

УДК 547.231.412

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ ФТОРНИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ

Кнунянц И. Л., Сизов Ю. А., Ухаров О. В.

Приведены и систематизированы способы получения и свойства алифатических фторнитрозосоединений; обсуждены механизмы их реакций. Отдельная глава посвящена обзору свойств и применению сополимеров фторнитрозосоединений.

Библиография — 304 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	976
II. Синтез алифатических фторнитрозосоединений	976
III. Свойства алифатических фторнитрозосоединений	982
IV. Свойства и применение сополимеров фторнитрозосоединений	1008

I. ВВЕДЕНИЕ

Фторнитрозосоединения по сравнению с нефторированными аналогами обладают повышенной электрофильностью и низкой энергией диссоциации связи C—N, что привело к открытию новых реакций, имеющих как теоретическое, так и практическое значение — в частности к легкой сополимеризации фторнитрозоалканов с фторолефинами, приводящей к получению фторнитрозокаучуков, обладающих уникальными свойствами.

В настоящий обзор вошли данные по 1981 г. включительно.

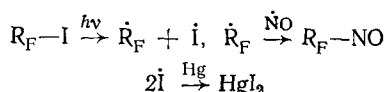
II. СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ ФТОРНИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ

Первый представитель перфторнитрозоалканов, трифторнитрозометан, был получен случайно в 1936 г. Руфф и Гейзе [1] получили с небольшим выходом трифторнитрозометан при действии элементарного фтора на цианистое серебро, содержащие примесь нитрата серебра.

Интерес к этому классу веществ возобновился только в начале 50-х гг., когда начала интенсивно развиваться химия фторорганических веществ. Тогда и был разработан ряд общих и специальных методов синтеза, сделавших доступными многие алифатические фторнитрозосоединения.

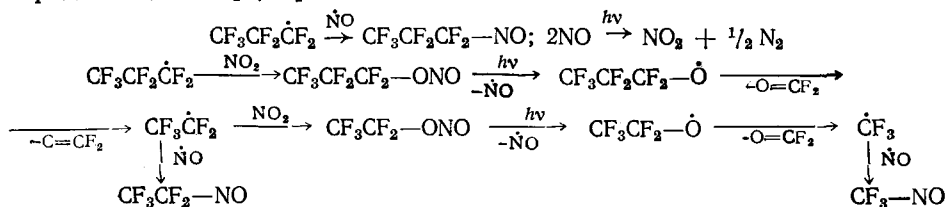
1. Радикальные реакции с участием окиси азота

Первый способ получения трифторнитрозометана из трифториодметана и окиси азота предложил Хасзельдин [2]. В дальнейшем этот способ был распространен на ряд гомологов трифторнитрозометана [3—5]. Способ основывается на фотохимической реакции перфторалкилиодидов с окисью азота в присутствии ртути как акцептора выделяющегося иода:



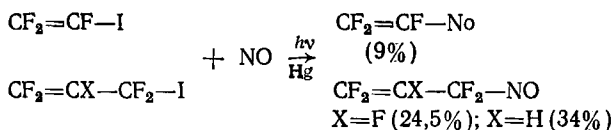
Интересно, что при использовании в этом методе высших перфторалкилиодидов в отсутствии ртути кроме соответствующих фторнитрозосоединений образуются и нитрозосоединения с более короткой фторуг-

леродной цепью [6, 7]:

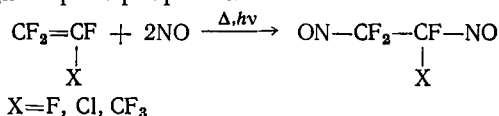


Поэтому назначение ртути состоит не только в акцептировании выделяющегося иода, но и в связывании двуокиси азота, которая появляется при диспропорционировании окиси азота [7]. Выходы фторнитрозоалканов по этому методу достаточно высоки, но при низкой конверсии. Было показано также, что эта реакция может протекать и при термическом иницировании [8], но с низким выходом.

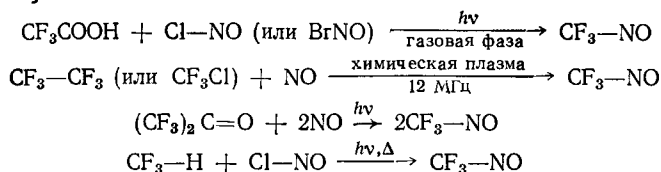
Перфторалкилбромиды также могут быть введены в эту реакцию [9]. Так были получены и ненасыщенные фторнитрозосоединения [10, 11]:



Радикальной реакцией фторолефинов с окисью азота могут быть получены и динитрозофторалканы¹.



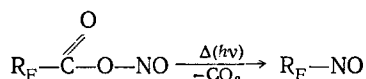
Позднее были предложены еще несколько способов, которые основаны на ином способе генерирования фторалкильных радикалов и окиси азота [12—16]:



Однако необходимость работы в газовой фазе, в замкнутом объеме, в прозрачной для УФ-лучей аппаратуре снижает ценность этого метода для получения фторнитрозосоединений в значительных количествах.

2. Декарбоксилирование перфторацилнитритов

В начале 50-х гг. предложен еще один способ получения фторнитрозоалканов, основанный на термохимическом и фотохимическом декарбоксилировании перфторацилнитритов

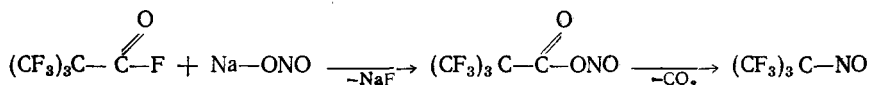


Для термического разложения перфторацилнитритов предложено несколько способов. Предлагалось их непосредственное нагревание [5, 17—22] или контакт с высококипящим инертным растворителем [23—25] для уменьшения взрывоопасности процесса.

Вариантом декарбоксилирования перфторацилнитритов является их фотохимическое разложение [26—30]. В некоторых случаях перфтор-

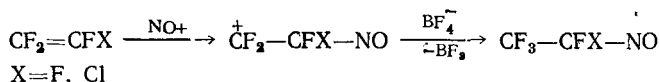
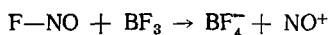
¹ См. [303, 304].

ацилнитриты разлагаются в момент образования [31]:

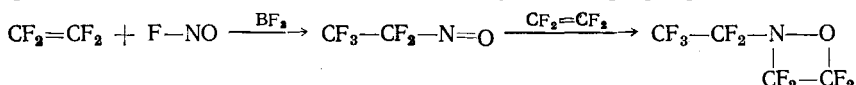


3. Присоединение фтористого нитрозила к фторолефинам

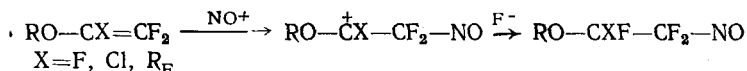
В 60-х гг. был разработан метод получения перфторнитрозосоединений присоединением фтористого нитрозила к фторолефинам. Было показано, что при переходе от производных тетрафторэтилена к высшим фторолефинам происходит обращение механизма присоединения фтористого нитрозила [32]. К производным тетрафторэтилена фтористый нитрозил легко присоединяется по электрофильному механизму в присутствии трехфтористого бора [32, 33]:



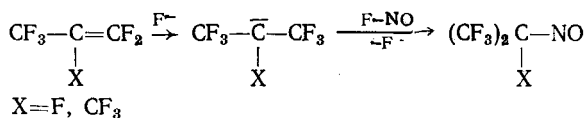
При $\text{X}=\text{F}$ нитрозосоединение выделить не удастся, так как оно сразу образует оксазетидин со второй молекулой тетрафторэтилена



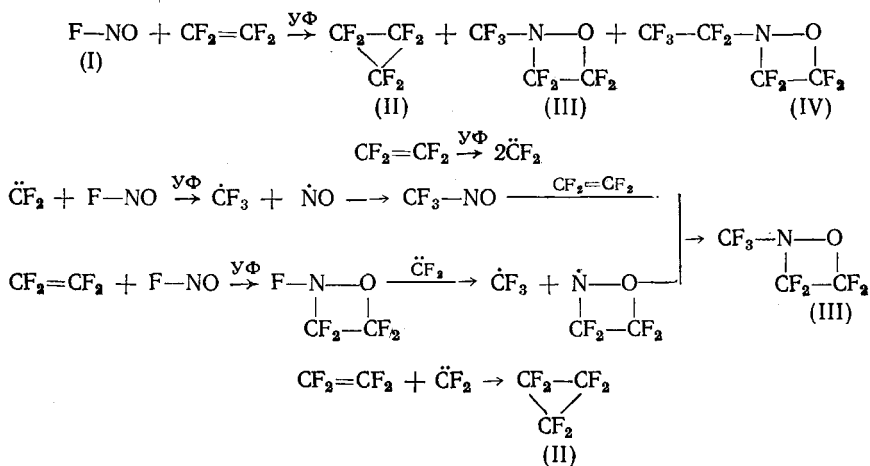
По такому же механизму происходит образование фторнитрозосоединений из алкилперфторвиниловых эфиров и фтористого нитрозила [33—35]:



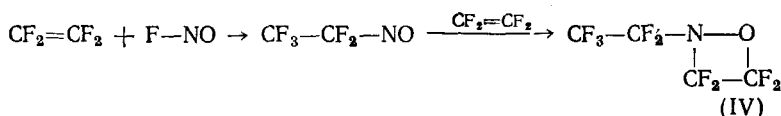
К высшим фторолефинам фтористый нитрозил присоединяется по нуклеофильному механизму в присутствии иона фтора [32, 36, 37]:



Предполагается [40] возможность радикального взаимодействия фтористого нитрозила с тетрафторэтиленом с образованием дифторкарбена при иницировании реакции УФ-облучением:



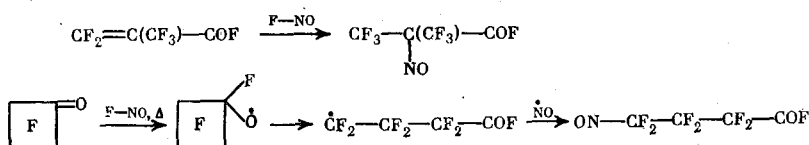
В подтверждение механизма приведены следующие факты. Без УФ-облучения образуется только соединение (IV):



При облучении смеси веществ (I), (II) и (IV) с небольшим выходом образуется соединение (III).

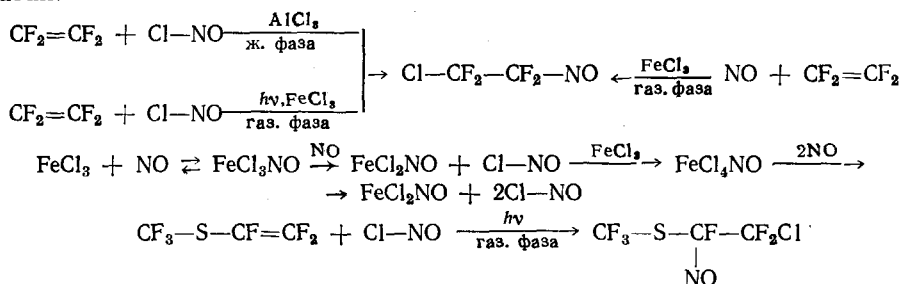
Существует еще ряд работ [36, 37, 41], в которых показано, что фтористый нитрозил присоединяется к фторолефинам и без катализатора, но при температурах выше 100°С, что приводит к снижению выхода фторнитрозоалканов за счет побочных процессов.

Фтористый нитрозил присоединяется не только к фторолефинам, но и к другим соединениям с двойной связью [42, 43]:

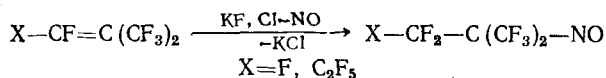


4. Присоединение хлористого нитрозила к фторолефинам

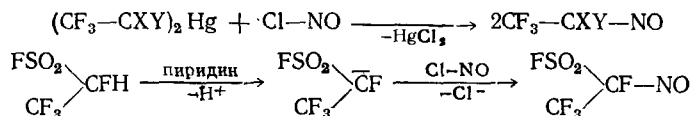
Первые попытки присоединения хлористого нитрозила к фторолефинам [44—46] приводили лишь к получению нитросоединений. Однако в дальнейшем, с использованием в качестве катализатора кислот Льюиса, удалось получить фторхлорнитрозо соединения как в жидкой [47] (без облучения), так и в газовой [48—50] (с облучением и без облучения) фазах:



Хлористый нитрозил гладко присоединяется к фторолефинам в присутствии фтористого калия [39, 77]

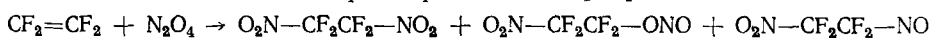


Фторнитрозоалканы могут быть получены взаимодействием хлористого нитрозила с фторорганическими соединениями ртути [51], а также с 1-гидрофторсульфонилтетрафторэтаном [76].



5. Взаимодействие окислов азота с фторолефинами

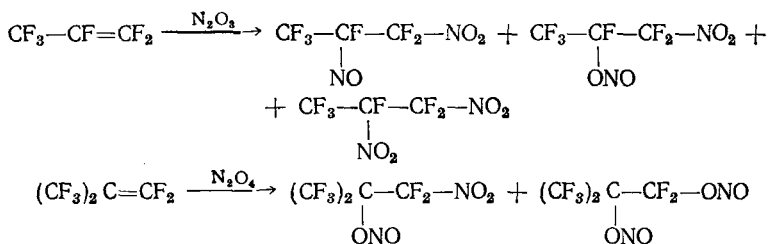
Обнаружено [52, 53], что тетрафторэтилен легко присоединяет двуокись азота. При этом кроме динитроалкана и нитронитрита образуется и небольшое количество нитронитрозоалкана [53]:



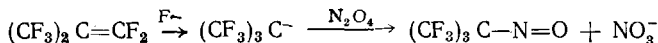
При использовании окиси азота выход нитронитрозоалкана выше [54—58]. Вследствие малой активности чистая окись азота с фтороле-

финами в темноте не взаимодействует [59]. Но при облучении окись азота диспропорционирует с образованием дву- и трехокси азота, которые инициируют дальнейшие радикальные процессы.

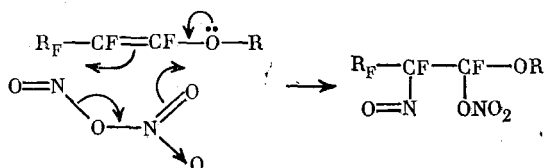
Присоединение окиси азота к фторолефинам можно инициировать и добавлением хлора, брома [55], кислорода [57]. При взаимодействии окислов азота с фторолефинами радикал $\dot{\text{NO}}_2$, инициируя процесс, специфично атакует наименее пространственно затрудненную дифторметленовую группу [60—66]. Если при взаимодействии перфторпропилена с окислами азота [56, 60, 65, 66] кроме нитронитрозоалкана и нитронитрита образуется небольшое количество динитроалкана, то в случае перфторизобутилена [62, 63] динитроалкан не образуется:



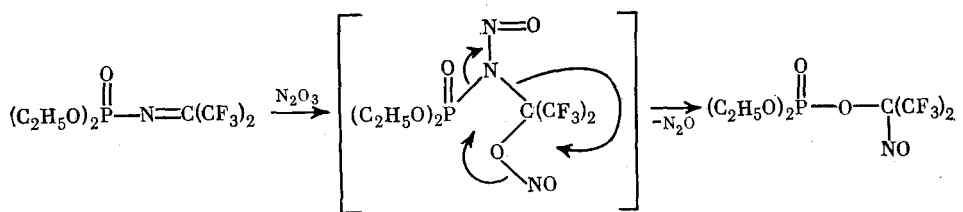
При взаимодействии перфторизобутилена с четырехокисью азота в присутствии фтористого калия образуется только нитрозоперфтор-*трет*-бутан [32, 38].



К алкилперфторвиниловым эфирам [67] двуокись азота присоединяется с образованием фторнитрозонитратов.

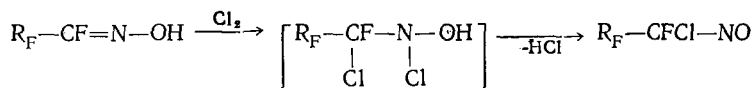


Фторнитрозоалканы могут образовываться и при взаимодействии фосфорилированных иминов с трехокисью азота [68]

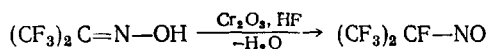


6. Получение фторнитросоединений из фторсодержащих оксимов

После разработки способов получения фтороксимов фторнитрозоалканы были получены реакцией Пилотти [69, 70]:

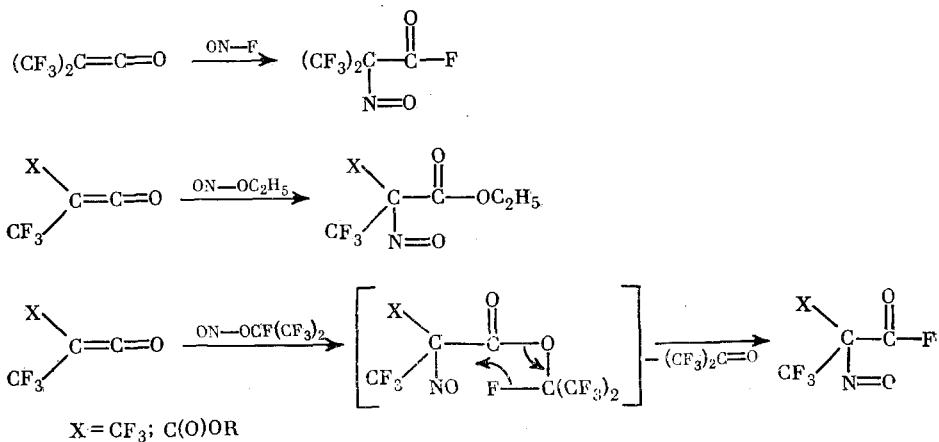


Окислением оксима гексафторацетона в безводном фтористом водороде получен 2-нитрозоперфторпропан [71]



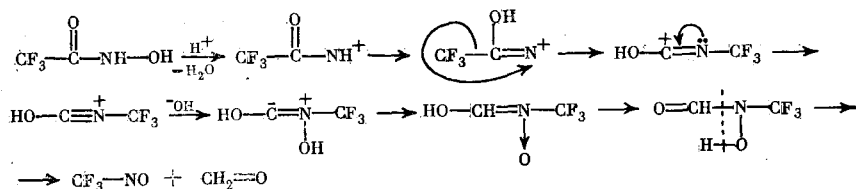
7. Присоединение к кетенам фтористого нитрозила и алкилнитритов

Производные α -нитрозофторкарбоновых кислот могут быть получены присоединением к кетенам фтористого нитрозила и алкилнитритов [72—75]:

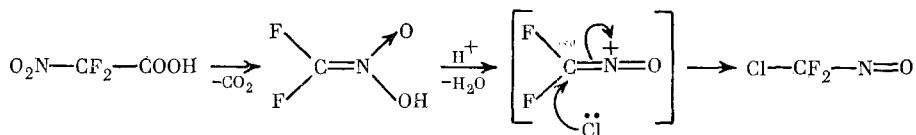


8. Другие методы синтеза фторнитрозосоединений

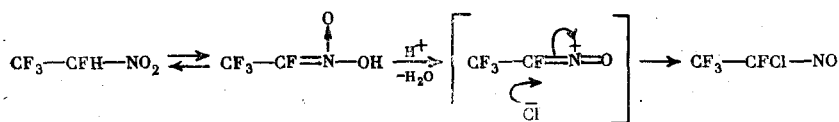
При нагревании в вакууме трифторацетгидроксамовой кислоты [79] получен трифторнитрозометан. Возможен следующий механизм реакции:



Нитродифторуксусная кислота в солянокислой среде через несколько стадий образует хлордифторнитрозометан [80]:



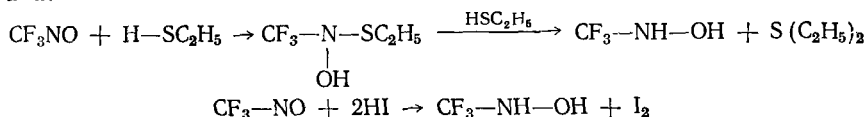
При взаимодействии α -гидротетрафторнитроэтана с хлористым водородом получено соответствующее нитрозосоединение [81].



