

УДК 543.544.43+544.016+542.9+47.821.3+54.057

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-3-290-303>

EDN LVRCBD



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез, физические свойства и практическое применение перфторированных алкилморфолинов и алкилпиперидинов, получаемых электрохимическим фторированием

Е.В. Литвиненко¹, Н.Б. Лесневская¹, А.А. Людикайнен¹, И.А. Кулик¹,
В.А. Маталин¹^{*}, И.Г. Мокрушин²^{**}

¹ АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)», Санкт-Петербург, 193232 Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, 614097 Россия

Авторы для переписки, *e-mail: matalin.v@yandex.ru, **e-mail: mig@psu.ru

Аннотация

Цели. Описать основные физико-химические свойства новых перфторированных соединений (перфтор-*N*-бутилморфолина, перфтор-*N*-бутилпиперидина, перфтор-*N*-этилпиперидина), разработанных в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)»; оценить возможность их использования в качестве технических жидкостей путем изучения профилей плотности, вязкости и теплоемкости в зависимости от температуры в областях низких температур, а также их применимость в качестве сред для проведения синтезов с участием сильных кислот Льюиса на примере трис(пентафторэтил)дифторфосфорана.

Методы. Перфторированные третичные амины (перфтортриэтиламин, перфтортрибутиламин, перфтор-*N*-бутилморфолин, перфтор-*N*-бутилпиперидин, перфтор-*N*-этилпиперидин) были синтезированы методом электрохимического фторирования в среде безводного фторида водорода. Состав, чистота и структура перфтораминов анализировались газожидкостной хроматографией (на приборе «Кристалл 2000М»), подтверждались спектроскопией ядерного магнитного резонанса (на приборе Bruker AVANCE III HD с рабочей частотой 400 МГц) и хроматомасс-спектрометрией (на приборе Agilent Technologies 7890B+5977A). Определение термических характеристик образцов проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (на приборе Netzsch DSC 214 Polyma). Плотность и кинематическую вязкость образцов изучали с помощью вискозиметра Штабингера (на приборе Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000). Трис(пентафторэтил)трифторфосфаты металлов получали реакцией фторирования трис(пентафторэтил)дифторфосфорана фторидами металлов первой группы — лития, натрия, калия.

Результаты. Синтезированы методом электрохимического фторирования *трет*-амины различной структуры: перфтортриэтиламин, перфтортрибутиламин, перфтор-*N*-бутилморфолин, перфтор-*N*-бутилпиперидин, перфтор-*N*-этилпиперидин с выходами по току от 29 до 61%. В широком диапазоне температур изучены зависимости теплоемкости, плотности и кинематической вязкости новых перфторированных алкилморфолинов и алкилпиперидинов в сравнении с нециклическими перфтораминами. В среде полученных перфтораминов синтезированы литиевые, натриевые и калиевые соли трис(пентафторэтил)дифторфосфорана с выходом по веществу от 38 до 95%.

Выводы. Проведенный анализ физико-химических свойств гетероциклических перфторированных *трет*-аминов — перфтор-*N*-бутилморфолина, перфтор-*N*-бутилпиперидина и перфтор-*N*-этилпиперидина, полученных в рамках данной работы, свидетельствует о том, что эти соединения по ряду показателей не уступают по свойствам нециклическим перфторированным *трет*-аминам и потенциально могут использоваться в качестве технических жидкостей благодаря высокой теплоемкости и потенциально низкой проводимости. Показано, что ключевыми параметрами, определяющими их применимость в качестве сред для синтезов с участием перфторированных реагентов, является их физико-химическое подобие, высокая плотность, а также низкая вязкость при отрицательных температурах.

Ключевые слова

перфторированные диэлектрики-теплоносители, перфтор-*N*-бутилморфоллин, перфтор-*N*-алкилпиперидины, трис(пентафторэтил)дифторфосфоран, перфторалкилзамещенные фторфосфаты, термические свойства, вязкость, плотность, теплоемкость, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод электрохимического фторирования

Поступила: 09.11.2025
Доработана: 17.12.2025
Принята в печать: 17.04.2026

Для цитирования

Литвиненко Е.В., Лесневская Н.Б., Людикайнен А.А., Кулик И.А., Маталин В.А., Мокрушин И.Г. Синтез, физические свойства и практическое применение перфторированных алкилморфолинов и алкилпиперидинов, получаемых электрохимическим фторированием. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(3):290–303. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-3-290-303>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis, physical properties, and practical applications of perfluorinated alkylmorpholines and alkylpiperidines obtained by electrochemical fluorination

Eugenia V. Litvinenko¹, Nina B. Lesnevskaya¹, Alexander A. Lyudikainen¹, Igor A. Kulik¹, Victor A. Matalin¹✉*, Ivan G. Mokrushin²✉**

¹ Russian Research Center Applied Chemistry (GIPH), Saint Petersburg, 193232 Russia

² Perm State University, Perm, 614097 Russia

✉ Corresponding author; *e-mail: matalin.v@yandex.ru, **e-mail: mig@psu.ru

Abstract

Objectives. The work set out to describe the main physicochemical properties of new perfluorinated compounds (perfluoro-*N*-butylmorpholine, perfluoro-*N*-butylpiperidine, and perfluoro-*N*-ethylpiperidine) developed at the Russian Research Center “Applied Chemistry” (GIPH), and to evaluate the potential of their use as perfluorinated technical liquids by studying the temperature dependencies of their density, viscosity, and heat capacity in low temperature regions, as well as their applicability as media for syntheses involving strong Lewis acids using tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane as an example.

