат. 715947 (1954); С. А., **49**, 12534 (1955).
95. R. Stephenson и другие, J. Chem. Soc., **1959**, 148.
96. J. A. Godsell и другие, Tetrahedron, **2**, 193 (1958).
97. Ам. пат. 2871260 (1959); С. А., **53**, 12186 (1959).
98. M. W. Buxton, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., **1954**, 1177.
99. Ам. пат. 2806865 (1957); С. А., **52**, 2892 (1958).
100. Ам. пат. 2806866 (1957); С. А., **52**, 2893 (1958).
101. Ам. пат. 2860150 (1958); С. А., **53**, 7995 (1959).
102. A. L. Vagney, T. L. Caipts, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3193 (1950).
103. J. D. Lazerte и другие, Там же, **78**, 5639 (1956).
104. Ам. пат. 2426224 (1947); С. А., **42**, 213 (1948).
105. M. S. Raasch и другие, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2678 (1959).
106. Ам. пат. 2891968 (1959); С. А., **54**, 1323 (1960).
107. М. Haupertschein и другие, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1974 (1952).
108. G. V. D. Tiers, 128th Meeting Am. Chem. Soc., Minneapolis, Minnesota, 1955.
109. G. B. Vaglow и другие, J. Chem. Soc., **1955**, 1749.
110. Англ. пат. 776073 (1957); С. А., **52**, 421 (1958).
111. D. J. Cook и другие, J. Am. Chem. Soc., **76**, 83 (1954).
112. И. Л. Куняц, Чэн Цин-юнь, Н. П. Гамбариан, Ж. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **5**, 112 (1960).
113. Чэн Цин-юнь, Н. П. Гамбариан, И. Л. Куняц, ДАН, **133**, 1113 (1960).
114. E. D. Bergman и другие, J. Chem. Soc., **1959**, 3286.
115. I. Blank и другие, Там же, **1955**, 2190.
116. I. Shahak, E. D. Bergman, Там же, **1960**, 3225.
117. W. R. Hasek и другие, J. Am. Chem. Soc., **82**, 543 (1960).
118. M. S. Khatasch и другие, J. Org. Chem., **10**, 386 (1945).
119. Ам. пат. 2502478 (1950); С. А., **44**, 6431 (1950).
120. A. L. Непе, W. F. Zimmer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1103 (1951).
121. Ам. пат. 2515246 (1950); С. А., **44**, 9475 (1950).
122. H. C. Brown, J. Polymer Sci., **44**, 9 (1960).
123. B. S. Marks, G. C. Schweiger, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5789 (1958).

124. Ам. пат. 2447504 (1948); С. А., **43**, 3024 (1949).
125. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1953**, 2075.
126. И. Л. Куняинц, А. В. Фокин, ДАН, **111**, 1035 (1956).
127. J. M. Birchall и другие, Proc. Chem. Soc., **1959**, 367.
128. E. T. McVee и другие, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1719 (1958).
129. Ам. пат. 2908710 (1959); С. А., **54**, 2178 (1960).
130. E. T. McVee и другие, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1721 (1958).
131. P. H. Стерлин, Ли Вей-ган, И. Л. Куняинц, Изв. АН СССР, **1959**, 1506.
132. P. H. Стерлин, И. Л. Куняинц и сотрудники, Хим. наука и пром., **4**, 810 (1959).
133. P. H. Стерлин, И. Л. Куняинц и сотрудники, Там же, **4**, 800 (1959).
134. R. N. Haszeldine, Nature, **165**, 152 (1950).
135. Ам. пат. 2668182 (1954); С. А., **49**, 2478 (1955).
136. T. A. Jacobs, R. S. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4815 (1956).
137. Англ. пат. 778750 (1957); С. А., **52**, 2046 (1958).
138. Ам. пат. 2716141; С. А., **50**, 7851 (1956).
139. J. Mignay, J. Chem. Soc., **1959**, 1884.
140. Ам. пат. 2745885 (1956); РЖ Химии, **1958**, 19087.