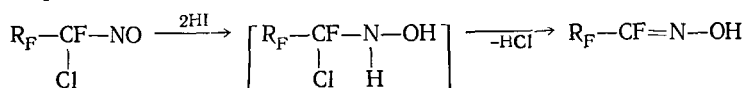
Производные 2-нитрозогексафторизомасляной кислоты могут быть получены замещением атома водорода в соответствующей С—Н-кислоте на нитрозогруппу действием трифторацетилнитрита [78].

4. Восстановление фторнитрозосоединений

Трифторнитрозометан восстанавливается этилмеркаптаном и иодистым водородом [86] до трифторгидроксиламина, устойчивого в виде эфира:

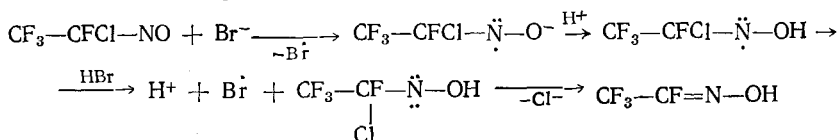


α -Хлорперфторнитрозоалканы [55, 59] при восстановлении до гидроксиламина отщепляют галогенводород с образованием фторангидридов перфторгидроксисамых кислот:

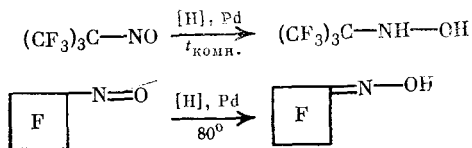


Восстановление фторнитрозоалканов может быть осуществлено и другими методами — действием брома на раствор нитрозоалкана с фенолом в эфире и каталитическим гидрированием.

В первом случае восстановителем служит ион брома, образующийся при взаимодействии брома с фенолом [99]:



При каталитическом гидрировании вторичных и третичных фторнитрозоалканов восстановление происходит до гидроксиламинов [92, 100]:



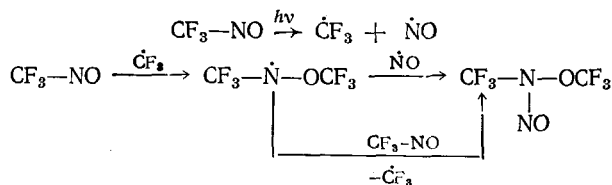
Попытки восстановить перфторнитрозо-*трет*-бутан в перфтор-*трет*-бутиламин гидрированием над никелем Ренея привели лишь к получению моногидроперфтор-*трет*-бутана — продукта гидрогенолиза исходного нитрозосоединения. Этот факт еще раз подтверждает малую энергию связи C—N в третичных фторнитрозосоединениях.

Перфтор-*трет*-бутилгидроксиламин в виде эфира был получен действием двухлористого олова на нитрозоперфтор-*трет*-бутан [101].

5. Пиролиз и фотолиз фторнитрозосоединений

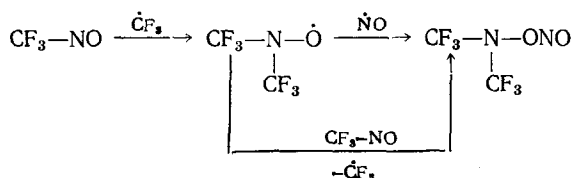
Пиролиз и фотолиз фторнитрозосоединений происходит с разрывом связи C—N, прочность которой для трифторнитрозометана составляет 31—50 ккал/моль [102—106].

Было высказано предположение, что при фотолизе трифторнитрозометана трифторметильный радикал атакует атом кислорода молекулы нитрозосоединения с образованием N-нитрозосоединения, структура которого оказалась ошибочной [107]:

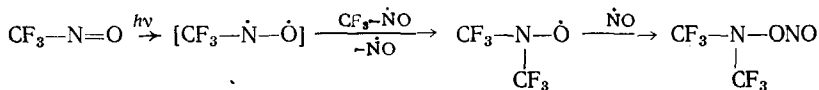


Позднее был предложен механизм, включающий атаку трифторметильным радикалом атома азота с образованием N-нитрита, структура

которого была доказана [108, 109]

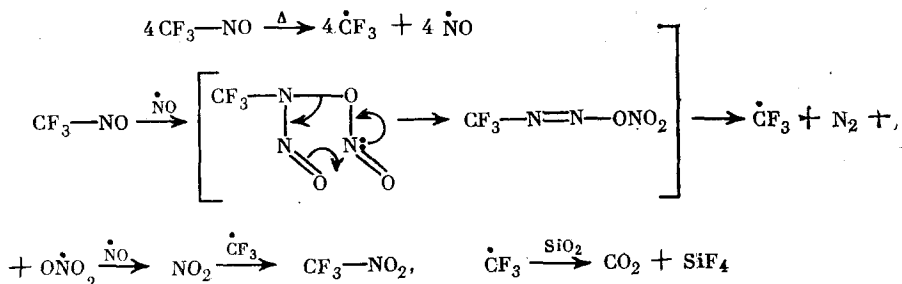


Массон [103] предположил, что возможен и другой первичный акт с переходом молекулы трифторнитрозометана в возбужденное триплетное состояние:

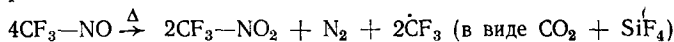


На основе того, что среди продуктов, полученных при облучении трифторнитрозометана в присутствии тетрафторгидразина (N_2F_4), не найден N,N -дифтортрифторметиламин (CF_3-NF_2) также был сделан вывод о том, что первичная фотодиссоциация связи $C-N$ не происходит [110].

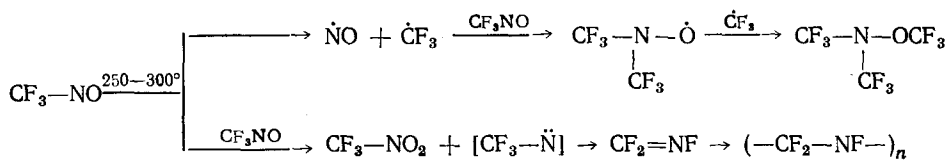
При термическом разложении трифторнитрозометана образуется только трифторнитрометан и низкомолекулярные продукты разложения [111]. Для объяснения этого предложен следующий механизм:



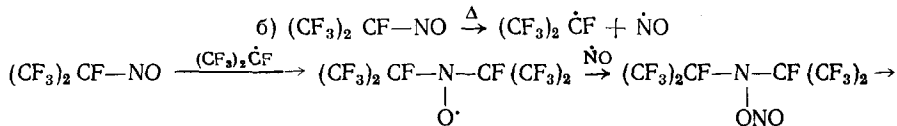
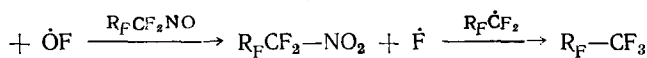
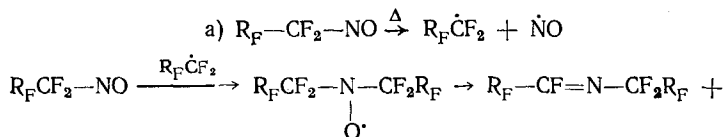
или суммарно

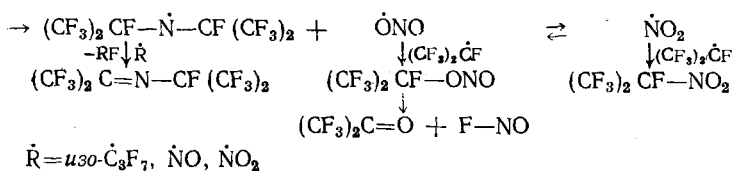


Из продуктов пиролиза трифторнитрозометана при 250—300°С кроме трифторнитрометана выделили [112] *трис*(трифторметил)гидроксиламин и полимерный продукт $(-\text{CF}_2-\text{NF}-)_n$.

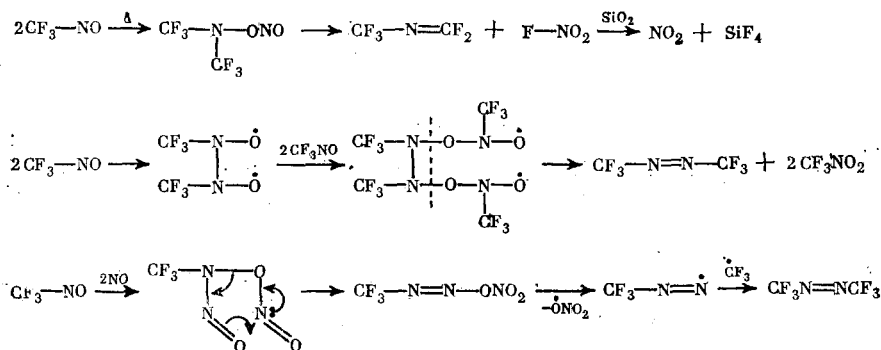


Высшие гомологи трифторнитрозометана при пиролизе наряду с нитроалканами образуют фторазометины [41, 55, 112, 113]. Для объяснения этого факта предложены два механизма [41, 112]:

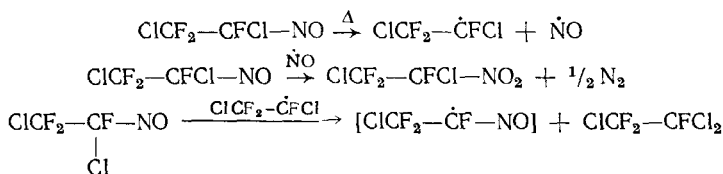




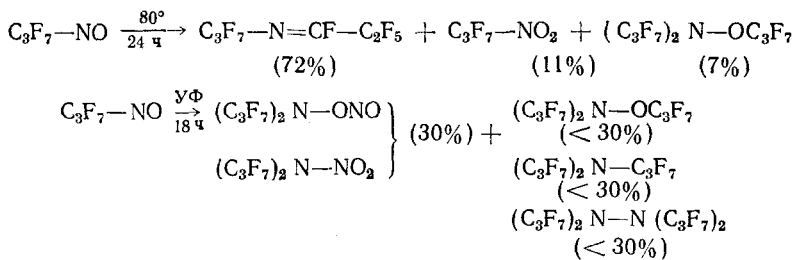
Первый механизм [112] вызывает большое сомнение. Позднее было показано, что трифторнитрозометан при пиролизе может образовывать не только фторазометины, как и его высшие гомологи, но и гексафторазометан [114]:



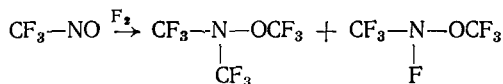
На основании этих данных сделан вывод о том, что пиролиз трифторнитрозометана может осуществляться и через «дiazоний-нитрат» [111] и через димер $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{ONO}$ [108] и по Андреадесу [41]. При термическом разложении α -хлорфторнитрозосоединений [48, 115] наряду с нитросоединениями выделены продукты замещения нитрозогруппы атомом хлора:



Недавно появилась работа [116], в которой сравниваются составы продуктов пиролиза и фотолиза нитрозоперфторпропана. При фотолизе получается более сложная смесь продуктов разложения.

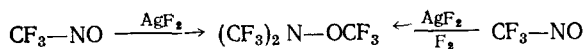


При каталитическом фторировании трифторнитрозометана [117] также возможно возникновение радикальных процессов разложения:



Повышение температуры разложения трифторнитрозометана от 30° до 170°С в присутствии дифторида серебра и дифторида серебра с одновременной подачей фтора в первом случае приводит к повышению выхода *трис*(трифторметил)гидроксиламина от 0 до 15%, а во втором слу-

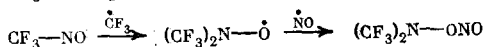
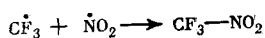
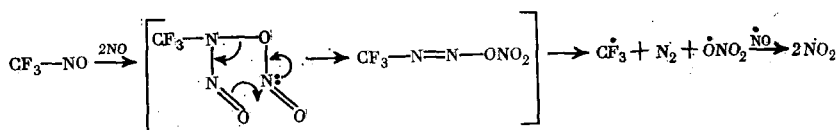
чае — к понижению выхода от 55 до 7% [118]:



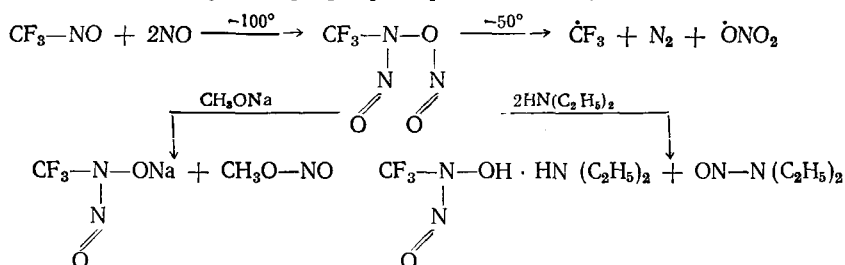
6. Взаимодействие фторнитрозосоединений с радикалами

а) Взаимодействие с окисью азота

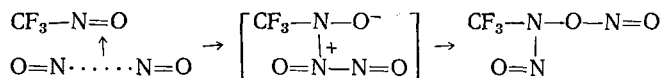
Трифторнитрозометан реагирует с жидкой окисью азота [111] уже при -100°C с образованием трифторнитрометана, нитрита *N*-бис(трифторметил)амин и азота. В газовой фазе эти же продукты образуются намного медленнее. Предложен механизм с промежуточным образованием «диазоний-нитрата» [111]:



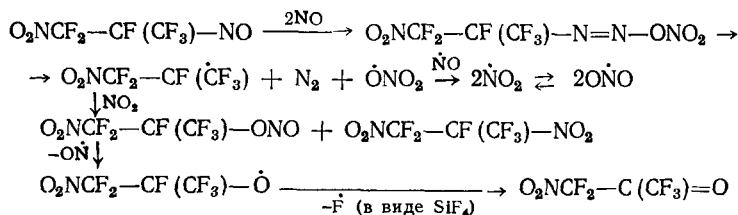
Или суммарно: $3\text{CF}_3\text{NO} + 3\text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{NO}_2 + (\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{ONO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2$. Позднее удалось зафиксировать промежуточный аддукт двух молекул окиси азота с молекулой трифторнитрозометана [119]:



Авторы работы [119] резонно утверждают, что окись азота не способна атаковать трифторнитрозометан по радикальному механизму, так как при температурах образования бесцветного аддукта методом ЭПР радикальные частицы обнаружены не были. Поэтому предлагается иной путь образования этого аддукта — через комплекс молекулы трифторнитрозометана с двумя молекулами окиси азота, который стабилизируется за счет внутрикомплексного перемещения электронов без выделения свободных радикалов:



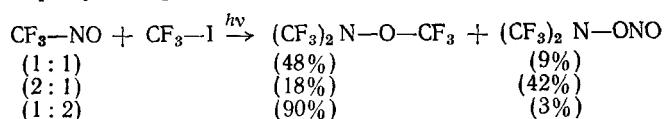
При взаимодействии 1-нитро-2-нитрозоперфторпропана [65] с окисью азота кроме динитросоединения образуется α -нитрокетон:



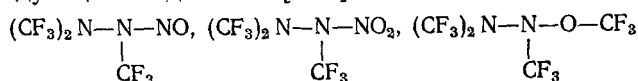
б) Взаимодействие с фторалкильными и другими радикалами

При взаимодействии трифторнитрозометана с трифторметильным радикалом, генерируемым фотохимически из трифториодметана [120,

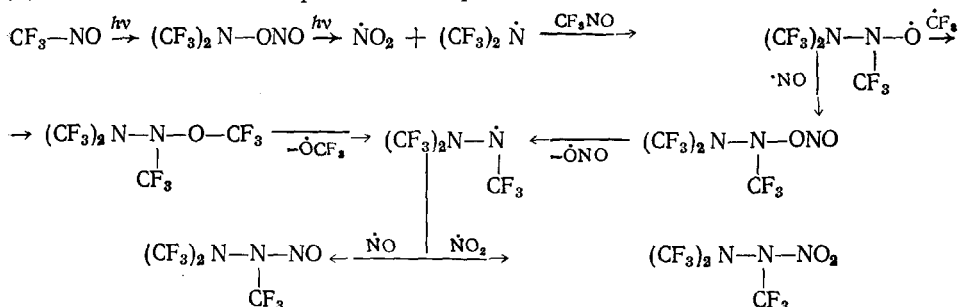
121], были получены нитрит N-бис(трифторметил)амин и трис(трифторметил)-гидроксиламин. Соотношение исходных реагентов влияет на соотношение продуктов реакции.