Methods. Perfluorinated tertiary amines (perfluorotriethylamine, perfluorotributylamine, perfluoro-*N*-butylmorpholine, perfluoro-*N*-butylpiperidine, perfluoro-*N*-ethylpiperidine) were synthesized by electrochemical fluorination in anhydrous hydrogen fluoride. The composition, purity, and structure of the perfluoroamines were determined by gas–liquid chromatography (Kristall 2000M) and confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy (Bruker AVANCE III HD 400 MHz) and chromatography–mass spectrometry (Agilent Technologies 7890B/5977A). The thermal characteristics of the samples were determined by differential scanning calorimetry (NETZSCH DSC 214 Polyma). The density and kinematic viscosity of the samples were studied using a Stabinger viscometer (Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000). Metal tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphates were obtained by the fluorination of tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane by fluorides of the alkali metals—lithium, sodium, and potassium.

Results. Electrochemical fluorination produced *tert*-amines of various structures: perfluorotriethylamine, perfluorotributylamine, perfluoro-*N*-butylmorpholine, perfluoro-*N*-butylpiperidine, and perfluoro-*N*-ethylpiperidine with current yields from 29 to 61%. The dependencies of the heat capacity, density, and kinematic viscosity of new perfluorinated alkylmorpholines and alkylpiperidines in comparison with noncyclic perfluoroamines were studied over a wide temperature range. In the media of the obtained perfluoroamines, tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane salts of lithium, sodium, and potassium were synthesized at a yield of 38 to 95%.

Conclusions. The analysis of the physicochemical properties of heterocyclic perfluorinated *tert*-amines obtained in this work (perfluoro-*N*-butylmorpholine, perfluoro-*N*-butylpiperidine, and perfluoro-*N*-ethylpiperidine) indicates that these compounds are not inferior to noncyclic perfluorinated *tert*-amines in a number of characteristics, thus indicating their potential use as perfluorinated technical fluids thanks to their high heat capacity and potentially low conductivity. The key parameters determining their applicability as media for syntheses involving perfluorinated reagents are identified as physicochemical similarity, high density, and low viscosity at subzero temperatures.

Keywords

perfluorinated heat-transfer dielectrics, perfluoro-*N*-butylmorpholine, perfluoro-*N*-alkylpiperidines, tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane, perfluoroalkyl-substituted fluorophosphates, thermal properties, viscosity, density, heat capacity, differential scanning calorimetry, electrochemical fluorination

Submitted: 09.11.2025

Revised: 17.12.2025

Accepted: 17.04.2026

For citation

Litvinenko E.V., Lesnevskaya N.B., Lyudikainen A.A., Kulik I.A., Matalin V.A., Mokrushin I.G. Synthesis, physical properties, and practical applications of perfluorinated alkylmorpholines and alkylpiperidines obtained by electrochemical fluorination. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(3):290–303. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-3-290-303>

ВВЕДЕНИЕ

АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (ГИПХ) стоит у истоков развития метода электрохимического фторирования (ЭХФ) в России. Работы по ЭХФ как органических, так и неорганических соединений были начаты более 60 лет назад в лабораториях ГИПХ и в настоящее время освоены на малотоннажной опытно-промышленной установке [1]. Сегодня метод ЭХФ или метод Саймонса активно используется в качестве универсального метода в производстве ряда перфторированных соединений.

Промышленно востребованным классом таких перфторированных соединений являются перфторированные *трет*-амины: перфтортриэтиламин (МД-3Ф), перфтортрипропиламин (ПФТПА), перфтортрибутиламин (БАФ-3), продукт «Фожалин». Однако в России исходные соединения (триэтиламин, трипропиламин, трибутиламин, триаллиламин) для синтеза перфтораминов в настоящее время не производятся. Проблему подбора оптимальных и доступных исходных соединений для синтеза новых перфторированных соединений методом ЭХФ может решить использование российского сырья, например, пиридина и морфолина или их производных.

Нами разработана методика получения исходных соединений на основе пиридина и морфолина, а именно четвертичных *N*-алкилпиридиниевых и третичных *N*-алкилморфолиниевых солей, реакций кватернизации. ЭХФ таких солей в безводном фториде водорода позволяет получить третичные гетероциклические перфторированные амины: перфтор-*N*-бутилморфолин (*N*-BuMorph), перфтор-*N*-бутилпиперидин (*N*-BuPip), и перфтор-*N*-этилпиперидин (*N*-EtPip) [2].

Ранее в ГИПХ была разработана технология получения негорючих термо-, морозо- и химически стойких фторсодержащих диэлектрических жидкостей, работоспособных в широком интервале температур,

главным образом, перфтораминов различного состава и перфторпентана. В основу технологии положен синтез перфторированных жидкостей методом ЭХФ углеводородных аналогов в среде жидкого безводного фторида водорода [3, 4].

Перфторированные *трет*-амины, например, МД-3Ф и БАФ-3, являются инертными прозрачными жидкостями, которые остаются стабильными в широком интервале температур. Благодаря своей инертности данные соединения не взаимодействуют с металлами, твердыми диэлектриками и резинами, не растворяют масла и воду. Кроме того, изменение температуры практически не влияет на изменение их вязкости, они обладают слабой сжимаемостью, стабильными диэлектрическими характеристиками и, что не менее важно, имеют низкую токсичность. Указанные характеристики позволили применять перфторамины в качестве перфторированных диэлектрических жидкостей [5]. К некоторым областям применений этих соединений в технике можно отнести использование их в качестве гидравлических жидкостей и рабочих жидкостей в широком спектре гироскопических устройств [6], а также в качестве растворителей, экстрагентов фторированных и меченных фторсодержащими группами веществ, сред проведения синтезов [7–10], для ультразвуковой диагностики и магнитно-резонансной томографии с фтором-19 [11]. Кроме того, эти перфторированные жидкости хорошо растворяют кислород и другие газы, что позволяет использовать их в качестве газопереносящих сред при транспорте кислорода к клеткам в живых организмах и выносить из крови углекислый газ [12].