141. J. D. Park и другие, J. Org. Chem., **23**, 1661 (1958).
142. A. V. Grosse, C. H. Cadby, Ind. Eng. Chem., **39**, 367 (1947).
143. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1952**, 4423.
144. A. L. Неппе, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2334 (1955).
145. Ам. пат. 2844636 (1958); С. А., **53**, 1142 (1959).
146. A. L. Неппе, W. G. Finnegan, J. Am. Chem. Soc., **71**, 298 (1949).
147. Англ. пат. 809319 (1959); С. А., **53**, 15973 (1959).
148. H. Iserson и другие, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2676 (1959).
149. Ам. пат. 2743303 (1956); С. А., **51**, 465 (1957).
150. Ам. пат. 2749376 (1956); С. А., **51**, 1241 (1957).
151. Герм. пат. 737276 (1943); С. А., **38**, 3875 (1944).
152. Ам. пат. 2686207 (1954); С. А., **49**, 10998 (1955).
153. Англ. пат. 675372 (1952); С. А., **46**, 10674 (1952).
154. Ам. пат. 2437148 (1948); С. А., **42**, 4193 (1948).
155. Ам. пат. 2451612 (1948); С. А., **43**, 2218 (1949).
156. Ам. пат. 2519199 (1950); С. А., **45**, 2496 (1951).
157. Ам. пат. 2945896; С. А., **54**, 22358 (1960).
158. W. Durrell и другие, J. Org. Chem., **25**, 1661 (1960).
159. P. A. Taggart, E. G. Gillmann, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5423 (1954).
160. Ам. пат. 2490753; С. А., **44**, 3004 (1950).
161. R. D. Richardson, P. Taggart, J. Org. Chem., **25**, 2254 (1960).
162. A. L. Неппе и другие, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3577 (1950).
163. A. L. Неппе, E. P. Plueddemann, Там же, **65**, 587 (1943).
164. E. T. McVee и другие, Там же, **78**, 4503 (1956).
165. E. T. McVee и другие, Там же, **76**, 3727 (1954).
166. Авт. свид. СССР 132212 (1960).
167. E. T. McVee и другие, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1609 (1953).
168. Ам. пат. 2853531 (1958); С. А., **53**, 5135 (1959).
169. D. E. Evans, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., **1954**, 3779.
170. Ам. пат. 2824888; С. А., **52**, 12901 (1958).
171. Ам. пат. 2453146 (1948); С. А., **43**, 2635 (1949).
172. D. E. Evans, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., **1955**, 1184.
173. D. E. Evans и другие, Tetrahedron, **2**, 183 (1958).
174. E. Nield и другие, J. Chem. Soc., **1959**, 159.
175. F. Swarts, Bull. sci. acad. Belg., Ext. Bul. Class Sci. Jun., **1922**, 333.
176. F. Swarts, Bull. acad. roy. Belg., **8**, 343 (1922).
177. Ам. пат. 2831835 (1958); С. А., **52**, 14658 (1958).
178. W. Middleton, W. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 803 (1959).
179. Ам. пат. 2453147 (1948); С. А., **43**, 2635 (1949).
180. R. Filler и другие, J. Am. Chem. Soc., **75**, 966 (1953).
181. A. L. Неппе, K. A. Latif, J. Indian Chem. Soc., **30**, 809 (1955).
182. H. M. Walborsky и другие, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3637 (1955).
183. K. E. Rapp и другие, Там же, **74**, 749 (1952).
184. M. Hauptchein и другие, Там же, **75**, 87 (1953).
185. R. Filler и другие, Там же, **75**, 2693 (1953).
186. P. H. Стерлин, И. Л. Куняинц и сотрудники, Изв. АН СССР, ОХН **1960**, 1991.
187. H. D. Kaesz и другие, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6336 (1959).
188. P. Taggart и другие, 128th Meeting Am. Chem. Soc., Minneapolis, Minnesota, Sept., 1955.
189. P. H. Стерлин, И. Л. Куняинц и сотрудники, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1492.