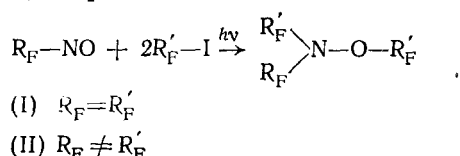
Из смеси продуктов этой реакции были выделены в небольших количествах следующие соединения [121]:



Для объяснения их образования предлагается следующая схема:

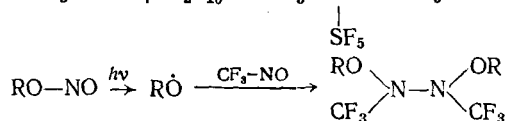
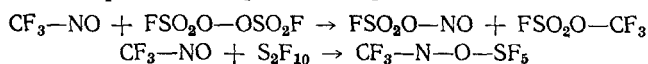


Аналогичные реакции приводят как к однородным, так и к смешанным гидроксиламинам [113, 122]:



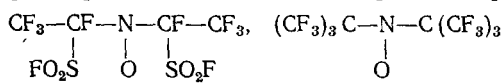
Ряд работ посвящен взаимодействию трифторнитрозометана с трифторметильным радикалом, который генерируется разными способами—пирилизом трифторацетилнитрита [123], фотолизом гексафтораэтометана [124], фотолизом гексафторацетона [15].

Трифторнитрозометан реагирует и с другими веществами, легко превращающимися в радикалы [125—127]:

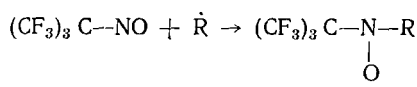


в) Фторнитрозосоединения как ловушки радикалов

Некоторые фторнитрозоалканы при взаимодействии с радикалами образуют относительно долгоживущие нитроксильные радикалы, которые могут быть зафиксированы методом ЭПР [128, 129]:

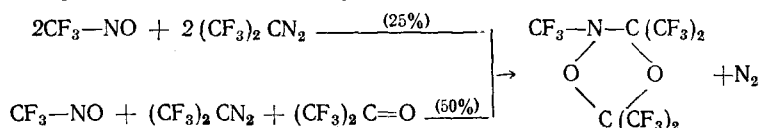


Благодаря этому свойству перфторнитрозо-трет-бутан нашел применение [129—132] как спиновая ловушка для короткоживущих радикалов.



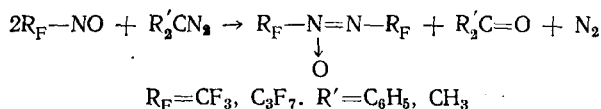
г) Взаимодействие с карбенами

Трифторнитрозометан при взаимодействии с бис(трифторметил)диазометаном образует циклический продукт [133]

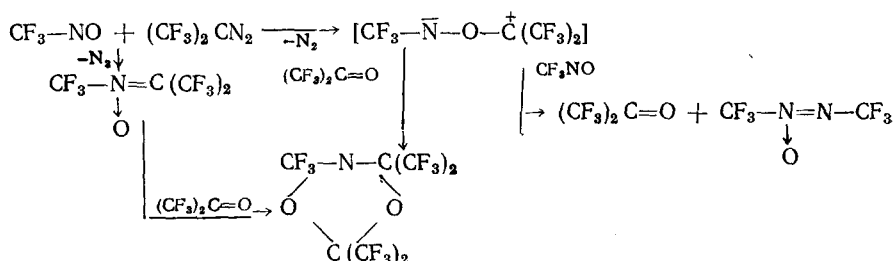


Авторы предположили, что промежуточно образуется гексафторацетон, так как при добавлении его к смеси трифторнитрозометана и *бис*(трифторметил)диазометана выход диоксазолидина повышается в два раза.

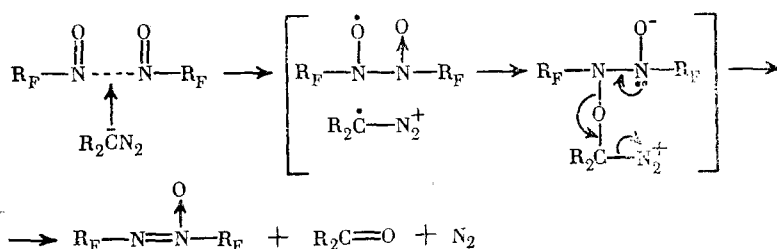
Позднее другими авторами [134] это предположение было подтверждено и на основании того, что при взаимодействии трифторнитрометана с дифенил- и диметилдiazометаном образуется диалкилкетон



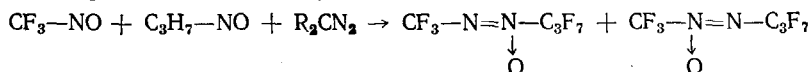
предложена следующая схема реакции между трифторнитрозометаном и *бис*(трифторметил) диазометаном:



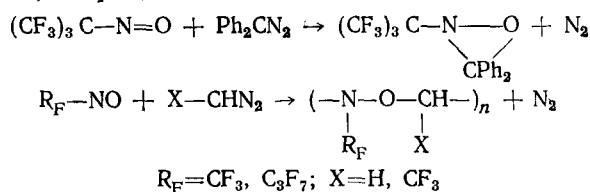
Авторы считают, что при использовании в этой реакции других диазо-алканов (Ph_2CN_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CN}_2$) образование нитрона не происходит и предполагают механизм с переносом зарядов (при низких температурах в конденсированной фазе):



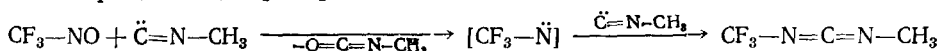
В этой же работе [134] получены и смешанные фторазоксиалканы:



Перфторнитрозо-трет-бутан образует с дифенилдиазометаном окса-
зиридин [135], а другие фторнитрозоалканы образуют с дизоалканами
сополимеры [136, 137].

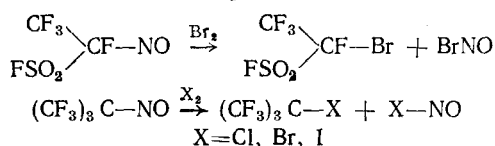


Метилизонитрил дезоксигенирует трифторнитрозометан с образованием карбодимида [138]:

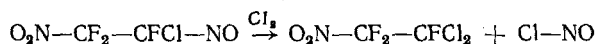


д) Замещение нитрозогруппы

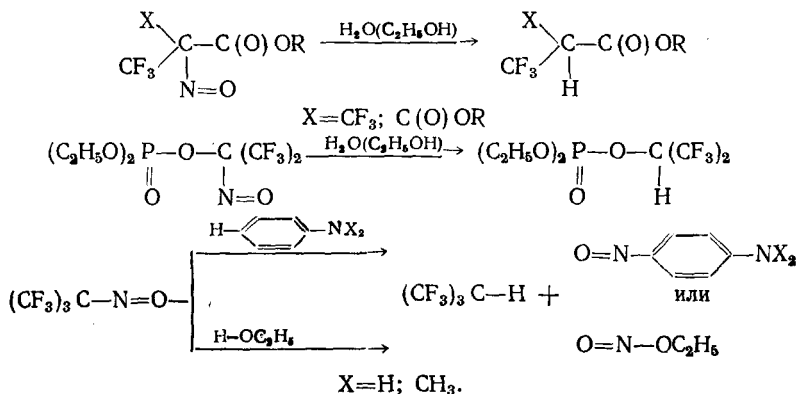
Замещение нитрозогруппы на галоген. Низкая энергия связи C—N во фторнитрозосоединениях способствует легкому замещению нитрозогруппы. Впервые это было обнаружено [115] при термическом разложении 1,2-дихлортрифторнитрозоэтана (стр. 987). Легкое замещение нитрозогруппы происходит при взаимодействии вторичных и третичных фторнитрозоалканов с галогенами [76, 140].



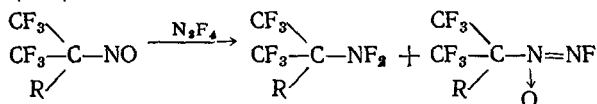
Интересно, что замещение нитрозогруппы в 1-нитро-2-нитрозо-2-хлортрифторэтано [140] происходит только при действии хлора, а в случае брома и иода образуется дихлорид, являющийся продуктом диспропорционирования исходного нитрозоалкана:



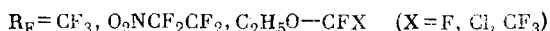
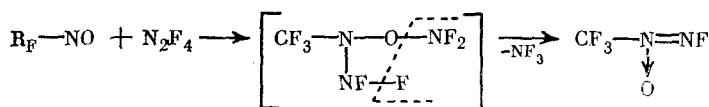
Формальное замещение нитрозогруппы на атом водорода происходит при гидролизе и алкоголизе алкил-2-нитрозогексафторизобутиратов [74, 141] (гексафторизопропил-2-нитрозо)диэтилфосфата [68] и при взаимодействии перфторнитрозо-трет-бутана с N,N-диметиланилином, анилином или этанолом [140]:



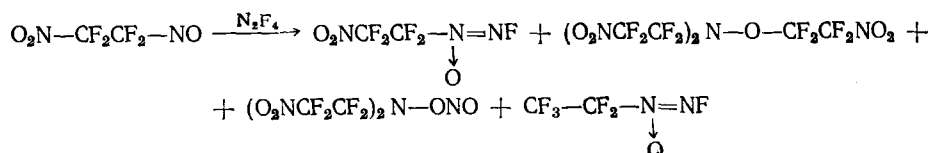
Взаимодействие с тетрафторгидразином. При взаимодействии с тетрафторгидразином замещение нитрозогруппы происходит лишь в третичных фторнитрозосоединениях [142—144], имеющих наименьшую энергию диссоциации связи C—N.



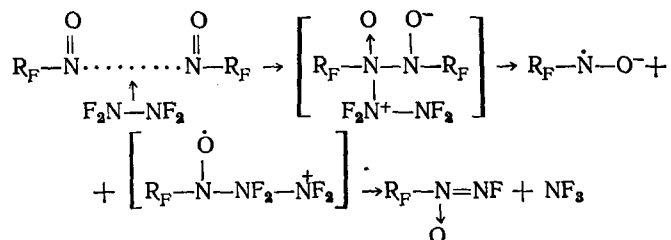
Первичные и вторичные фторнитрозосоединения [142, 145, 146] по радикальному механизму [60] образуют только фторазоксисоединения:



Позднее [147] из продуктов этих реакций кроме фторазоксисоединений были выделены гидросиламины и N-нитриты:

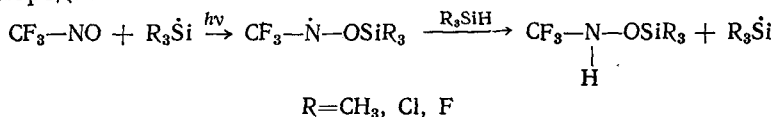


В этой же работе на основании данных спектров ЭПР для трифторнитрозометана предлагается ион-радикальный механизм [147]

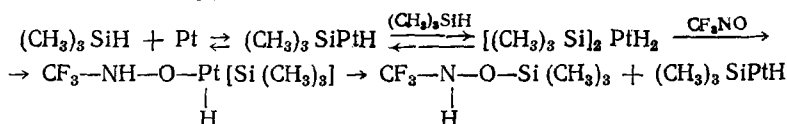


е) Радикальные реакции с триалкил- и тригалогенсиланами

При фотохимической реакции трифторнитрозометана с триметилсиланом [148] и с тригалогенсиланами [149] силил-радикал в отличие от всех других радикалов атакует молекулу трифторнитрозометана по атому кислорода:



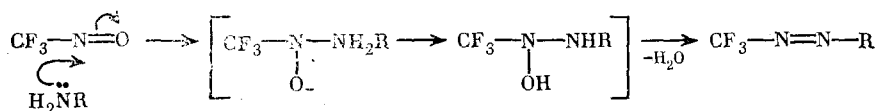
Эта реакция катализируется платиной [148]:



7. Реакции с нуклеофильными реагентами

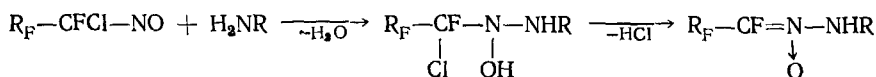
а) Взаимодействие с аминами

Основное число работ в этой области посвящено трифторнитрозометану. В этих реакциях нитрозогруппа напоминает карбонильную. С первичными алкил- и циклоалкилами трифторнитрозометан образует азосоединения [87, 150, 151]:

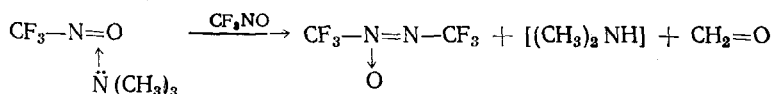


С уменьшением основности реакционная способность аминов падает [150]. Реакционная способность различных фторнитрозосоединений возрастает с ростом электрофильности [152].

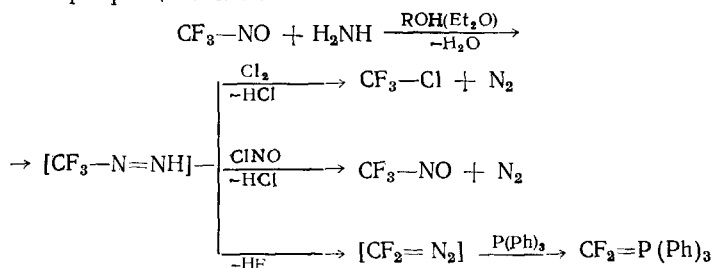
α -Хлорфторнитрозосоединения с первичными аминами [150] образуют неустойчивые гидросиламины, которые легко элиминируют хлористый водород:



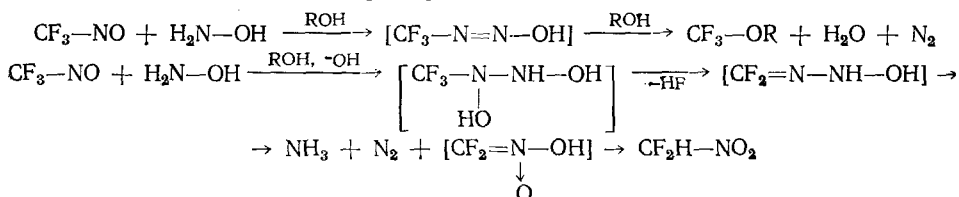
С третичными аминами трифторнитрозометан [86] образует гексафторазоксиметан:



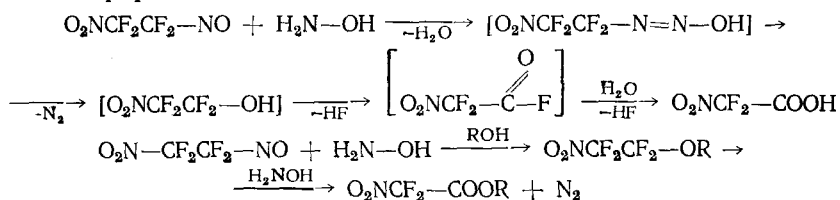
Реакция трифторнитрозометана с аммиаком [150] приводит к получению неустойчивого азосоединения, образование которого доказано химическими превращениями:



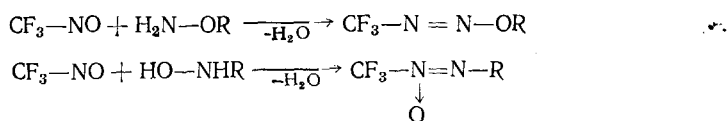
При взаимодействии трифторнитрозометана с гидроксиламином в спиртовой среде образуется трифторметилалкиловый эфир, а в спиртово-щелочной среде — дифторнитрозометан [150]



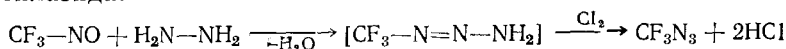
1-Нитро-2-нитрозотетрафторэтан разлагается гидроксиламином до нитродифторуксусной кислоты [153], а в спиртовой среде образуется ее алкиловый эфир:



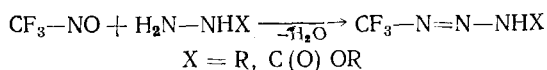
Трифторнитрозометан с О-алкилгидроксиламинами [150] образует азосоединения, а с N-алкилгидроксиламинами [154] — азоксисоединения:



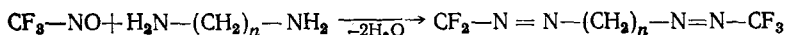
Гидразин с трифторнитрозометаном [150, 155] образует неустойчивое азосоединение, которое под действием хлора разлагается до трифторметилазида:



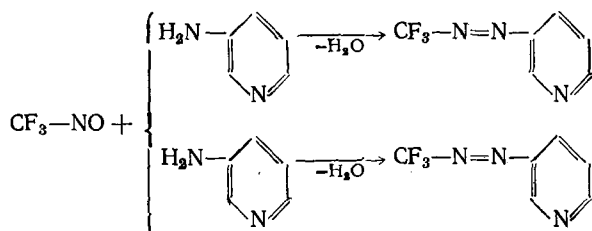
Алкил- и ацилгидразины, подобно первичным аминам, образуют аминоазосоединения:



С диаминами [156] трифторнитрозометан образует бис-азосоединения



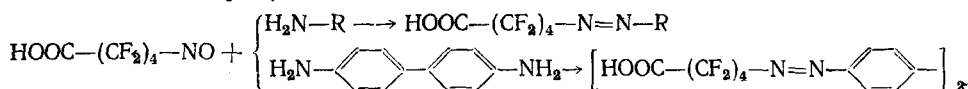
Ароматические первичные амины и диамины [157] также образуют с трифторнитрозометаном азо- и бис-азосоединения, соответственно. 2-Аминопиридин и 3-аминопиридин [158] образуют с трифторнитрозометаном азопроизводные, тогда как 4-аминопиридин в реакцию с трифторнитрозометаном не вступает:



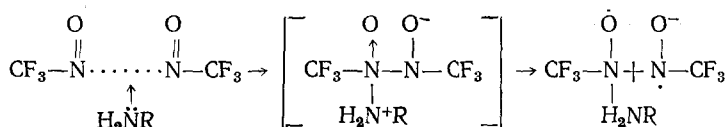
Электроноакцепторные группировки, находящиеся в α -положении к аминогруппе [$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C=O}$, H_2NCOOH], снижая нуклеофильность таких аминов, препятствуют их реакции с трифторнитрозометаном [159].

Электроноакцепторные группировки, находящиеся в β -положении к аминогруппе ($\text{H}_2\text{N—CR}^1\text{R}^2\text{—COOR}$) не препятствуют образованию азосоединения [160, 161]. Парааминобензойная кислота также вступает в эту реакцию [162].