Известно, что на сегодняшний день в России наиболее используемыми в качестве перфторированных технических жидкостей являются такие перфторамины, как МД-3Ф и БАФ-3 в виду их уникальной термо- и морозостойкости, поскольку они стабильны в широком интервале рабочих температур (табл. 1).

Таблица 1. Паспортные физико-химические свойства перфторированных технических жидкостей, выпускаемых ГИПХ
Table 1. Rated physicochemical properties of perfluorinated technical fluids produced by Russian Research Center “Applied Chemistry” (GIPH)

Показатели Parameters	Торговое название перфторированной жидкости (перфторированных диэлектриков-теплоносителей, ПФДТ) Trade name of perfluorinated liquid (perfluorinated heat transfer dielectrics)					
	ПФДТ-30 (ПФП) PFDT-30 (PFP)	ПФДТ-50 (МД-46) PFDT-50 (MD-46)	ПФДТ-70 (МД-3Ф) PFDT-70 (MD-3F)	ПФДТ-100 (ДЭФ) PFDT-100 (DEF)	ПФДТ-130 (ПФТПА) PFDT-130 (PFTPA)	Фожалин Fozhalin
						ПФДТ-180 PFDT-180
Основное вещество в продукте Main substance in product						
Температурные пределы перегонки, °С Distillation range, °C	Перфторпентан Perfluoro- pentane	Перфтор- метилдиэтиламин Perfluoro- methyldiethylamine	Перфтор- триэтиламин Perfluoro- triethylamine	Перфтор- дибутиловый эфир Perfluoro- dibutyl ether	Перфтор- трипропиламин Perfluoro- tripropylamine	Перфтор- трибутиламин Perfluoro- tributylamine
	25–35	45–50	65–71	98–102	125–132	178–185 150–185
Температура затвердевания, °С Solidification temperature, °C	–125	–163	–145	–110	–60	–50 –55
Плотность (20°С), кг/м³ Density (20°С), kg/m³	1660	1670	1750	1730	1800–1850	1890
Вязкость кинематическая (20°С), мм²/с, не более Kinematic viscosity (20°С), mm²/s, max	0.4	0.5	0.6	0.76	0.93	1.1 3.3

Подбор новых перфторированных технических жидкостей, способных по своим показателям не уступать уже востребованным перфтораминам и получаемых из коммерчески доступного российского сырья, является актуальной научно-исследовательской задачей. Представляет интерес изучить влияние на физико-химические свойства перспективных технических жидкостей длины перфторированных заместителей в их структуре, а также влияние замены перфторированного метиленового фрагмента на кислородный эфирный.

В настоящей работе проведено исследование физико-химических свойств полученных методом ЭХФ новых перфторированных соединений — перфтор-*N*-бутилморфолина, перфтор-*N*-бутилпиперидина и перфтор-*N*-этилпиперидина.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись синтезированные в рамках данной работы перфторированные *трет*-амины: *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip. Исследование чистоты, состава и структуры образцов проводили с помощью газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл 2000М» (ЗАО СКБ «Хроматек», Россия), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ЯМР-спектрометре AVANCE III HD (400 МГц, Bruker Corporation, США) и хроматомасс-спектрометрии на приборе 7890B+5977A (Agilent Technologies, США), термические исследования проводили на приборе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) в интервале температур от -150 до $+110^\circ\text{C}$ в запаянном тигле (изохорные условия). Расчет зависимости теплоемкости от температуры перфторированных *трет*-аминов осуществляли методом сравнения с сапфировым эталоном в интервале температур от наивысшей найденной температуры стеклования ($T_{\text{стекл.}}$) до 110°C без учета экзотермических эффектов фазовых переходов (изменения кристаллических решеток и плавления). Плотность и кинематическую вязкость изучали с помощью вискозиметра Штабингера Stabinger Viscometer SVM 3000 (Anton Paar, Австрия) в интервале температур от -35 до $+45^\circ\text{C}$.

Бромиды *N*-бутилморфолина, *N*-бутилпиперидина и *N*-этилпиперидина были получены реакцией кватернизации морфолина (CAS 110-91-8) и пиперидина (CAS 110-86-1) алкилгалогенидами: 1-бромбутаном (CAS 109-65-9) или бромэтаном (CAS 74-96-4) в среде диметилформамида (CAS 68-12-2) по методике, представленной в работе [2]. Исходные соединения — триэтиламин (CAS 121-44-8)

и трибутиламин (CAS 102-82-9), безводный фторид водорода (CAS 7664-39-3) — являются коммерчески доступными реагентами.

Трис(пентафторэтил)трифторфосфаты лития, натрия и калия получены реакцией фторирования трис(пентафторэтил)дифторфосфорана (CAS 91543-32-7) фторидами металлов первой группы — LiF (CAS 7789-24-4), NaF (CAS 7681-49-4), KF (CAS 7789-23-3) в среде перфторированных *трет*-аминов.