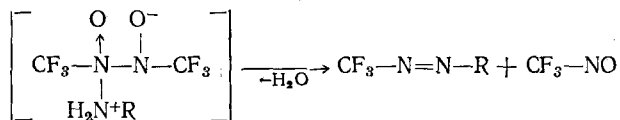
α,ω -Нитрозофторкарбоновые кислоты [163] с первичными аминами и диаминами образуют азо- и бис-азосоединения соответственно.



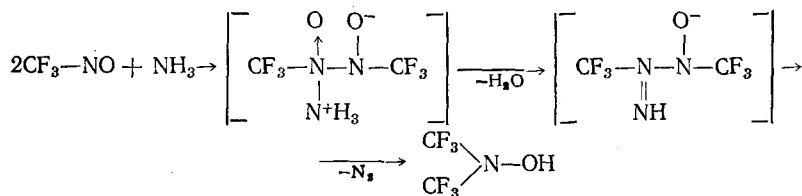
При взаимодействии трифторнитрозометана с аминами при низких температурах в спектрах ЭПР обнаружены ион-радикалы, образующиеся через комплекс с переносом заряда [164, 165]:



На основе этого предположения предлагается [165] следующий механизм взаимодействия аминов с трифторнитрозометаном:



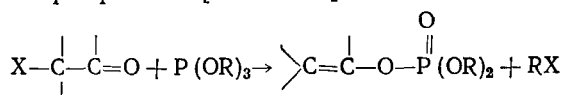
Для реакции трифторнитрозометана с аммиаком предлагается следующая схема:



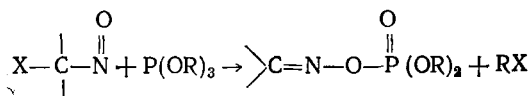
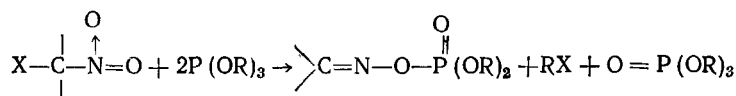
б) Взаимодействие с эфирами фосфористой кислоты и с фосфоланами

Аналогия нитрозогруппы с карбонильной ярко проявляется и в реакциях нитрозоалканов с эфирами фосфористой кислоты. Широко известна реакция Перкова — взаимодействие α -галогенкарбонильных сое-

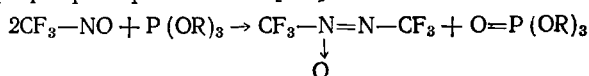
динений с триалкилфосфитами [166—168]:



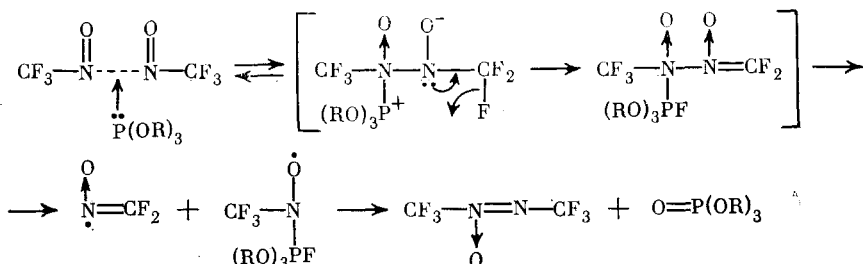
Алленом [169] показано, что аналогично реагируют геминальные галогеннитро- и галогеннитрозоалканы, образуя фосфаты соответствующих оксимов:



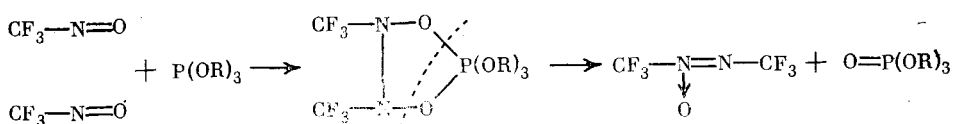
Первым фторнитрозосоединением, исследованным в реакции с фосфитами, был трифторнитрозометан [86]



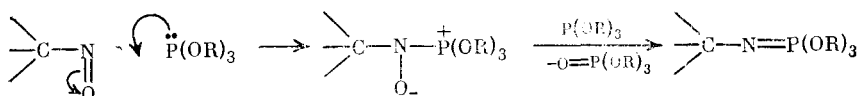
Через несколько лет [170] эти же авторы на основании исследования спектров ЭПР предложили ион-радикальный механизм этой реакции:



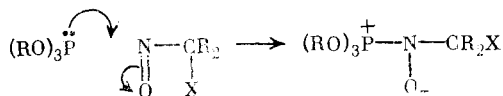
По аналогии с гексафторацетоном [171] авторы [144] предполагают возможность другого варианта:



При исследовании взаимодействия фторнитрозосоединений с эфирами фосфористой кислоты [172—174] установлен ряд общих закономерностей. Первым актом реакции является атака атома фосфора на атом азота. Средние фосфиты с третичными фторнитрозоалканами образуют фосфазосоединения:

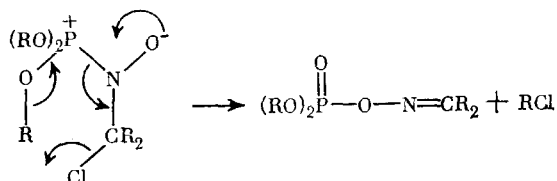


При взаимодействии с α -галогенфторнитрозоалканами промежуточно образуется О-анион гидроксилamina, дальнейшая судьба которого зависит от природы галогена X:

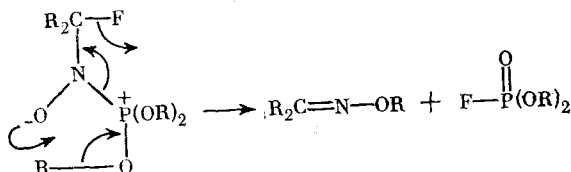


При $\text{X}=\text{Cl}$ происходит отщепление хлористого алкила с образованием

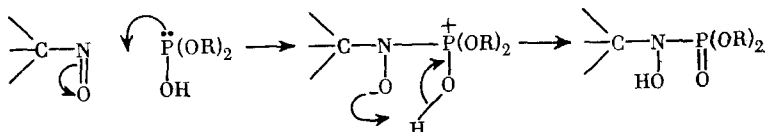
продуктов реакции Аллена:



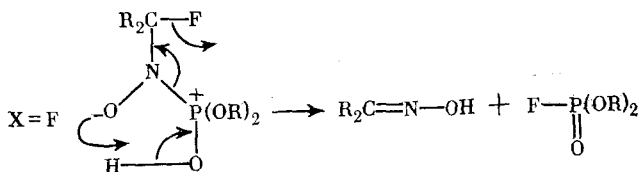
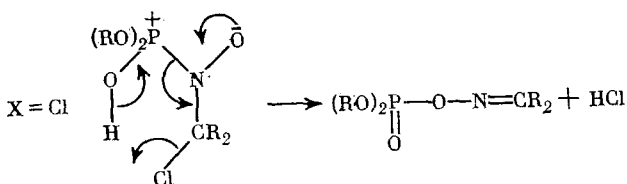
При $X=F$ за счет высокой прочности связи $P-F$ фтороксимная группировка приобретает «псевдогалоидные» свойства и отщепляется с алкильным радикалом:



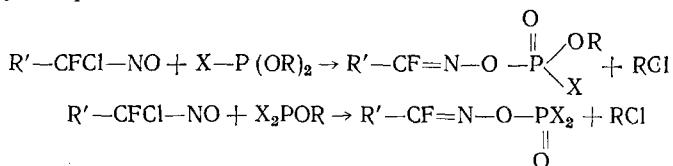
С кислыми фосфитами трифторнитрозометан и перфторнитрозо-трет-бутан образуют фосфорилированные гидроксиламины (подобно соединениям с карбонильной группой [175, 176]):



При взаимодействии α -галогенфторнитрозоалканов с кислыми фосфитами образуется О-анион гидроксилamina, который при наличии в α -положении атома хлора отщепляет хлористый водород, а при наличии атома фтора — оксим:

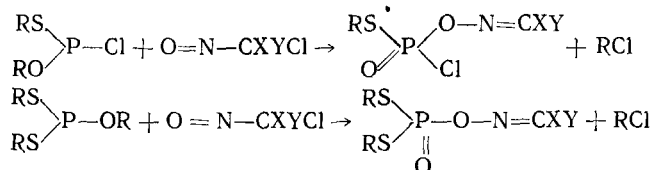


Подобные реакции осуществлены с различными α -хлорфторнитрозоалканами и галоидалкилфосфитами [177]. В этом случае также образуются продукты реакции Аллена:

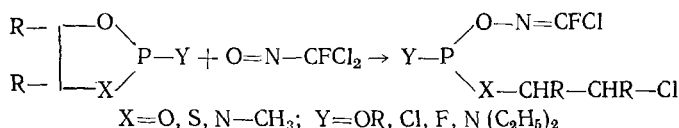


Установлено также, что при отщеплении галоидного алкила в реакции Аллена отрыв алкильного радикала происходит не от тиоалкокси-

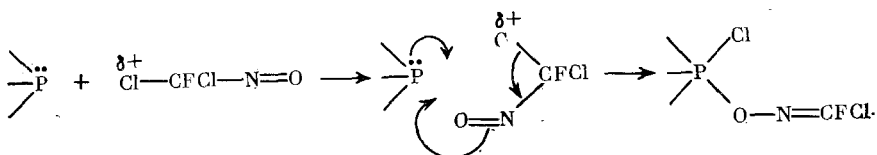
а только от алкокси-группы:



В последующих работах [178—181] было показано, что в реакцию Аллена с α -хлорфторнитрозосоединениями способны вступать и фосфораны, содержащие хотя бы один атом кислорода у атома фосфора:

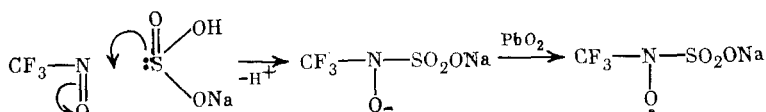


Обобщив материалы исследований, авторы работы [182] предложили маловероятный, с нашей точки зрения, механизм реакции Аллена с первоначальной атакой неподеленной электронной пары атома фосфора на положительно поляризованный атом хлора (ср. [174]).

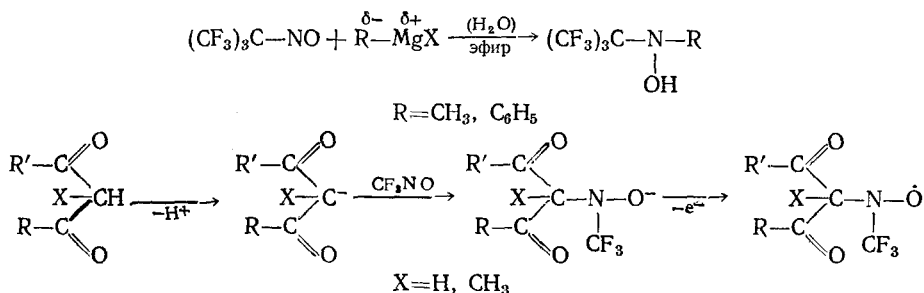


в) Взаимодействие с другими нуклеофилами

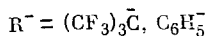
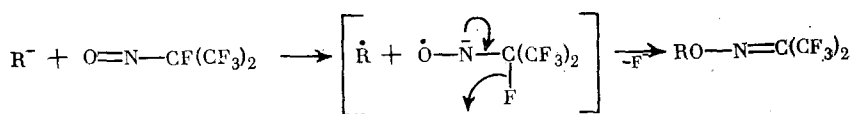
Подобно карбонильным соединениям [183] трифторнитрозометан присоединяет бисульфит натрия [184]



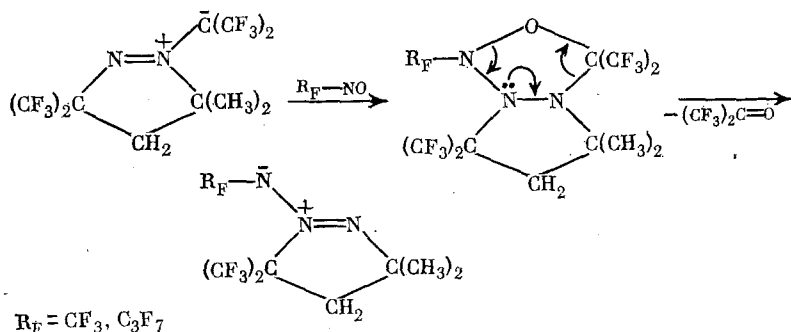
При взаимодействии перфторнитрозоалканов с реактивами Гриньяра [185] и α -дикетонами [186] получены продукты атаки атома азота нитрозосоединения карбанионом



Как сообщают авторы [187] карбанионы могут атаковать и атом кислорода 2-нитрозоперфторпропана:



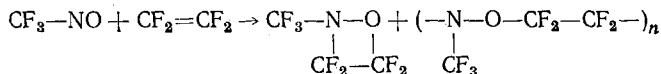
Возможно, что такое же взаимодействие происходит и с другим карбанионом [188]



8. Реакции с ненасыщенными соединениями

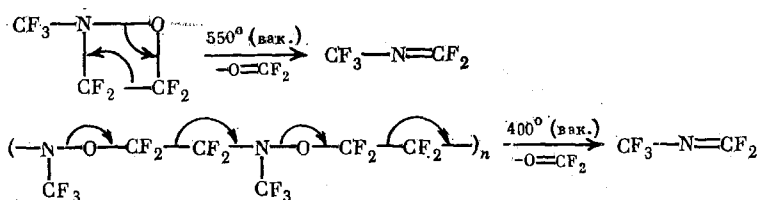
а) Взаимодействие с фторолефинами

Химия фторнитрозосоединений, пожалуй, более всего обязана своим развитием открытию реакции фторнитрозоалканов с фторолефинами, из продуктов которой были выделены сополимеры, обладающие уникальными свойствами. Впервые взаимодействие трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом было исследовано Хасзельдином в 1955 г. [189]

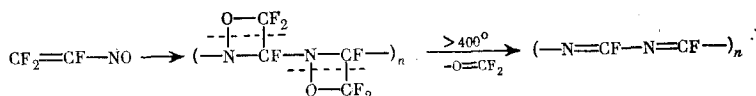
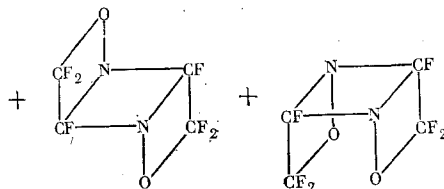
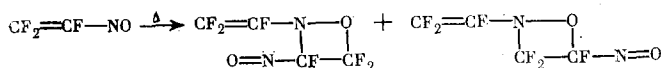
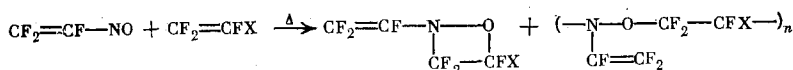


Позднее было установлено, что другие фторнитрозосоединения ($O_2NCF_2CF_2-NO$ [54, 190], C_2F_5-NO , $ClCF_2-NO$ [46]) и фторолефины ($CF_2=CFH$ [191–193], $CF_2=CFCl$ [193], $CF_2=CF-CFCl-CF_2Cl$ [194], $CF_2=CF-COF$ [195]) реагируют аналогично.

Очень важным оказалось свойство сополимеров и параллельно образующихся оксазетидинов образовывать при пиролизе фторазометины (в частности перфтор-2-азапропен), обладающие своеобразными химическими свойствами, высокой реакционной способностью, химия которых изучается и поныне.



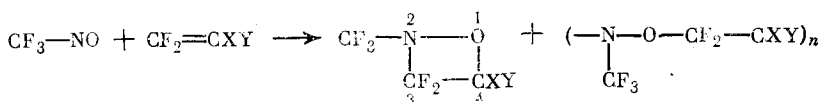
Интересными свойствами обладает нитрозотрифторэтилен [10, 196, 197], сочетающий свойства нитрозоалкана и фторолефина. Этот фторнитрозоалкен реагирует как с фторолефинами так и сам с собой, образуя при этом оксазетидины, полимеры и бициклические соединения:



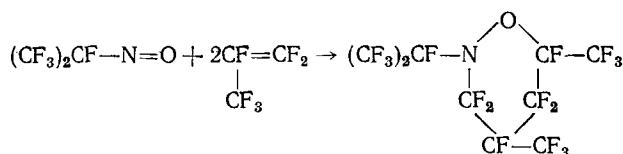
Существует ряд особенностей взаимодействия фторнитрозоалканов с фторолефинами.

1. При комнатной температуре и ниже преимущественно образуется сополимер, при повышении температуры до 100°C основным продуктом является оксазетидин [46, 54, 58, 189, 191, 194, 196].

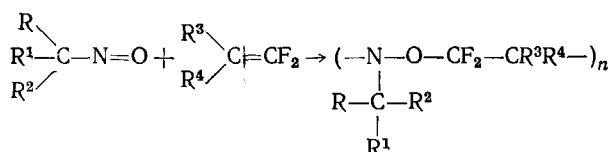
2. При взаимодействии фторнитрозосоединений с несимметричными фторолефинами происходит разная ориентация присоединения [111]. При образовании оксазетидина дифторметиленовая группа олефина присоединяется к атому азота, а при образовании сополимера — к атому кислорода.



3. Существенное влияние на образование оксазетидина оказывают пространственные факторы [41, 111]. Разветвление алкильного радикала фторнитрозоалкана затрудняет образование оксазетидина меньше, чем разветвление во фторолефине. Если при взаимодействии фторнитрозоалкана с фторолефином только один из реагентов имеет разветвление во фторуглеродной цепи, происходит образование оксазетидина с преимущественным расположением заместителя в положении 4 [41, 65, 111]. Если оба реагента разветвлены, оксазетидин не образуется. Только в одном случае удалось получить циклический продукт при взаимодействии разветвленного фторнитрозоалкана с замещенным фторэтиленом [198]



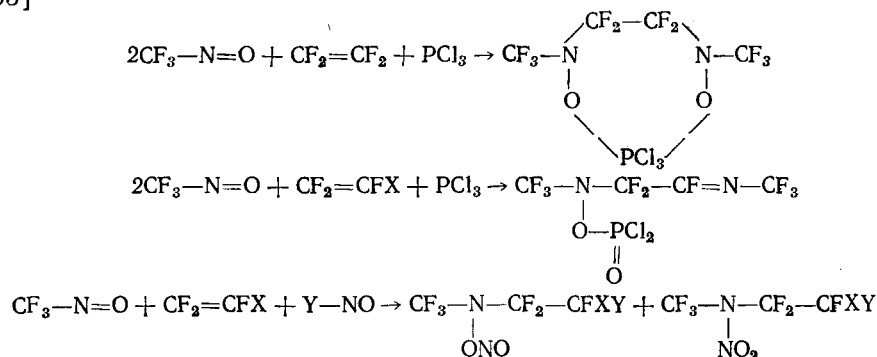
Интересно, что нефторированные трет-нитрозоалканы, образуют сополимеры с незамещенными и с замещенными фторолефинами [199, 200]



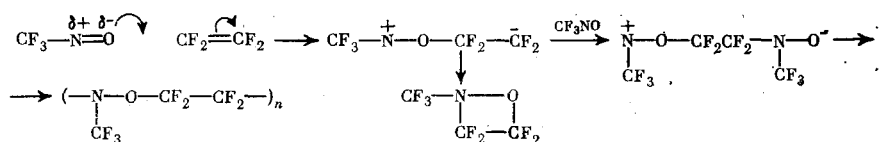
$\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{алкил, арил, циклоалкил}; \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{F, Cl, H}$

Введение атомов водорода в молекулу тетрафторэтилена уменьшает его реакционную способность по отношению к трифторнитрозометану и препятствует образованию оксазетидина [192].

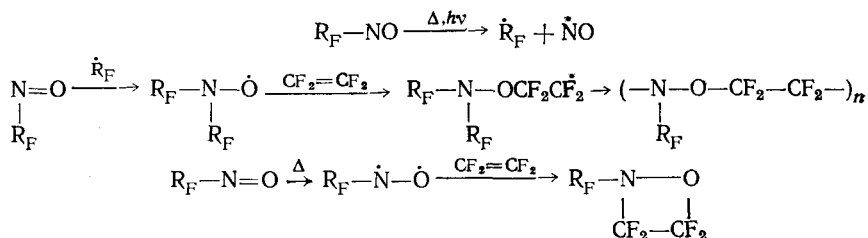
При взаимодействии трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом в присутствии треххлористого фосфора образуются циклические и линейные производные фосфорной кислоты, в присутствии хлористого нитрозила или трехокси азота — N-нитриты и N-нитросоединения [22, 201—203]



О механизме реакции фторнитрозоалканов с фторолефинами до сих пор не сложилось единого мнения. Вначале был предложен ионный механизм [189]

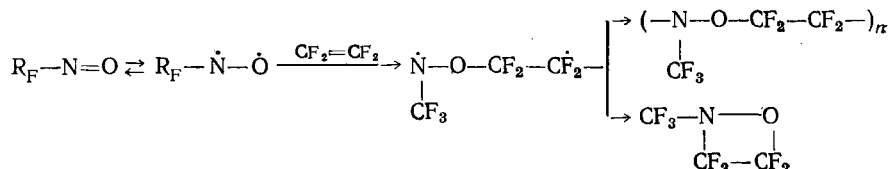


Позднее теми же авторами он был заменен на радикальный [7]:

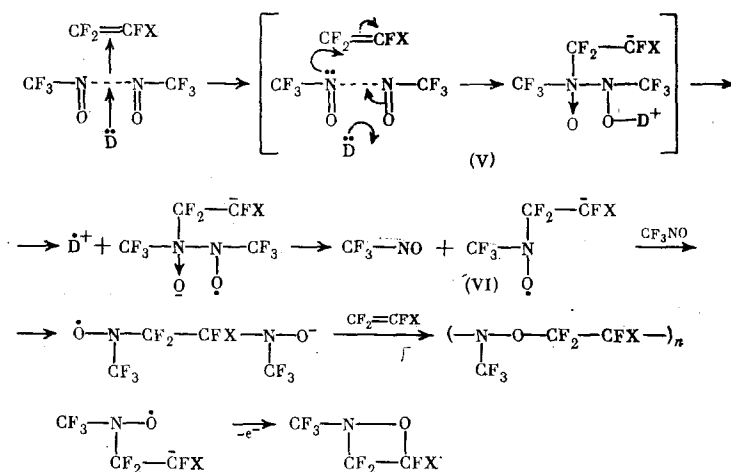


В пользу радикального механизма приводятся следующие факты. Облучение реакционной массы УФ-лучами или добавление трет-бутилперекиси удваивает отношение полимер:оксазетидин. Добавление гидрохинона примерно в два раза снижает скорость реакции и уменьшает в 8 раз отношение полимер:оксазетидин.

Крауфорд [193—204] также отрицает ионный механизм на основе того, что сополимеризация протекает в водной среде, в присутствии таких классических дезактиваторов карбанионов, как CO_2 , эфират BF_3 и TiCl_4 и что присутствие радикальных агентов передачи цепи уменьшает молекулярный вес сополимера. Однако он утверждает, что иницирование радикального процесса происходит не с гомолитическим разрывом связи C—N, а с образованием радикалов, возникающих при взаимодействии фторолефина с фторнитрозоалканом, который переходит в триpletное состояние при температуре сополимеризации:



При исследовании смесей трифторнитрозометана с различными фторолефинами [205—207] методом ЭПР были обнаружены парамагнитные частицы, которым была приписана ион-радикальная природа. Не обнаружив бирадикальных частиц, существование которых предполагали Хасзельдин и Крауфорд (см. стр. 1000), авторы работы [206] отвергли радикальный механизм и предложили ион-радикальный, по которому молекула трифторнитрозометана, обогащенная донором электронов (присутствующие в растворе $-\text{OH}$, ионы металлов или нуклеофильный растворитель) атакует положительно поляризованную дифторметиленовую группу фторолефина с образованием ион-радикала, который вступает в дальнейшие превращения:



Методом низкотемпературной термографии [207] установлено, что образование ассоциатов (V) с донорной средой происходит при $-130 \div -80^\circ\text{C}$ с выделением тепла. Возникновение ион-радикалов (VI) происходит при более высоких температурах. Донорная среда способствует появлению парамагнитных частиц при более низких температурах, чем в перфторированных растворителях или без растворителей.

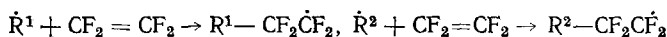
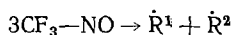
Размер заместителя во фторолефине существенно не влияет на легкость осуществления описанных превращений. Отсутствует и четкая корреляция между индуктивным влиянием заместителя и температурой возникновения ион-радикала [207].

При детальном изучении кинетики сополимеризации трифторнитрозометана и тетрафторэтилена [208] вновь подтверждены предположения о радикальном механизме сополимеризации. Показано, что скорость образования сополимера подчиняется уравнению:

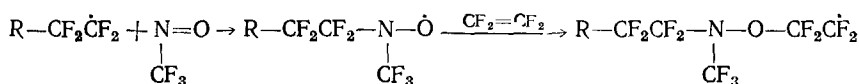
$$\partial [C]/\partial t = K_1 \cdot [\text{CF}_3-\text{NO}]^{3/2} \cdot [\text{CF}_2=\text{CF}_2]$$

Это уравнение справедливо и для газовой фазы и для гомогенного раствора во фторуглеродных растворителях в температурных пределах от -36 до -80°C с различным соотношением исходных реагентов. На основе этого уравнения отрицается возможность образования комплекса мономеров 1:1 (тогда бы скорость образования сополимера была пропорциональна $[\text{CF}_3\text{NO}]^{1/2}$) и предлагается следующий механизм.

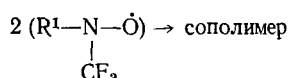
Инициирование цепи:



Развитие цепи:



Обрыв цепи:



Такой механизм требует стационарной концентрации радикалов, пропорциональной $[\text{CF}_3\text{NO}]^{1/2}$, что согласуется с экспериментом. Предполагается, что развитие цепи происходит через взаимодействие $\text{R}^1 - \text{N} - \dot{\text{O}}$ с тетрафторэтиленом. Присутствие такого радикала строго подтверждено спектрами ЭПР. Радикал $\text{R}^1 - \text{N} - \text{O} - \text{CF}_2 - \dot{\text{C}}\text{F}_2$ очевидно очень

быстро реагирует с трифторнитрозометаном, так как он в спектрах ЭПР не обнаружен даже в смеси трифторнитрозометана с избытком тетрафторэтилена. Ион-радикалов, о которых упоминалось выше [207], в данной работе не обнаружено, и развитие цепи по ионному механизму считается маловероятным.

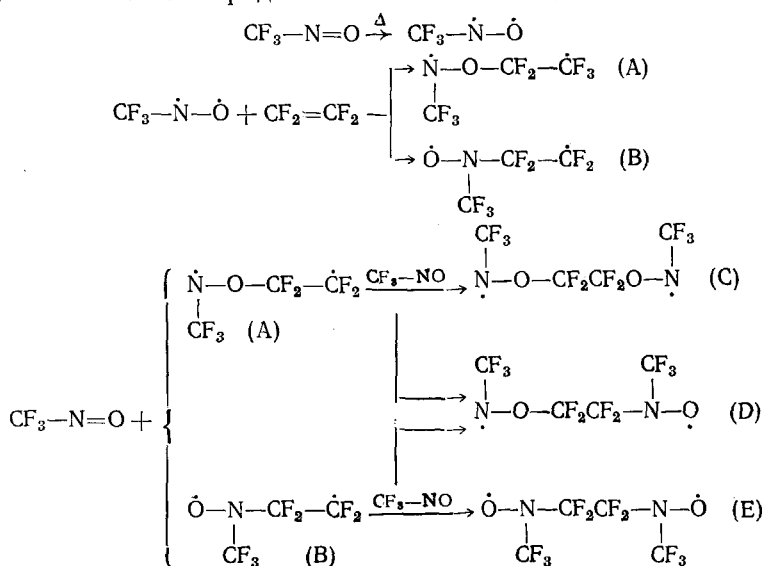
В предлагаемом механизме [208] структура радикалов R^1 и R^2 не установлена, но их концентрация пропорциональна $[\text{CF}_3\text{NO}]^{1/2}$, что четко подтверждает трехступенчатый механизм иницирования. Скорость образования этих радикалов сильно зависит от природы растворителя, что не согласуется с ранними представлениями об иницировании процесса при гомолизе связи $\text{C}-\text{N}$ в трифторнитрозометане. Подчеркивается также, что обычные инициаторы радикальных процессов в данном случае сополимеризацию не ускоряют. Но установлено, что бис(трифторметил)нитроксил специфично иницирует сополимеризацию трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом.

Кинетические исследования [208, 209] образования оксазетидина показали, что скорость его образования подчиняется уравнению:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = K_2 \cdot [\text{CF}_3\text{NO}] \cdot [\text{CF}_2=\text{CF}_2]$$

Авторы пришли к выводу, что это не радикально-цепной процесс, так как кинетические данные согласуются с четырехцентровым переходным состоянием, но они не дают возможности различить согласованный механизм от переходного состояния ионного характера.

На основании электронных спектров сополимеров трифторнитрозометана с фторолефинами и результатов расчета по методу INDO SCFMO предложен [210] вариант радикального иницирования. Он основан на термическом возбуждении молекулы трифторнитрозометана в триплетное состояние с последующим присоединением молекулы фторолефина к атому азота или кислорода

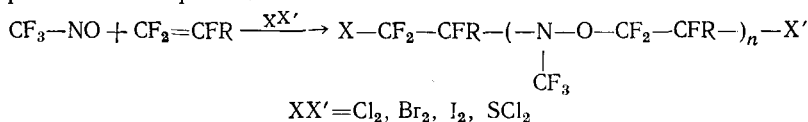


Энергия возбуждения трифторнитрозометана оценена в 28 ккал/моль, что достаточно для осуществления предложенного механизма.

В спектрах сополимеров $(-\text{N}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CFX})_n$ обнаружена неко-

торая нерегулярность, говорящая о том, что кроме радикала D (который является основным) могут образовываться и другие радикалы (C, E).

Одновременно с работами [208—210] в 1972 г. появилась статья [211] о взаимодействии трифторнитрозометана с фторолефинами в конденсированной фазе в присутствии галогенов и дихлорида серы как инициаторов сополимеризации:



Для этой реакции предлагается радикальный механизм. На основе анализа спектров ЭПР утверждается, что реакцию инициирует трифторметильный радикал, возникающий из комплекса с переносом заряда, в котором молекула галогена выполняет роль донора.

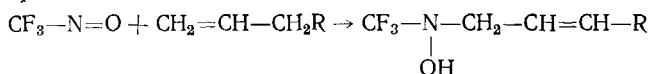
Однако авторы работы [211] утверждают, что это является частным случаем, а вообще сополимеризация трифторнитрозометана с фторолефинами происходит не по радикальному, а по ионному механизму и только при наличии особых условий (например присутствие галогенов) возможен радикальный механизм.

Таким образом, к настоящему времени вопрос о механизме взаимодействия фторнитрозоалканов с фторолефинами остается до конца нерешенным, но следует отметить, что доказательства радикальной сополимеризации достаточно убедительны.

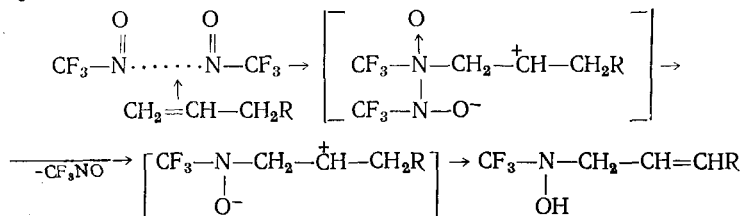
б) Взаимодействие с нефторированными олефинами

С 1962 по 1974 гг. был накоплен экспериментальный материал о взаимодействии трифторнитрозометана с различными алкенами [138, 205, 212—214]. Оказалось, что нефторированные олефины лишь частично повторяют свойства своих фторированных аналогов по отношению к фторнитрозоалканам. Из всех изученных алкенов только стирол [138], винилацетат [205] и метилакрилат [214] образуют с трифторнитрозометаном оксазетидины, а сополимер с трифторнитрозометаном образует только этилен [192] с выходом 75% в течение 22 месяцев при 20° С.

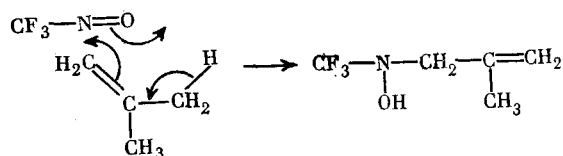
Все другие олефины образуют с трифторнитрозометаном трифторметилалкенилгидроксилamines:



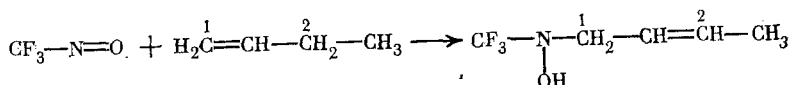
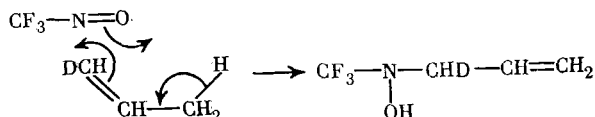
Для этих реакций был предложен механизм, предполагающий промежуточное образование донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда [215]



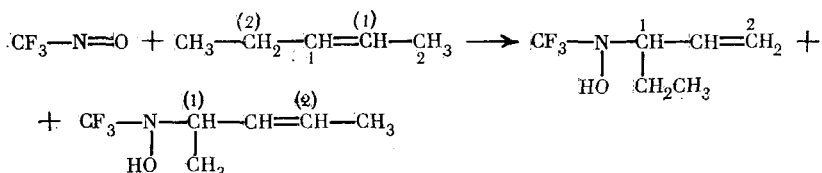
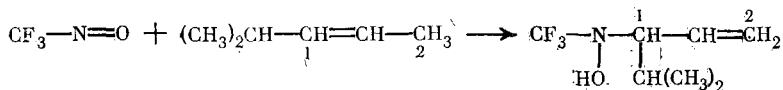
Хасельдин [212] предложил механизм взаимодействия трифторнитрозометана с изобутиленом, состоящий в нуклеофильной атаке атомом углерода у ненасыщенной связи атома азота фторнитрозоалкана:



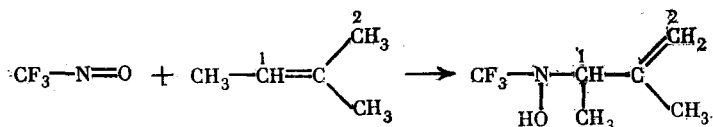
Впоследствии этот механизм был им разработан более детально. На примерах с 20 алкенами показано, что в этих реакциях происходит атака углеродом С(1) атома азота трифторнитрозометана и перенос аллильного водорода от С(2) к атому кислорода [216]²:



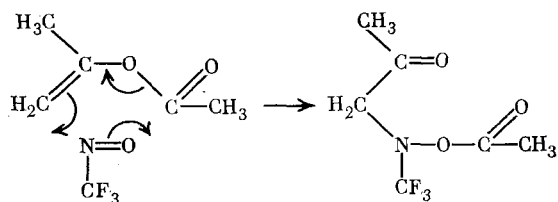
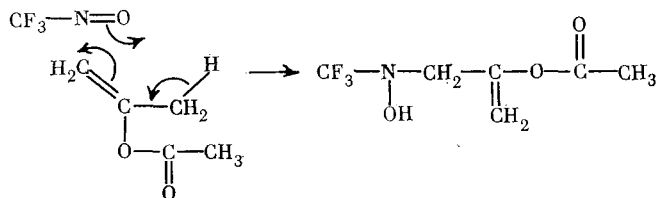
Перенос аллильного водорода происходит от наименее замещенного атома углерода:



Наименее замещенный атом углерода у ненасыщенной связи атакует атом азота:



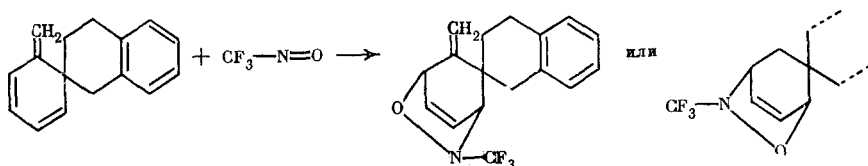
Атака метиленовой группой изопропенилацетата атома азота трифторнитрозометана приводит к образованию двух продуктов:



² Цифрой 1 обозначен атом углерода, атакующий атом азота. Цифрой 2 обозначен атом углерода, от которого мигрирует атом водорода.