Синтез перфторированных третичных аминов

Методом ЭХФ получены образцы перфторированных *трет*-аминов с достаточно высокими выходами по току (табл. 2). Выделенные ректификацией фракции целевых продуктов были подвергнуты ряду исследований с целью определения их основных физико-химических свойств.

ЭХФ проводили при стандартных условиях (постоянный ток, плотность тока 0.02 А/см^2 , напряжение $4.0\text{--}7.0\text{ В}$, температура в электролизере от 15 до 20°C , концентрация органического вещества в электролите от 10 до 15%) в стальной электролитической ячейке объема 0.75 л типа Саймонса с никелевыми электродами по методике, представленной в работах [2, 13].

Общие реакции получения ряда перфторированных *трет*-аминов методом ЭХФ триэтиламина, трибутиламина, бромидов *N*-этилпиперидина, *N*-бутилпиперидина, *N*-бутилморфолина представлены на схемах 1 и 2.

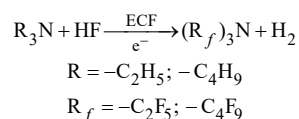


Схема 1. Синтез МД-3Ф и БАФ-3 методом ЭХФ

Scheme 1. Electrochemical fluorination (ECF) synthesis of MD-3F and BAF-3

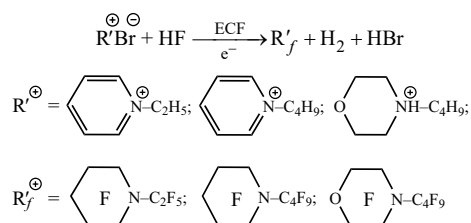


Схема 2. Синтез *N*-EtPip, *N*-BuPip, *N*-BuMorph методом ЭХФ

Scheme 2. ECF synthesis of *N*-EtPip, *N*-BuPip, and *N*-BuMorph

Для реакций, приведенных на схемах 1 и 2, помимо целевых перфторированных соединений наблюдается образование побочных продуктов деструкции, изомеризации и неполного фторирования исходной молекулы, а также образование трифторида азота (NF₃) и перфторуглеродов с длиной углеродной цепи C₁–C₅. Перфторамины, полученные на стадии ЭХФ, были фракционированы из сырьев методом ректификации (>97.5 мас. %, газовая хромато-масс-спектрометрия).

Синтез трис(пентафторэтил)-трифторфосфатов металлов

Синтез трис(пентафторэтил)трифторфосфатов лития, натрия и калия (LiFAP, NaFAP и KFAP) проводили в среде перфторированных *трет*-аминов, полученных на стадии ЭХФ: БАФ-3, МД-3Ф, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip (схема 3).

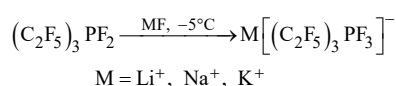


Схема 3. Получение трис(пентафторэтил)-трифторфосфатов металлов

Scheme 3. Synthesis of metal tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphates

Синтез вели при температуре минус 5°C в охлаждаемом элементом Пельте термостате при перемешивании. Процесс синтеза включал две стадии: на первом этапе фториды диспергировали ультразвуком в соответствующем перфторамине, термостатировали при минус 5°C в течение 1 ч; на втором — к суспензии добавляли перфторэтилфосфоран, выдерживали при охлаждении и перемешивании еще в течение 3 ч. Раствор становился прозрачным и однородным, что говорило о взаимной растворяющей способности новых перфторированных жидкостей, реагентов и продуктов. Затем растворитель и остатки фосфорана отгоняли при вакуумировании. Остаток взвешивали, рассчитывали конверсию с учетом непрореагировавших фторидов металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭХФ синтезированы как нециклические, так и гетероциклические перфторированные *трет*-амины с выходами по току от 29 до 61% (табл. 2).

Полученные нами результаты выходов по току при фторировании третичных аминов как линейной, так и циклической структуры показывают, что выход по току существенно зависит от структуры исходного соединения. Например, наибольший выход

по току наблюдается при фторировании триэтиламина (61%), где побочные процессы деструкции и изомеризации минимальны. Увеличение длины углеродной цепи и наличие кислородного мостика (–O–) в структуре исходного соединения усложняет процесс полного фторирования и, как правило, повышает склонность к побочным процессам деструкции в условиях ЭХФ, что, в свою очередь, приводит к снижению выхода целевых продуктов.

Таблица 2. Выход по току для ЭХФ *трет*-аминов

Table 2. Current yields of ECF of *tert*-amines

Исходное соединение Initial compound	Продукт Product	Выход по току, % Current yield, %
(C ₂ H ₅) ₃ N	МД-3Ф MD-3F	61
(C ₄ H ₉) ₃ N	БАФ-3 BAF-3	45
[C ₅ H ₅ N ⁺ C ₂ H ₅]Br [–]	<i>N</i> -BuMorph	54
[C ₅ H ₅ N ⁺ C ₄ H ₉]Br [–]	<i>N</i> -BuPip	42
[C ₄ H ₉ ON ⁺ C ₄ H ₉]Br [–]	<i>N</i> -EtPip	29

Фторирование гетероциклических структур позволяет получить умеренные выходы по току (29–54%), сопоставимые с нециклическим аналогом БАФ-3 (45%). Это указывает на принципиальную возможность использования солей пиперидина и морфолина в качестве доступного российского сырья для синтеза перфторированных *трет*-аминов. Структура полученных перфторированных *трет*-аминов установлена с помощью метода ЯМР и подтверждена масс-спектрами (рис. 1).

Перфтор-*N*-этилпиперидин. ¹³C ЯМР (101 МГц, диметилсульфоксид (ДМСО)-*d*₆), δ, м.д.: 102.4–114.6 (м, CF₂), 116.0 (кв.т, *J* = 284.6, 42.8 Гц, CF₃). ¹⁹F ЯМР (377 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: –89.36 (3F, п, *J* = 8.6 Гц, CF₃), –93.58 (4F, м, C_{Pip}^{2,6}F₂), –97.39 (2F, д.д.д, *J* = 42.2, 23.4, 18.7 Гц, CF₃CF₂), –134.69 (4F, м, C_{Pip}^{3,5}F₂), –137.07 (2F, м, C_{Pip}⁴F₂).

Перфтор-*N*-бутилпиперидин. ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 102.58–117.4 (м, CF₂), 116.62 (кв.т, *J* = 286.8, 33.1 Гц, CF₃). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: –84.00 (3F, т, *J* = 10.5 Гц, CF₃), –91.17 (2F, м, α-CF₂), –93.01 (4F, м, C_{Pip}^{2,6}F₂), –125.76 (2F, м, β-CF₂), –128.86 (2F, м, γ-CF₂), –134.48 (4F, м, C_{Pip}^{3,5}F₂), –136.90 (2F, м, C_{Pip}⁴F₂).

Перфтор-*N*-бутилморфолин. ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 104.6–114.5 (м, CF₂), 112.12 (т.т, *J* = 273.6, 32.1 Гц), 113.77 (т.т, *J* = 286.8, 33.3 Гц),

116.56 (кв.т, $J = 285.4$, 32.3 Гц). ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: -84.00 (3F, т.т, $J = 10.5$, 2.4 Гц, CF_3), -89.82 (4F, м, $\text{C}_{\text{Morph}}^{2.6}$), -92.30 (2F, м, $\alpha\text{-CF}_2$), -94.33 (4F, м, $\text{C}_{\text{Morph}}^{3.5}$), -125.95 (2F, м, $\beta\text{-CF}_2$), -128.85 (2F, м, $\gamma\text{-CF}_2$).

Следует отметить, что область применения ПФДТ необычайно широка. Однако спектр их применения в различных температурных интервалах зависит от их температур кипения, замерзания и других физико-химических свойств (табл. 1).

ДСК образцов (рис. 2, табл. 3) показала, что при экстремально низких температурах образцы ведут себя как полукристаллические полимеры — температуры

стеклования *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip лежат в области ниже минус 120°C .

Выше температур стеклования структуры описываемых соединений перестраиваются с соответствующим экзотермическим эффектом, что приводит к увеличению микрокристалличности, а при дальнейшем повышении температуры — к плавлению. Обнаруженные тепловые эффекты, соответствующие плавлению выше, чем экзотермические эффекты кристаллизации, что также подтверждает тезис о полукристаллическом состоянии полимера в стеклообразной фазе. Причем для *N*-BuMorph фиксируется несколько областей кристаллизации,