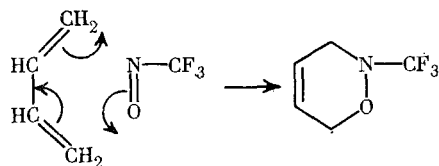
в) Взаимодействие с диенами

Трифторнитрозометан является одним из самых активных диенофилов в реакциях Дильса — Альдера [217]. Впервые это было обнаружено, когда был получен (2+4)-циклоаддукт трифторнитрозометана со *спиро-ди-о-ксилиеном* [218]

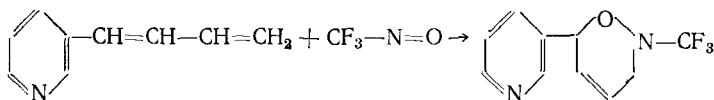


Позднее было показано [219], что при этом образуется и сополимер.

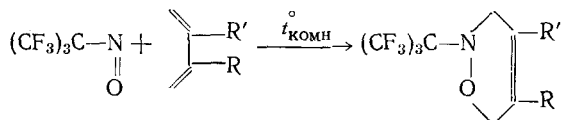
Трифторнитрозометан легко реагирует с бутадиеном и при -78°C с выходом 97% образует оксазин:



Такая же реакция происходит и с β -бутадиенилпиридином [220]

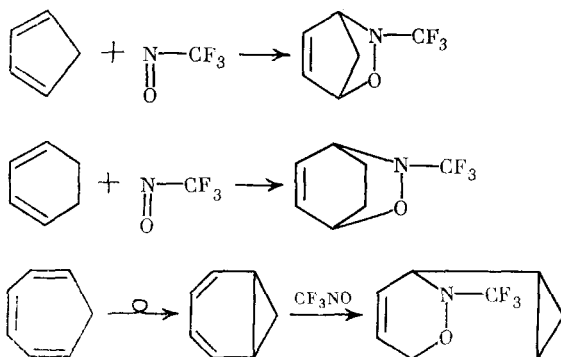


В то время как нитрозо-*трет*-бутан вообще не реагирует с диенами, его перфторированный аналог образует оксазины с бутадиеном и его производными [185] при комнатной температуре:



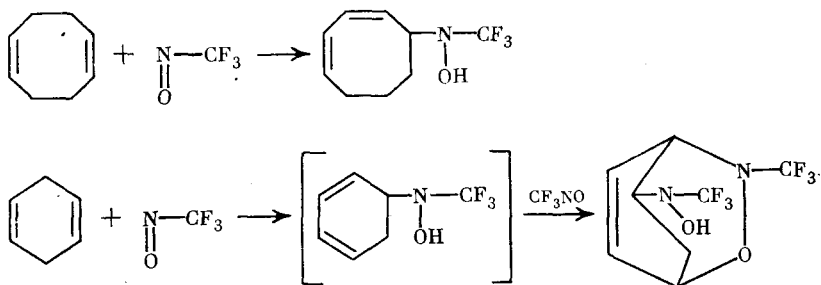
В этой реакции кроме оксазина образуется и сополимер [221]. Соотношение циклического продукта к сополимеру увеличивается при понижении температуры реакции, тогда как для взаимодействия фторнитрозосоединений с фторолефинами наблюдается обратная зависимость (см. стр. 999).

Циклические сопряженные диены также вступают в реакцию Дильса — Альдера с трифторнитрозометаном [216, 222]:

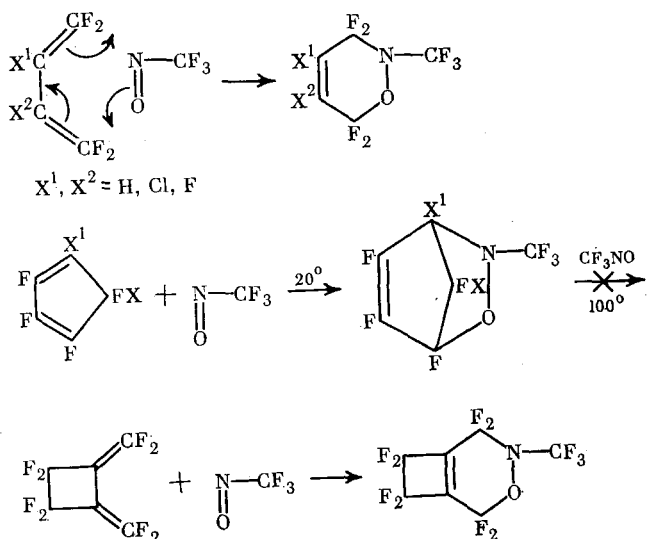


Несопряженные циклические диены [216] образуют с трифторнитрозометаном гидроксилamines в результате атаки атомов углерода при двойной связи атома азота и миграции аллильного атома водорода к

атому кислорода:



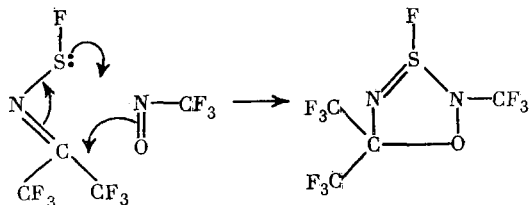
Трифторнитрозометан способен выступать в роли диенофила и по отношению к сопряженным фторсодержащим алифатическим [194, 223, 224] и циклическим диенам [225—228]



Гексафторбутadiен реагирует с различными фторнитрозосоединениями медленнее, чем бутadiен [221]. С трифторнитрозометаном медленнее в 40 раз, с 1-нитро-2-нитрозотетрафторэтаном — в 600 раз.

На основании спектров ЭПР предложен ион-радикальный механизм взаимодействия трифторнитрозометана с полифторированными и нефторированными диенами [222] (аналогично стр. 1001).

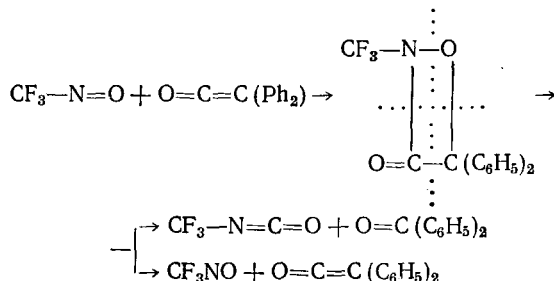
Своеобразное [2+3]-циклоприсоединение происходит при взаимодействии трифторнитрозометана с фторсульфенилимином гексафторацетона [229].



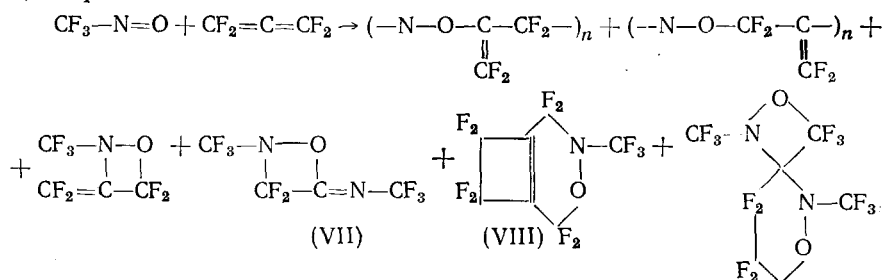
г) Взаимодействие с кумуленами

Взаимодействие фторнитрозосоединений с кумуленами изучено лишь на примере трифторнитрозометана. Кумулены, как и другие ненасыщенные соединения, способны образовывать с трифторнитрозометаном оксазетидины и полимеры.

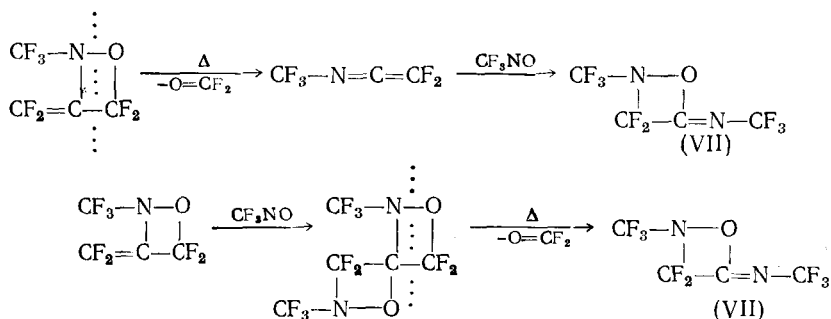
Дифенилкетон [138] с трифторнитрозометаном образует оксазетидин, который может пиролизироваться по двум направлениям:



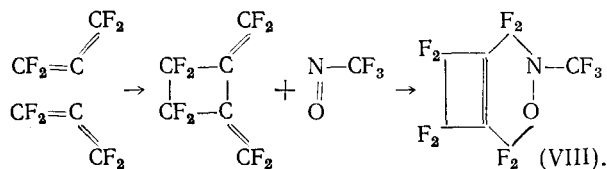
Тетрафтораллен образует с трифторнитрозометаном сложную смесь веществ [230], из которых выделены полимеры, оксазетидины, оксазины, спирособъединения:



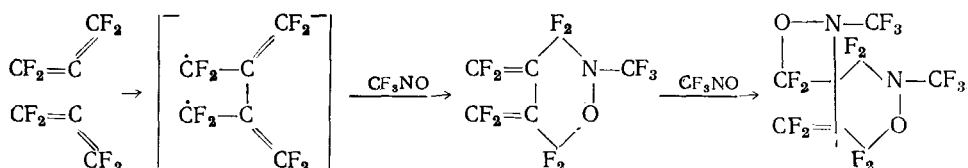
Образование (VII) объясняется следующими схемами:



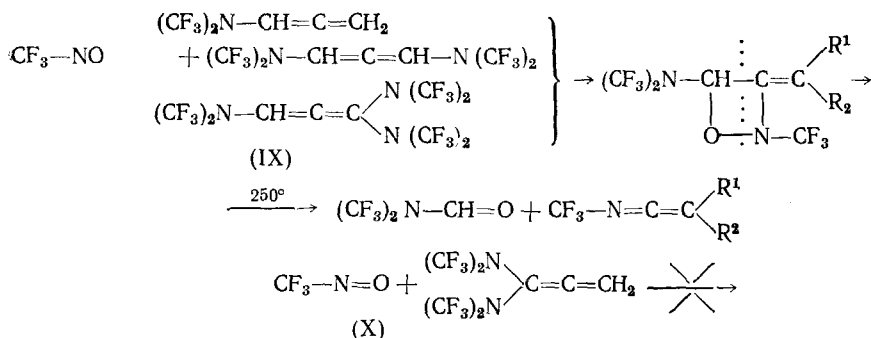
Образование (VIII) происходит из димера тетрафтораллена аналогично описанному [228]:



Для объяснения образования спирособъединений предлагается следующая схема:

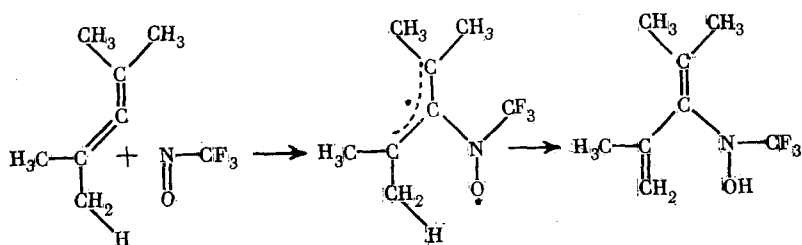


N,N-бис(Трифторметил)амино-замещенные аллены [231, 232] с трифторнитрозометаном образуют только оксазетидины, пиролизом которых получают бис(трифторметил)формамид и кумулированные N-трифторметилимины:



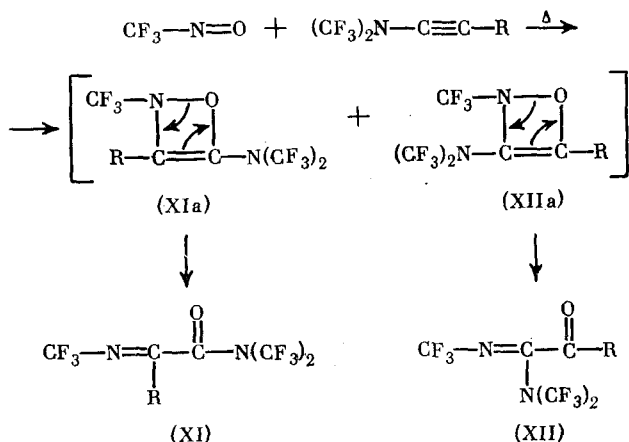
По неясным причинам [232] соединение (X) в эту реакцию не вступает, тогда как его близкий структурный аналог (IX) образует с трифторнитрозометаном оксазетидин.

Тетраметилаллен с трифторнитрозометаном [233] образует соответствующий гидросиламин. Авторы предполагают возможность механизма с участием бирадикала:



д) Взаимодействие с ацетиленами

Реакция фторнитрозосоединений с ацетиленами изучена только на одном примере [234]. Образование продуктов реакции трифторнитрозо-метана с бис(трифторметил)амино-замещенными ацетиленами объясняется промежуточным образованием оксазетидинов.



При $\text{R}=\text{H}$, Br , CF_3 основным продуктом является соединение (XI), очевидно вследствие преимущественного образования менее пространственно затрудненного оксазетидина (XIa), а при $\text{R}=\text{N}(\text{CF}_3)_2$ естественно получается только один продукт реакции.

IV. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ФТОРНИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ

Сведения о сополимерах фторнитрозоалканов с фторолефинами впервые появились в 1955 г. [189, 235]. Соплимеры сразу привлекли к себе большое внимание, проявив ряд интересных полезных свойств — стой-

кость к концентрированной серной кислоте, 50%-ному едкому кали, горячей водной щелочи [189], термическую устойчивость на воздухе до 200° и сохранение эластичности при —30° С [236].

При дальнейших исследованиях было получено большое число сополимеров фторнитрозоалканов с различными ненасыщенными соединениями. И если число работ по изучению химических свойств фторнитрозоалканов в последние годы заметно пошло на спад, то в области сополимеров фторнитросоединений до настоящего времени появляются публикации, в которых описаны все новые их свойства и области применения.

Получению и свойствам сополимеров фторнитрозоалканов посвящено в разные годы несколько обзоров [237—242].

Все сополимеры фторнитрозоалканов можно условно разделить на три большие группы.

1. Соплимеры трифторнитрозометана и тетрафторэтилена.
2. Соплимеры других фторнитрозоалканов и различных фторолефинов.
3. Тройные сополимеры.

1. Соплимеры трифторнитрозометана и тетрафторэтилена

Выше было отмечено (стр. 999), что при взаимодействии трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом преимущественное образование сополимера по отношению к оксазетидину происходит при 0°С и ниже. В зависимости от условий сополимеризации может быть получен жидкий [189, 235] или твердый [236, 243] сополимер. Обычно стремятся получить каучукообразные сополимеры с молекулярной массой более 10⁶.

Соплимеры трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом $(-\text{N}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ обладают высокой стойкостью к действию хи-

CF_3
мических реагентов, озонному и естественному старению, морозоустойчивостью (температура стеклования сополимера с мол. массой более 10⁶ —51° С), не изменяют своих свойств длительное время при 200° С. Вулканизаты устойчивы к ароматическим и алифатическим углеводородам, спиртам, эфирам, альдегидам, кетонам, концентрированным кислотам, не воспламеняются, а находясь в пламени, выделяют продукты пиролиза, которые гасят пламя [244, 245]. Такие сополимеры не воспламеняются даже в чистом кислороде [241]. Полимер растворим лишь в галогеналканах, перфторциклических эфирах и перфтортрибутиламинах. В присутствии сильных оснований, например триэтиламина, полимер легко разрушается [242]. При радиоллизе, термическом и фотохимическом разложении [246] полимера выделяются дифторфосген и перфтор-2-азапропен.

Недостаточная термическая и радиационная устойчивость ограничивает область применения этих сополимеров. Для них непригодны обычные вулканизирующие агенты, используемые для углеводородных эластомеров [241]. Однако было обнаружено, что триэтилентетрамин и гексаметилендиамин образуют сетчатую структуру в резинах на основе нитрозокаучуков [247, 248].

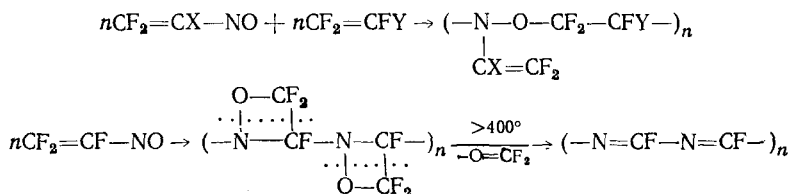
Для улучшения прочности сополимеров используют наполнители. Наиболее эффективным является тонкоизмельченная окись кремния (в случае аминной вулканизации) [241].

В результате вулканизации и добавки различных наполнителей [244, 247, 249—252] получены эластичные и термопластичные сополимеры практически без остаточной деформации, полезные как защитные покрытия и изделия [249, 253], замазки [254], защитные низкотемпературные покрытия, устойчивые к действию высокоагрессивных окислителей, например ClF₃ [250, 251].

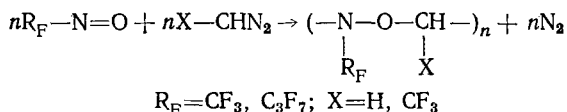
2. Сополимеры других фторнитрозоалканов и различных фторолефинов

Сополимеризацией различных перфторнитрозоалканов с фторэтиленами были получены термостойкие [255, 256] эластичные [257] полимеры, которые можно использовать как замазки и защитные покрытия для металла [258].

Из фторвинильных нитрозосоединений [259, 260] сополимеризацией и гомополимеризацией получены эластичные и термостойкие полимеры:



Сополимеры с хорошей термической и коррозионной стойкостью, которые можно использовать как пленки, защитные покрытия, сальники, прокладки были получены из трифторнитрозометана и диазоалканов [136, 137]



При исследовании термической устойчивости фторнитрозокаучуков в вакууме и в атмосфере кислорода [261] было установлено, что перфторированные сополимеры в атмосфере кислорода более стойки.

При вулканизации у некоторых фторнитрозокаучуков улучшается устойчивость к растворителям и галогенсодержащим окислителям [262].

Введение в полимерную цепь различных функциональных групп также способствует появлению полезных свойств у сополимеров и повышает их способность к вулканизации. В сополимеризации применяют как функционально-замещенные олефины ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ [263]; $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{SO}_2\text{F}$ [264]; $\text{CF}_2=\text{C}=\text{CXY}$ [265, 266]; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ [267]; $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n-\text{COONa}$ [268]; $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}$ [269]), так и фторнитрозоалканы ($\text{O}=\text{N}-\text{CF}_2-\text{COF}$ [270]; $\text{O}=\text{N}-\text{CF}_2-\text{COOCH}_3$ [271]; $\text{O}=\text{N}-(\text{CF}_2)_n-\text{COOH}$ [272]).