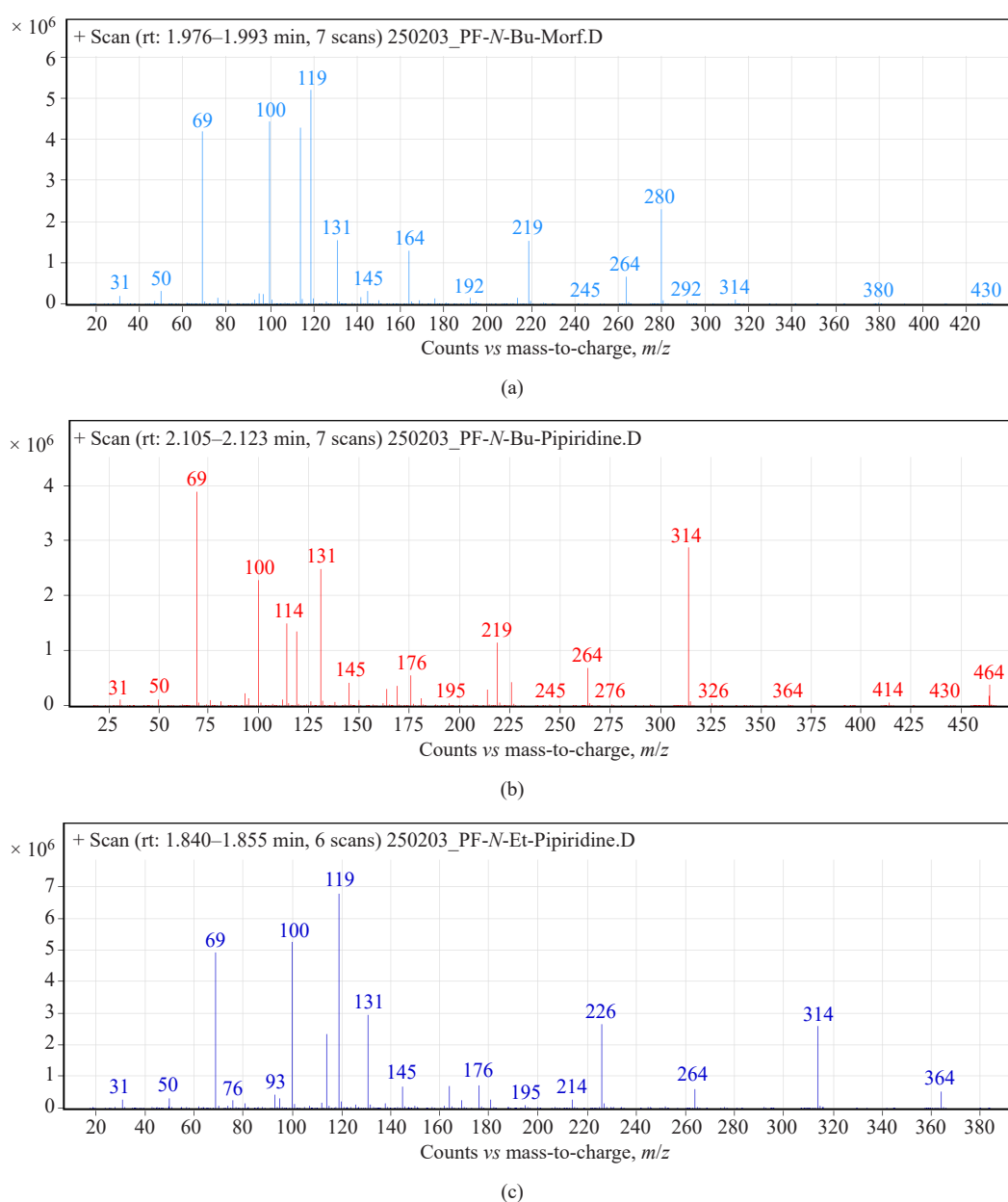


Рис. 1. Масс-спектры (а) *N*-BuMorph, (б) *N*-BuPip и (с) *N*-EtPip

Fig. 1. Mass spectra of (a) *N*-BuMorph, (b) *N*-BuPip, and (c) *N*-EtPip samples

в то время как для перфтор-*N*-алкилпиперидинов — только один, что может объясняться вкладом кислорода в координацию образующихся цепей. Кроме того, для замещенного морфолина значения энтальпий фазовых переходов значительно выше, что также подтверждает тезис значительного влияния гетероатома в составе молекулы на координацию. Необходимо отметить, что и для образцов сравнения (МД-3Ф, БАФ-3)

перед плавлением кристаллической фазы наблюдаются соответствующие фазовые переходы, однако эндо- и экзотермические эффекты для них выражены слабо, что говорит о меньшей их координации из-за стерических затруднений, вызванных тремя объемными перфторированными заместителями. Повышение длины заместителя у атома азота закономерно увеличивает температуры кипения, плавления, стеклования.

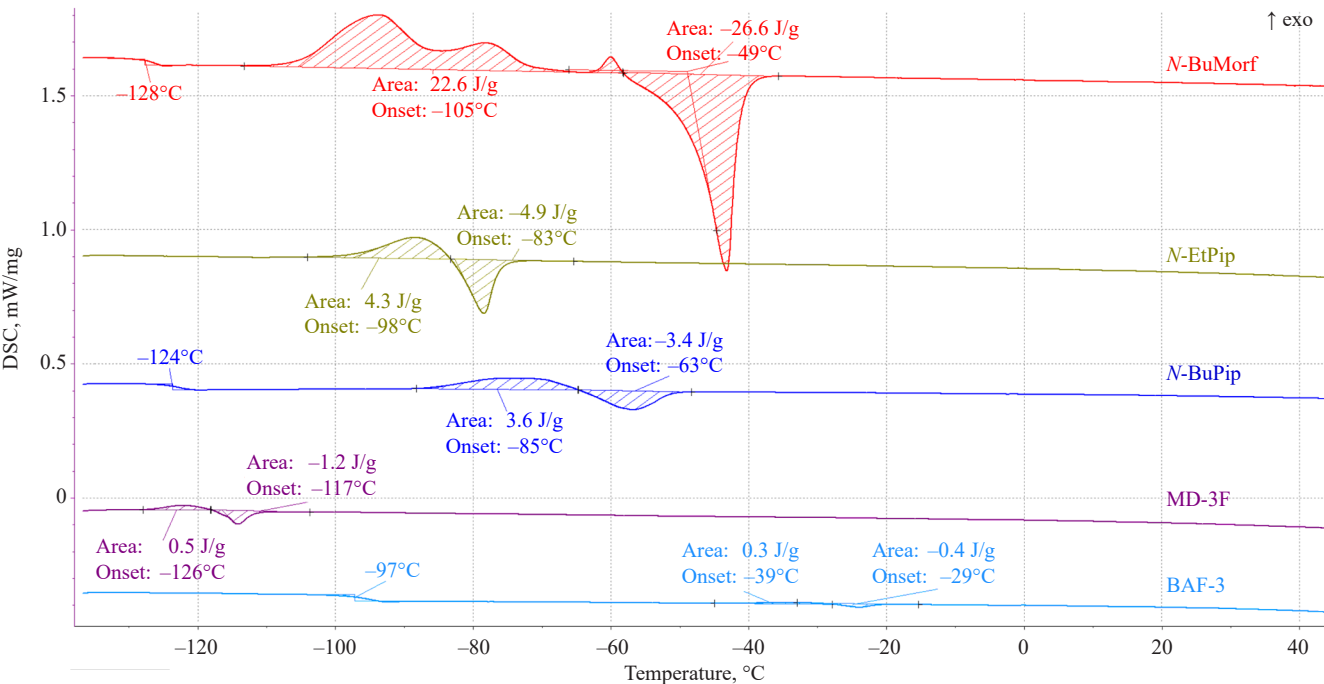


Рис. 2. ДСК кривые образцов *N*-BuMorph, *N*-EtPip, *N*-BuPip, МД-3Ф и БАФ-3

Fig. 2. DSC curves for *N*-BuMorph, *N*-EtPip, *N*-BuPip, MD-3F, and BAF-3 samples