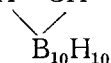
Такие сополимеры обладают хорошей термической и химической стойкостью и их можно использовать как смазки, воски, жиры, эластомеры [265—268]. Получены сополимеры с улучшенной стойкостью к окислителям [270, 271]. Некоторые из них можно использовать в катион-обменных мембранах при электролизе галогенидов щелочных металлов [272].

3. Тройные сополимеры

Еще одним эффективным и широко используемым способом введения функциональных групп в полимерную цепь нитрозокаучуков является использование в сополимеризации кроме фторнитрозоалкана и фторолефина третьего мономера, имеющего на одном конце молекулы алкенильную или нитрозо-группу, а на другом — желаемую функциональную группу. Такие сополимеры называются тройными или терполимерами.

Наиболее распространенными «третьими» мономерами являются функционально-замещенные нитрозосоединения, в качестве которых используются: нитрозоперфторкарбоновые кислоты ($\text{O}=\text{N}-(\text{CF}_2)_n-\text{COOH}$) [273—282], метиловые эфиры нитрозофтор-

карбоновых кислот ($O=N-(CFX)_n-COOCH_3$) [283, 284], ароматические фторнитрозосоединения [285—288], ароматические нефторированные нитрозосоединения [289], нитрозоэфиры ($O=N-CF_2-CFCl-O-C_2H_5$) [290], 1-метил-2-нитрозокарборан ($CH_3-CH-CH-N=O$)

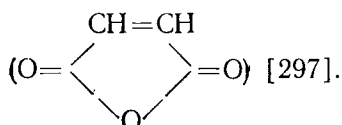


[291].

Из функционально-замещенных олефинов применяются: акриловая кислота [292, 293], ненасыщенные фторкарбоновые кислоты, их эфиры, соли металлов, амиды, нитрилы ($CF_2=CF-(CF_2)_n-A$, где $A=COOH, COOR, COOM, CONH_2, CN$) [294], ненасыщенные полиэфирные фторкарбоновые кислоты, их нитрилы, фторангидриды, эфиры, соли металлов, диалкиламиды ($CF_2=CF-O-CF_2-(CFX-O-CF_2)_m-(CFX)_n-(CF_2-O-CFX)_l-A$, где $A=COOH, CN, COF, COOR, COOM, CONR_2$) [295], ненасыщенные фторэфиры с сульфотриидной группой ($CF_2=CF-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$) [296], циклические



ненасыщенные соединения



Для вулканизации таких сополимеров можно использовать окислы металлов, металлические соли органических и фторорганических кислот (трифторацетат хрома), эпексисоединения [241], полибутадиендиизоцианат ($O=C=N-(CH_2-CH=CH-CH_2)_n-N=C=O$) [298], перфтор-2,5-диазагексан-2,5-диоксил ($CF_3-N-CF_2-CF_2-N-CF_3$) [299,



300].

Тройные сополимеры фторнитрозоалканов обладают, пожалуй, самым широким набором полезных свойств среди всех сополимеров фторнитрозосоединений. Уникальное свойство нитрозополимеров — негорючесть в чистом кислороде — послужило причиной его широкого использования в космическом корабле «Аполлон» [241].

Тройные сополимеры обладают:

1. Хорошей химической и термической стойкостью [279, 287, 290, 297] и могут применяться как замазки, прокладки, сальники.

2. Высокой эластичностью и прочностью на разрыв [273, 284—286, 288]. Некоторые из них имеют относительное удлинение от 150 до 950% при сохранении высокой прочности на разрыв [280, 281].

3. Термопластичностью и способностью к формованию [275, 278], обладая при этом устойчивостью к таким окислителям как четырехокись азота [278].

4. Способностью «запоминать» свою первоначальную форму и восстанавливать ее при нагревании [276].

5. Модулем твердости 5—200 км/см² (используются для футеровки зубных протезов) [301].

6. Эластичностью и стойкостью к компонентам ракетных топлив (N_2H_4, N_2O_4, ClO_3F и N_2F_4, ClF_3), поэтому они применяются в ракетной технике в выхлопных камерах как задвижки для ракетного топлива и окислителя [240, 274, 277, 285, 302].

7. Свойствами, позволяющими их использовать как связывающие вещества для ракетных топлив и взрывчатых веществ [281, 292, 293].

8. Свойствами, позволяющими использовать их для катион-обменных мембран при электролизе галогенидов щелочных металлов [295, 296].

Однако, планируя применение таких сополимеров, надо учитывать, что при разложении они выделяют токсичные газы — дифторфосген, перфтор-2-азапропен [241] и другие фторазометины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruff O., Giese M. Ber., 1936, B. 69B, S. 684.
2. Haszeldine R. N. Nature, 1951, v. 168, p. 1028.
3. Banus J. Ibid., 1952, v. 171, p. 173.
4. Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1953, p. 2075.
5. Banus J. Ibid., 1953, p. 3755.
6. Barr D. A., Francis W. C., Haszeldine R. N. Nature, 1956, v. 177, p. 785.
7. Barr D. A., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1956, p. 3416.
8. Jander J., Haszeldine R. N. Ibid., 1954, p. 912.
9. Haszeldine R. N. Пат. США 3083237 (1960); C. A., 1964, v. 60, 1588.
10. Griffin C. E., Haszeldine R. N. Proc. Chem. Soc., 1959, p. 369.
11. Tarrant P., Savory J. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1728.
12. Fraser W. J. Пат. США 3398072 (1964); C. A., 1968, v. 69, 76618.
13. Schmeisser M. Z. Anorg. Allg. Chem., 1975, B. 418, S. 109.
14. Amphlett J. C., Maculey L. J. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 1234.
15. Perkins G. G. A., Austin E. R., Lampe F. W. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4357.
16. Paustian J. E., Burwasser H. Пат. США 2616359 (1968); C. A., 1972, v. 77, 49785.
17. Haszeldine R. N., Jander J. J. Chem. Soc., 1953, p. 4172.
18. Baks R. E., Haszeldine R. N., McCreath M. K. Proc. Chem. Soc., 1961, p. 64.
19. Taylor C. W., Brice T. J., Wear R. L. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1064.
20. Пат. Великобритании 1014221 (1961); C. A., 1966, v. 64, 8033.
21. Taylor C. W. Пат. США 3342874 (1961); C. A., 1968, v. 68, 21546.
22. Гинсбург В. А., Мартынова Л. Л., Лебедева М. Ф., Тетельбаум Б. И., Медведев А. Н. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1077.
23. Crawford G. H., Rice D. E. Пат. США 3162692 (1963); C. A., 1965, v. 62, 10336.
24. Paustian J. E., Fein M. M. Пат. США 3335192 (1965); C. A., 1968, v. 68, 21515.
25. Paustian J. E., Fein M. M. Пат. Великобритании 1132327 (1966); РЖХим., 1970, № 1, Н32.
26. Park J. D., Rosser R. W., Lacher J. R. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1462.
27. Park J. D. Пат. США 3162590 (1961); C. A., 1965, v. 62, 9010.
28. Crawford G. H., Raice D. E. Пат. США 3192246 (1961); C. A., 1965, v. 63, 8206.
29. Banks R. E., Barlow M. G., Haszeldine R. N., McCreath M. K. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 1350.
30. Brown H. A., Knoll N., Rice D. E. U. S. Dept. Comp. Office Tech. Serv., A. D., 418638 (1962); C. A., 1964, v. 60, 14709.
31. Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 4, с. 829.
32. Dyatkin B. L., Mochalina E. P., Bekker R. A., Sterlin S. R., Knyunyants I. L. Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 4291.
33. Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П., Беккер Р. А., Стерлин С. Р., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, с. 598.
34. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А., Константинов Ю. С., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 1305.
35. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 6, с. 1121.
36. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Фросин В. Н., Кисель Я. М. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 123.
37. Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П., Беккер Р. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 3, с. 585.
38. Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П., Кнунянц И. Л. Там же, 1967, № 2, с. 469.
39. Scherer K. V., Terranova T. F., Lawson D. D. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 2379.
40. Andreades S. Chem. Ind., 1962, p. 782.
41. Andreades S. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 4163.
42. Чебурков Ю. А., Мухмадалиев Н., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 127.
43. Andreades S. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 4157.
44. Якубович А. Я., Шпанский В. А., Лемке А. Л. Докл. АН СССР, 1954, т. 96, с. 773.
45. Haszeldine R. N. Пат. Великобритании 770618 (1957); C. A., 1957, v. 51, 14790.
46. Barr D. A., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1960, p. 1151.
47. Титов А. И. Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 619.
48. Park J. D., Stefani A. P., Lacher J. R. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4017.
49. Park J. D., Stefani A. P., Lacher J. R. Ibid., 1961, v. 26, p. 3319.
50. Durrelee W. S., Stump E. C., Westmoreland G., Padgett C. D. J. Polym. Sci., 1965, v. A3, p. 4065.
51. Tarrant P., O'Connor D. E. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2012.
52. Кнунянц И. Л., Фокин А. В. Докл. АН СССР, 1956, т. 111, с. 1035.
53. Кнунянц И. Л., Фокин А. В. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1957, № 12, с. 1439.
54. Birchall J. M., Bloom A. J., Haszeldine R. N., Willis C. J. Proc. Chem. Soc., 1959, p. 367.
55. Гинсбург В. А., Привезенцева Н. Ф., Шпанский В. А., Родионова Н. П., Дубов С. С., Хохлова А. М., Макаров С. П., Якубович А. Я. Ж. общ. химии, 1960, т. 30, с. 2409.
56. Park J. D., Stefani A. P., Crawford G. H., Lacher J. R. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 3316.

57. Фокин А. В., Узун А. Т., Большакова А. И. Авт. свид. СССР 168677 (1962); Бюл. изобр., 1965, № 5, с. 20.
58. Birchall J. M., Bloom A. J., Haszeldine R. N., Willis C. J. J. Chem. Soc., 1962, p. 3021.
59. Гинзбург В. А., Привезенцева Н. Ф., Родионова Н. П., Дубов С. С., Макаров С. П., Якубович А. Я. Ж. общ. химии, 1960, т. 30, с. 2406.
60. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Комаров В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, с. 709.
61. Hauptschein M., Oesterling R. E. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1279.
62. Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 5, с. 923.
63. Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л., Фокин А. В., Комаров В. А. Там же, 1964, № 8, с. 1425.
64. Фокин А. В., Комаров В. А., Сорочкин И. Н., Давыдова С. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1965, т. 10, с. 354.
65. Bagley E., Birchall J. M., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., C, 1966, p. 1232.
66. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Комаров В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 3, с. 466.
67. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, с. 106.
68. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. Там же, 1979, т. 247, с. 115.
69. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Фросин В. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, с. 598.
70. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Рожков И. Н., Дяткин Б. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 2, с. 250.
71. Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П., Кнунянц И. Л. Там же, 1965, № 9, с. 1715.
72. Мухамадалиев Н., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1965, № 11, с. 1982.
73. Баграмова М. Д., Мирзабекянц Н. С., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1976, № 6, с. 1326.
74. Крюкова Л. Ю., Крюков Л. Н., Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 32, № 3, с. 356.
75. Крюкова Л. Ю., Крюков Л. Н., Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 454.
76. Сокольский Г. А., Дубов С. С., Медведев А. Н., Рагулин Л. И., Челобов Ф. Н., Шалаганов Ю. М., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 1, с. 129.
77. Кнунянц И. Л. Синтезы фторорганических соединений. М.: Химия, 1973, с. 24.
78. Исаев В. Л., Малькевич Л. Ю., Трусканова Т. Д., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, № 2, с. 233.
79. Кнунянц И. Л., Сокольский Г. А. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 605.
80. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Благовещенский В. С., Косырев Ю. М. Там же, 1962, т. 146, с. 1088.
81. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Рожков И. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 12, с. 2111.
82. Gowenlock B. G., Trotman J. J. Chem. Soc., 1956, p. 1670.
83. Nakamoto K., Rundle R. E. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1113.
84. Бур Дж. Г., В кн.: Химия нитро- и нитрозогрупп. Ред. Фойер Г., М.: Мир, 1972, с. 186.
85. Dinwoodie A. H., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1965, p. 1675.
86. Якубович А. Я., Гинзбург В. А., Макаров С. П., Шпанский В. А., Привезенцева Н. Ф., Мартынова Л. Л., Кирьян Б. В., Лемке А. Л. Докл. АН СССР, 1961, т. 140, с. 1352.
87. Dinwoodie A. H., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1965, p. 2266.
88. Jander J., Haszeldine R. N. Naturwissenschaften, 1953, B. 40, S. 579.
89. Banks R. E., Haszeldine R. N., Stevenson M. J. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 901.
90. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 1319.
91. Беккер Р. А., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 1, с. 194.
92. Дяткин Б. Л., Стерлин С. Р., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 13, с. 468.
93. Стерлин С. Р., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Авт. свид. СССР 482432 (1974); Бюл. изобр., 1975, т. 52, № 32, с. 63.
94. Jander J., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1954, p. 919.
95. Гинзбург В. А., Медведев А. Н., Лебедева М. Ф., Дубов С. С., Якубович А. Я. Ж. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1418.
96. Филатов А. С., Энглин М. А. Там же, 1969, т. 39, с. 763.
97. Гинзбург В. А., Мартынова Л. Л., Васильева М. Н. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 2074.
98. Фокин А. В., Косырев Ю. М., Узун А. Т. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 119.
99. Дяткин Б. Л., Геворкян А. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1966, т. 36, с. 1326.
100. Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 6, с. 1091.
101. Быховская Э. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВХЗ, 1963.
102. Masson M. J. J. Chem. Soc., 1957, p. 3904.
103. Masson J. Ibid., 1963, p. 4537.
104. Carmichael P. J., Gowenlock B. G., Christopher A. F. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, p. 1853.
105. Glaenger K., Maier M., Troe J. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 61, p. 175.

106. Lahmani F., Lardeux C., Solgadi D. J. Photochem., 1981, v. 15, p. 37.
107. Jander J., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1954, p. 696.
108. Haszeldine R. N., Mattison B. J. H. Ibid., 1957, p. 1741.
109. Dinwoodie A. H., Haszeldine R. N. Ibid., 1965, p. 1675.
110. White R. C., Parcell L. J. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 4409.
111. Barr D. A., Haszeldine R. N., Willis C. J. J. Chem. Soc., 1961, p. 1351.
112. Якубович А. Я., Макаров С. П., Гинсбург В. А., Привезенцева Н. Ф., Мартынова Л. Л. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 125.
113. Banks R. E., Barlow M. G., Haszeldine R. N., McCreath M. K. J. Chem. Soc., 1965, p. 7203.
114. Banks R. E., Barlow M. G., Haszeldine R. N., McCreath M. K. Ibid., 1965, p. 7209.
115. O'Connor D. E., Tarrant P. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1793.
116. Banks R. E., Flowers W. T., Haszeldine R. N. J. Fluorine Chem., 1979, v. 13, № 3, p. 267.
117. Shreeve J. M. NASA Accession No. № 65-14984, Rept. No. AD 607616. Avail CFSTI, 1964; C. A., 1965, v. 63, 14362.
118. Shreeve I. M., Babb D. P. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, v. 29, № 7, с. 1815.
119. Гинсбург В. А., Мартынова Л. Л., Васильева М. Н. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1083.
120. Dinwoodie A. H., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1965, p. 1681.
121. Haszeldine R. N., Tipping A. E. J. Chem. Soc., C, 1966, p. 1236.
122. Barlow M. G., Cheung K. W. J. Fluorine Chem., 1978, v. 12, p. 35.
123. Gibbs R., Haszeldine R. N., Simmons R. F. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, p. 773.
124. Hiok-Seng Tan, Lampe F. W. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1335.
125. Гинсбург В. А., Туманов А. А., Абрамова Л. В., Ковальченко А. Д. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1195.
126. Воробьев М. Д., Филатов А. С., Энглин М. А. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 324.
127. Barton D. H. R., Ronald R. L., Hesse R. H., Pechet M. M., Frank F. J. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 2344.
128. Сокольский Г. А., Рагулин Л. И., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, с. 124.
129. Фрейдлина Р. Х., Кандрор И. И., Гасанов Р. Г. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 508.
130. Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 9, с. 2135.
131. Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 342.
132. Зубарев В. Е., Беловская В. Н., Бугаенко Л. Т. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1361.
133. Varwing J., Mews R. Angew. Chem., 1977, v. 89, № 9, p. 675.
134. Banks R. E., Flowers W. T., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1979, p. 2765.
135. Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П., Лурье Е. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 8, с. 1788.
136. Haszeldine R. N., Banks R. E., Flowers W. T. Пат. Великобритании 981347 (1961); C. A., 1965, v. 62, 10636.
137. Haszeldine R. N., Banks R. E., Flowers W. T. Пат. Великобритании 1149233 (1965); C. A., 1969, v. 71, 39066.
138. Макаров С. П., Шпанский В. А., Гинсбург В. А., Щекотихин А. И., Филатов А. С., Мартынова Л. Л., Павловская И. В. Докл. АН СССР, 1962, т. 142, с. 596.
139. Banks R. E., Eapen K. C., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 2532.
140. Дяткин Б. Л., Геворкян А. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 10, с. 1873.
141. Knunyants I. L., Cheburkov Yu. A. Fluorine Chem. Rev., 1967, v. 1, № 1, p. 112.
142. Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л., Беккер Р. А. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, с. 337.
143. Беккер Р. А., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 5, с. 1060.
144. Дяткин Б. Л. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХЭОС АН СССР, 1967.
145. Frazer J. W., Holder B. E. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, № 24, p. 45.
146. Frazer J. W., Duval V. L. Ibid., 1963, № 25, p. 1066.
147. Медведев А. Н., Смирнов К. Н., Дубов С. С., Гинсбург В. А. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2462.
148. Delany A. C., Haszeldine R. N., Tipping A. E. J. Chem. Soc. C, 1968, p. 2537.
149. Кирпичникова А. А., Носков В. Г., Сокальский М. А., Энглин М. А. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1862.
150. Макаров С. П., Якубович А. Я., Гинсбург В. А., Филатов А. С., Энглин М. А., Привезенцева Н. Ф., Никифорова Т. Я. Докл. АН СССР, т. 141, с. 357.
151. Филатов А. С., Макаров С. П., Якубович А. Я. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 837.
152. Гинсбург В. А., Привезенцева Н. Ф. Там же, 1968, т. 38, с. 832.
153. Фокин А. В., Узун А. Т. Там же, 1966, т. 36, с. 117.
154. Гинсбург В. А., Мартынова Л. Л., Привезенцева Н. Ф., Бучек З. А. Там же, 1968, т. 38, с. 2505.
155. Макаров С. П., Якубович А. Я., Филатов А. С., Энглин М. А., Никифорова Т. Ю. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 709.
156. Филатсв А. С., Энглин М. А. Там же, 1968, т. 38, с. 26.