Таблица 3. Результаты термического исследования образцов БАФ-3, МД-3Ф, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip

Table 3. Results of thermal analysis of BAF-3, MD-3F, *N*-BuMorph, *N*-BuPip, and *N*-EtPip samples

Образец Sample	Молярная масса, г/моль Molar mass, g/mol	Наивысшая найденная температура стеклования, °С (Изменение теплоемкости при стекловании, ΔC _p , Дж/г) Highest found glass transition temperature, °C (Change in heat capacity in glass transition ΔC _p , J/g·K)	Температура фазового перехода, °С Phase transition temperature, °C	Температура плавления, °С (Энтальпия плавления, Дж/г) Melting point, °C (Enthalpy of melting, J/g)
БАФ-3 BAF-3	670.96	−97.2 (0.135)	−38.9	−28.5 (0.44)
МД-3Ф MD-3F	370.98	−148.1 (0.17)	−126.4	−116.5 (1.15)
<i>N</i> -BuMorph	448.97	−127.7 (0.15)	−105.4	−48.9 (26.58)
<i>N</i> -BuPip	482.97	−123.7 (0.131)	−85.2	−62.7 (3.41)
<i>N</i> -EtPip	382.98	−147.3 (0.175)	−97.5	−82.7 (4.90)

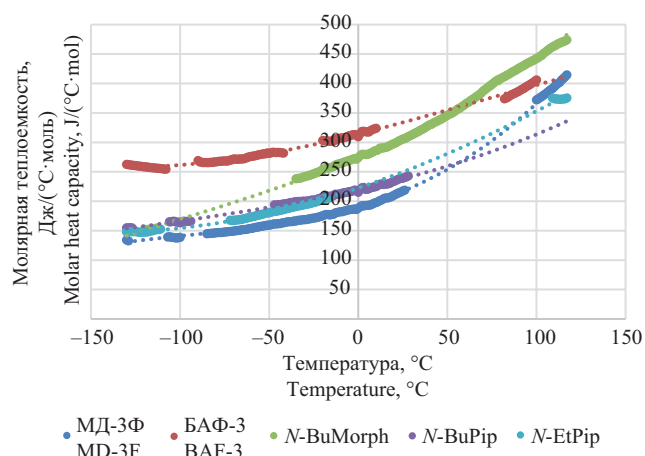


Рис. 3. Зависимость молярной теплоемкости МД-3Ф, БАФ-3, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip от температуры

Fig. 3. Temperature dependencies of the molar heat capacity MD-3F, of BAF-3, *N*-BuMorph, *N*-BuPip, and *N*-EtPip samples

Вычисленные по результатам ДСК зависимости теплоемкости от температуры (рис. 3, табл. 4) находятся в ожидаемых границах, описанных для перфторированных соединений ранее [5]. БАФ-3, обладающий высокой теплоемкостью при низких температурах, характеризуется ее умеренным ростом по мере увеличения температуры. Для МД-3Ф, напротив, теплоемкость по мере роста температуры увеличивается быстрее. Аналогичная зависимость наблюдается и при сравнении *N*-перфторалкилзамещенных перфторпиперидинов. Таким образом, длина перфторированного заместителя прямо влияет на значение молярной теплоемкости, но при увеличении температуры на рост теплоемкости начинают более сильно влиять другие факторы, например, конформационная гибкость молекулярной цепи и активация низкочастотных колебательных мод, которые вносят возрастающий вклад в общий запас энергии системы. *N*-BuMorph, в свою очередь, значительно изменяет свою молекулярную динамику с ростом температуры за счет своеобразных «включающихся» степеней свободы и более гибкого углеродного скелета. Найденные в результате проведенных исследований зависимости ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) характеризуются наименьшей экстраполированной теплоемкостью при 0 К (наименьшим свободным членом d (const)) для МД-3Ф и наименьшим минимальным ростом линейного коэффициента c для *N*-BuPip.

С точки зрения удельной теплоемкости МД-3Ф и *N*-EtPip показывают близкие теплофизические характеристики, а применение *N*-BuMorph в промышленности может осложняться значительным изменением свойств (уравнение для *N*-BuMorph имеет наибольший линейный коэффициент c).

Таблица 4. Коэффициенты кубического уравнения зависимости теплоемкостей от температуры для БАФ-3, МД-3Ф, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip

Table 4. Coefficients of the cubic equations for the temperature dependencies of the heat capacity of BAF-3, MD-3F, *N*-BuMorph, *N*-BuPip, and *N*-EtPip samples

Функция удельной теплоемкости после стеклования (без учета фазовых переходов) Function of specific heat capacity after glass transition (excluding phase transitions)					
Образец Sample	a (x^3)	b (x^2)	c (x)	d (const)	R^2
БАФ-3 BAF-3	−3.00E-09	3.00E-06	0.0003	0.1999	0.9967
МД-3Ф MD-3F	5.00E-08	−3.00E-06	0.0008	0.3525	0.9986
<i>N</i> -BuMorph	2.00E-08	−1.00E-06	0.0021	0.313	0.9985
<i>N</i> -BuPip	1.00E-08	4.00E-08	0.0009	0.317	0.9964
<i>N</i> -EtPip	−5.00E-09	1.00E-05	0.0003	0.3854	0.9994
Функция молярной теплоемкости после стеклования (без учета фазовых переходов) Function of molar heat capacity after glass transition (excluding phase transitions)					
Образец Sample	a (x^3)	b (x^2)	c (x)	d (const)	R^2
БАФ-3 BAF-3	−8.00E-06	0.0015	0.7558	314.12	0.9964
МД-3Ф MD-3F	2.00E-05	0.0063	0.8995	190.26	0.9996
<i>N</i> -BuMorph	9.00E-06	0.0031	1.2769	275.09	0.9985
<i>N</i> -BuPip	5.00E-06	0.002	0.6858	219.57	0.9964
<i>N</i> -EtPip	−2.00E-06	0.0031	1.0118	222.56	0.9994