157. Макаров С. П., Филатов А. С., Якубович А. Я. Там же, 1967, т. 37, с. 158.
158. Гинсбург В. А., Васильева М. Н. Ж. орган. химии, 1973, т. 9, с. 1080.
159. Энглин М. А., Филатов А. С. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1409.
160. Гинсбург В. А., Васильева М. Н. Ж. орган. химии, 1973, т. 9, с. 2028.
161. Гинсбург В. А., Васильева М. Н. Авт. свид. СССР 370202 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 11, с. 73.
162. Гинсбург В. А., Васильева М. Н., Мирзабекова Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, с. 579.
163. Санкина Л. В., Костикин Л. И., Гинсбург В. А. Ж. орган. химии, 1972, т. 8, с. 1365.
164. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Дубов С. С., Лебедева М. Ф. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 1083.
165. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Лебедева М. Ф., Васильева М. Н., Мартынова Л. Л. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 611.
166. Perkow N. Ber., 1954, В. 87, S. 755.
167. Lichtenahler F. W. Chem. Revs, 1961, v. 61, p. 607.
168. Владимиrowa И. Л., Грапов А. Ф., Ломакина В. И. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1966, с. 16.
169. Allen J. F. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3071.
170. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Мирзабекова Н. С., Лебедева М. Ф. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 620.
171. Рохлин Е. М., Зейфман Ю. В., Чебурков Ю. А., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, с. 1356.
172. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Дяткин Б. Л., Фросин В. Н., Геворкян А. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1965, т. 10, с. 472.
173. Мочалина Е. П., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 12, с. 2247.
174. Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П., Константинов Ю. С., Стерлин С. Р., Кнунянц И. Л. Там же, 1967, № 10, с. 2297.
175. Абрамов В. С. Докл. АН СССР, 1950, т. 73, с. 487.
176. Barthel W. F., Giang P. A., Hall S. A. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 4186.
177. Мартынов И. В., Кругляк Ю. Л., Привезенцева Н. Ф. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1125.
178. Кругляк Ю. Л., Малеикин С. И., Мартынов И. В. Там же, 1969, т. 39, с. 1265.
179. Мартынов И. В., Кругляк Ю. Л., Лейбовская Г. А., Храмова З. И., Струков О. Г. Там же, 1969, т. 39, с. 996.
180. Кругляк Ю. Л., Малеикин С. И., Мартынов И. В. Там же, 1972, т. 42, с. 811.
181. Малеикин С. И., Сокальский М. А., Кругляк Ю. Л., Мартынов И. В. Там же, 1972, т. 42, с. 302.
182. Малеикин С. И., Якутин В. И., Сокальский М. А., Кругляк Ю. Л., Мартынов И. В. Там же, 1972, т. 42, № 4, с. 807.
183. Робертс Дж., Кассеро М. В. кн.: Основы органической химии. т. 1. М.: Мир, 1978, с. 479.
184. Banks R. E., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, p. 721.
185. Геворкян А. А., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1965, т. 10, с. 707.
186. Booth B. L., Edge D. J., Haszeldine R. N., Holmes R. G. G. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1977, p. 7.
187. Dyatkin B. L., Martynova L. G., Martynov I. V., Sterlin S. R. Tetrahedron Letters, 1974, p. 273.
188. Bell D., Tipping A. E. J. Fluorine Chem., 1978, v. 11, p. 567.
189. Barr D. A., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1955, p. 1881.
190. Haszeldine R. N. Пат. Великобритании 906825 (1959); С. А., 1963, v. 58, 1346.
191. Haszeldine R. N., Willis C. J. Пат. Великобритании 843795 (1960); С. А., 1961, v. 55, 4027.
192. Banks R. E., Haszeldine R. N., Sutcliffe H., Willis C. J. J. Chem. Soc., 1965, p. 2506.
193. Crawford G. H. J. Polym. Sci., 1960, № 45, p. 259.
194. Banks R. E., Barlow M. G., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1965, p. 6149.
195. Banks R. E., Haszeldine R. N., Stevenson M. J., Willoughby B. G. J. Chem. Soc., C, 1969, p. 2119.
196. Griffin C. E., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1960, p. 1398.
197. Haszeldine R. N. Пат. Великобритании 963634 (1953); С. А., 1964, v. 61, 13313.
198. Andreades S. Пат. США 3248394 (1960); С. А., 1966, v. 65, 15392.
199. Haszeldine R. N., Banks R. E., McCreath M. K. Пат. Нидерл. 287467 (1963); С. А., 1965, v. 63, 3072.
200. Haszeldine R. N., Banks R. E., McCreath M. K. Пат. Великобритании 982660 (1961); С. А., 1965, v. 62, 10547.
201. Якубович А. Я., Гитель П. О., Лагутина З. Н., Челобов Ф. Н. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 163.
202. Гинсбург В. А., Мартынова Л. Л., Лебедева М. Ф., Дубов С. С., Медведев А. Н., Тетельбаум Б. И. Там же, 1967, т. 37, с. 1037.
203. Гинсбург В. А., Лебедева М. Ф. Авт. свид. СССР 210127 (1966); Бюл. изобр., 1968, № 6, с. 19.
204. Crawford G. H., Rice D. E., Landrum B. F., J. Polym. Sci., 1963, v. A1, № 1, p. 565.
205. Гинсбург В. А., Дубов С. С., Медведев А. Н., Мартынова Л. Л., Тетельбаум В. И., Васильева М. Н., Якубович А. Я. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, с. 1104.

206. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Мартынова Л. Л., Васильева М. Н., Лебедева М. Ф., Дубов С. С., Якубович А. Я. Ж. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1924.
207. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Дубов С. С., Гитель П. О., Смоляницкая В. В., Николаенко Г. Е. Там же, 1969, т. 39, с. 282.
208. Crabtree J. D., Haszeldine R. N., Parker A. J., Ridings K., Simmons R. R., Smith S. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, p. 111.
209. Crabtree J. D., Haszeldine R. N., Ridings K., Simmons R. F. Ibid., 1972, p. 119.
210. Clark D. T., Kilcast D., Feast W. J., Musgrave W. K. R. J. Polym. Sci., A, 1972, v. 10, p. 1637.
211. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Гитель П. О., Лагутина З. Н., Мартынова Л. Л., Лебедева М. Ф., Дубов С. С. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 500.
212. Banks R. E., Barlow M. G., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1965, p. 714.
213. Гинсбург В. А., Мартынова Л. Л., Дубов С. С., Тетельбаум В. И., Якубович А. Я. Ж. общ. химии, 1965, т. 35, с. 851.
214. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Лебедева М. Ф., Мартынова Л. Л. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1416.
215. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Мартынова Л. Л., Гитель П. О., Николаенко Г. Е. Там же, 1972, т. 8, с. 486.
216. Barlow M. G., Haszeldine R. N., Murray K. W. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1980, p. 1960.
217. Perry D. R. A. Fluorine Chem. Rev., 1967, v. 1, p. 253.
218. Freede L. A. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 2606.
219. Freede L. A. Пат. США 3242205 (1959); С. А., 1966, v. 64, 19520.
220. Cimbollek G., Nowak H., Simane Z., Freisberg K. O. Пат. ФРГ 2248989 (1972); С. А., 1974, v. 81, 13529.
221. Фокин А. В., Узун А. Т., Деметьева О. В. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 831.
222. Гинсбург В. А., Медведев А. Н., Дубов С. С., Лебедева М. Ф., Васильева М. Н., Мартынова Л. Л. Там же, 1967, т. 37, с. 2203.
223. Якубович А. Я., Розенштейн С. М., Васюков С. Е. Авт. свид. СССР 173771 (1963): Бюл. изобрет., 1965, № 16, с. 35.
224. Якубович А. Я., Розенштейн С. М., Васюков С. Е., Тетельбаум В. И., Якутин В. И. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 728.
225. Banks R. E., Harrison A. C., Haszeldine R. N., Orrell K. G. Chem. Commun., 1965, № 3, p. 41.
226. Banks R. E., Harrison A. C., Haszeldine R. N., Orrell K. G. J. Chem. Soc., C, 1967, p. 1608.
227. Haszeldine R. N., Banks R. E., Bridge M., Roberts D. W., Tucker N. I. Ibid., 1970, p. 2531.
228. Banks R. E., Haszeldine R. N., Taylor D. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 978.
229. Varwig J., Mews R. J. Chem. Res., C, 1977, № 10, p. 245.
230. Banks R. E., Haszeldine R. N., Taylor D. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 5602.
231. Coy D. H., Haszeldine R. N., Tipping A. E. J. Chem. Soc., D, 1970, p. 456.
232. Coy D. H., Haszeldine R. N., Newlands M. J., Tipping A. E. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1973, p. 1561.
233. Chia H. A., Kirk B. E., Taylor D. R. Chem. Commun., 1971, p. 1144.
234. Freear J., Tipping A. E. J. Chem. Soc., C, 1969, p. 1963.
235. Barr D. A., Haszeldine R. N. Nature, 1955, v. 175, p. 991.
236. Barr D. A., Haszeldine R. N., Willis C. J. W. Proc. Chem. Soc., 1959, p. 230.
237. Henry M. C., Griffis C. B., Stump E. C. Fluorine Chem. Rev., 1967, v. 1, p. 1.
238. Stump E. C., Padgett C. D. US Clear inghouse Fed. Sci. Tech. Inform., 1967, AD-666801 C. A., 1968, v. 69, 97543.
239. Green J. Encycl. Polym. Sci. Technol., 1968, № 9, p. 322.
240. Saijwany K. M. D., Labdev. J. Sci. and Technol., 1971, v. A9, p. 1; РЖХим., 1972, № 2, H16.
241. Петтерс Л. В кн.: Фторполимеры. М.: Мир, 1975, с. 146.
242. Fabris H. J., Sommer J. G. Rubber Chem. and Technol., 1977, v. 50, p. 523.
243. Rose J. B. Англ. пат. 789254 (1958); С. А., 1958, v. 52, 9644.
244. Монтермозо Дж., Гриффис К., Кроуфорд Дж. Химия и техн. полимеров, 1961, № 12, с. 124.
245. Lawson D. D., Ingham J. D. J. Polym. Sci., 1968, v. B6, p. 181.
246. Shultz A. R., Knoll N., Morneau G. A. Ibid., 1962, v. 62, p. 211.
247. Montromoso J. C., Griffis C. B., Wilson A., Crawford G. H. Rubber Plastics Age, 1961, v. 42, p. 514.
248. Smith J. E., Perkins G. T. Ibid., 1961, v. 42, p. 59.
249. Day J., Sinnott R., Thomas D. K. Пат. Великобритании 1153491 (1966); С. А., 1969, v. 71, 40036.
250. Green J., Levine N. B., Keller R. C. Пат. Великобритании 1040352 (1965); С. А., 1967, v. 66, 11670.
251. Green J., Levine N. B., Keller R. C. Пат. США 3282884 (1963); С. А., 1967, v. 66, 19585.
252. Ball G. H., Saler I. O., Pustinger J. V., Wilson H. S. US Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., 1967, AD 672523; С. А., 1969, v. 70, 38641.
253. Crawford G. H. Пат. США 3072592 (1960); С. А., 1963, v. 58, 8119.
254. Пат. Великобритании 914452 (1959); С. А., 1963, v. 58, 12737.

255. *Banks R. E., Haszeldine R. N.* Пат. Великобритании 1140525 (1965); С. А., 1969, v. 70, 58780.
256. *Haszeldine P. N., Willis C. J.* Пат. Великобритании 901206 (1958); С. А., 1962, v. 57, 12726.
257. Пат. Великобритании 943224 (1959); С. А., 1964, v. 60, 7009.
258. *Crawford G. H.* Пат. США 3213009 (1961); С. А., 1966, v. 64, 6869.
259. *Haszeldine R. N.* Пат. США 3058961 (1969); С. А., 1963, v. 58, 3585.
260. *Бэрсон К. А., Паррук К. Р.* Успехи химии, 1964, т. 33, с. 977.
261. *Cox J. M., Wright B. R., Wright W. W.* J. Appl. Polym. Sci., 1964, v. 8, p. 2935.
262. Пат. Франц. 1434310 (1965); С. А., 1966, v. 65, 18812.
263. *Haszeldine R. N., Banks R. E., Sutcliffe H.* Пат. Великобритании 1015781 (1961); С. А., 1966, v. 64, 12843.
264. *Banks R. E., Haslan G. M., Haszeldine R. N., Peppin A.* J. Chem. Soc. C, 1966, p. 1171.
265. *Haszeldine R. N., Banks R. E., Taylor D. R.* Пат. Великобритании 1024849 (1963); С. А., 1966, v. 64, 17749.
266. *Haszeldine R. N., Banks R. E., Taylor D. R.* Пат. США 3322744 (1964); РЖХим., 1968, № 22, C235.
267. *Haszeldine R. N., Banks R. E., Sutcliffe H.* Пат. Великобритании 979428 (1961); С. А., 1965, v. 62, 11934.
268. *Daikin Kogyo.* Пат. Великобритании 1110007 (1964); С. А., 1968, v. 69, 3312.
269. *Schuman P. G.* NASA Contract Rep., 1966, NASA-CR-93172. From. Sci. Techn. Aerosp. Rep., 1968, v. 6, № 7, p. 957; С. А., 1969, v. 71, 92434.
270. *Falk R. A.* Пат. США 3600438 (1968); С. А., 1971, v. 75, 152739.
271. *Mayes N., Michaels R.* Пат. США 3660367 (1968); С. А., 1972, v. 77, 35997.
272. *Ykinashi Hiroshi, Asawa Tatsuro, Yamabe Masaaki, Miyake Haruhisa.* Japan. Kokai 7718483; С. А., 1977, v. 86, 196963.
273. *Griffis C. B., Henry M. C.* Mater VII Symp. Natl. SAMPE Symp., Los Angeles, 1964, С. А., 1965, v. 62, 5418.
274. *Green J., Levine N. B., Sheehan W.* Rubber Chem. Technol., 1966, v. 39, p. 1222.
275. *Crawford G. H., Rice D. E.* Пат. США 3321454 (1963); С. А., 1967, v. 67, 33659.
276. US Dept. of the Army. Пат. Великобритании 1134888 (1964); С. А., 1969, v. 70, 29911.
277. *Levine M. B.* Rubber Age, 1969, v. 101, № 5, p. 45.
278. *Green J., Levine N. B., Sheehan W. R.* Пат. США 3427279 (1966); С. А., 1969, v. 70, 69150.
279. *Toy S. M., English W. D., Crane W. E., Toy M. S.* J. Macromob. Sci. Chem., 1969, v. 3, p. 1355.
280. *Mayes N., Michaels R.* Пат. США 3637814 (1968); С. А., 1972, v. 76, 128459.
281. *Levine N. B., Green J., Sheehan W. R.* Пат. США 3649609 (1968); С. А., 1972, v. 77, 36027.
282. *Martin J. W., Burns E. A.* Пат. США 3733295 (1970); С. А., 1973, v. 79, 54660.
283. *Olier W. H., Stump E. C.* Пат. США 3472822 (1966); С. А., 1969, v. 71, 125714.
284. *Green J. E., Michaels R.* Пат. США 3725374 (1970); С. А., 1973, v. 79, 6521.
285. *Green J., Mayes N., Cottrill E.* Am. Chem. Soc. Dev. Polym. Chem., Preprints, 1966, v. 7, № 2, p. 1084; С. А., 1967, v. 66, 76699.
286. *Green J. M., Mayes N., Cottrill E. J.* Macromolec. Sci., 1967, v. 1A, № 7, p. 1387.
287. *Mark H.* Allgem. und prakt. Chem., 1967, B. 18, S. 7.
288. *Green J., Castellano J. A.* Пат. США 3573267 (1968); С. А., 1971, v. 75, p. 7121.
289. *Tarrant P., Stamp E. C., Padgett C. D.* Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1971, v. 12, № 1, p. 391; С. А., 1973, v. 78, 31051.
290. *Mayes N., Falk R. A.* Пат. США 3679755 (1968); С. А., 1972, v. 77, 141180.
291. *Kauffman J. M., Green J., Cohen M. S., Fein M. M., Cottrill E. L.* J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 4210.
292. *Mayes N., Green J.* Пат. США 3393104 (1965); С. А., 1968, v. 69, 45028.
293. *Mayes N., Green J.* Пат. США 3657336 (1969); С. А., 1972, v. 77, 4966.
294. *Kometani Yutaka, Tatamoto Masayoshi.* Пат. США 3654245 (1968); РЖХим., 1973, № 8, C297.
295. *Ukihashi Hiroshi, Asawa Tatsuro, Yamabe Masaaki, Miyake Haruhisa.* Пат. ФРГ 2638791 (1975); С. А., 1977, v. 86, 130044.
296. *Yamabe Masaaki, Miyake Haruhisa, Arai Kiyotaka.* Japan. Kokai 7705889 (1975); С. А., 1977, v. 86, 140933.
297. *Jones R. J.* Пат. США 3761453 (1972); С. А., 1974, v. 80, 15682.
298. *Mayes R. A., Burns E. A.* Пат. США 3759868 (1970); С. А., 1974, v. 80, 48974.
299. *Banks R. E., Haszeldine R. N.* Пат. ФРГ 2304650 (1972); С. А., 1974, v. 80, 28198.
300. *Banks R. E., Haszeldine R. N., Mitra P., Myerscough T., Smith S. J.* Macromol. Sci. Chem., 1974, v. A8, p. 1325.
301. *Kidoh Kunizoh, Bannai Nobuo.* Пат. Великобритании 2027043 (1978); С. А., 1980, v. 93, 80094.
302. *Green J., Levine N. B., Keller R. C.* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1963, v. 2, p. 126; С. А., 1963, v. 59, 3709.
303. Англ. пат. 983486 (1965); С. А., 1965, v. 62, 11932.
304. *Crawford G. H.* Пат. США 3436384 (1969); С. А., 1969, v. 70, 107017.