Найденные значения плотности и вязкости находятся в прямой зависимости от молекулярной массы и более компактной упаковкой молекул (рис. 4). Линейный коэффициент показывает значения термического расширения: наибольшее значение термического расширения найдено для МД-3Ф, наименьшие — для БАФ-3 и *N*-BuPip. Линейная зависимость ($y = kx + b$) наблюдается для значений плотности (коэффициенты приведены в табл. 5), а степенная — для молярной теплоемкости (коэффициенты приведены в табл. 6).

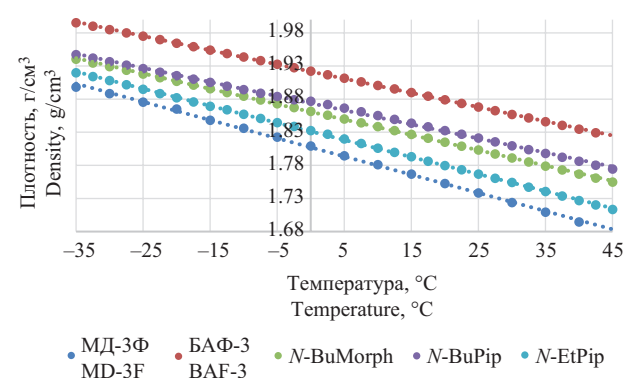


Рис. 4. Зависимость плотности от температуры для образцов МД-3Ф, БАФ-3, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip

Fig. 4. Temperature dependencies of the density of MD-3F, BAF-3, *N*-BuMorph, *N*-BuPip, and *N*-EtPip samples

Таблица 5. Коэффициенты линейных зависимостей плотности от температуры для БАФ-3, МД-3Ф, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip

Table 5. Coefficients of linear dependencies of density on temperature for BAF-3, MD-3F, *N*-BuMorph, *N*-BuPip, and *N*-EtPip samples

Образец, атм. давл., кПа Sample, atm. pressure, kPa	$k(x)$	b	R^2
БАФ-3, 101.0 ± 0.1 BAF-3, 101.0 ± 0.1	−0.0021	1.9270	0.9998
МД-3Ф, 100.0 ± 0.1 MD-3F, 100.0 ± 0.1	−0.0028	1.8074	0.9994
<i>N</i> -BuMorph, 100.3 ± 0.1	−0.0023	1.8608	0.9998
<i>N</i> -BuPip, 99.8 ± 0.1	−0.0021	1.8739	0.9987
<i>N</i> -EtPip, 100.0 ± 0.1	−0.0026	1.8312	0.9998

Таблица 6. Коэффициенты зависимостей плотности от температуры для БАФ-3, МД-3Ф, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip

Table 6. Coefficients of temperature dependencies of density for BAF-3, MD-3F, *N*-BuMorph, *N*-BuPip, and *N*-EtPip samples

Функция кинематической вязкости, мм ² /с Kinematic viscosity function, mm ² /s						
Образец Sample	$a(x^4)$	$b(x^3)$	$c(x^2)$	$d(x)$	$e(const)$	R^2
БАФ-3 BAF-3	−2.74E-06	2.72E-04	2.82E-03	−3.60E-01	7.057	0.9999
МД-3Ф MD-3F	9.00E-09	−2.00E-06	2.00E-04	−1.48E-02	0.7755	0.9997
<i>N</i> -BuMorph	2.00E-07	−2.00E-05	8.00E-04	−4.14E-02	1.7615	0.9999
<i>N</i> -BuPip	5.00E-07	−4.00E-05	1.60E-03	−7.54E-02	2.6259	0.9984
<i>N</i> -EtPip	1.00E-07	−1.00E-05	6.00E-04	−3.43E-02	1.4926	0.9999

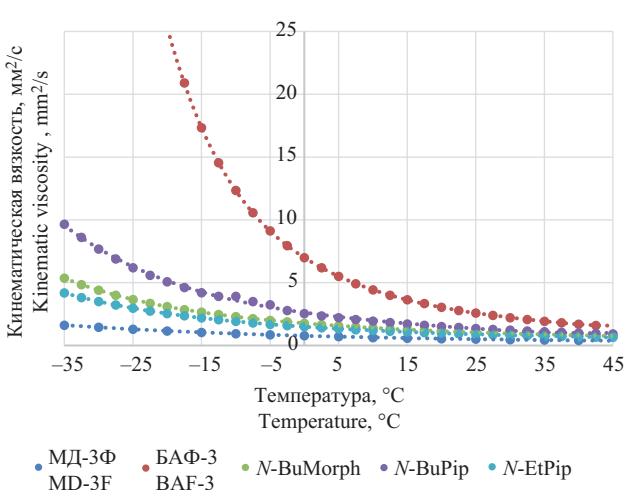


Рис. 5. Зависимость кинематической вязкости от температуры для образцов МД-3Ф, БАФ-3, *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip

Fig. 5. Temperature dependencies of the kinematic viscosity of MD-3F, BAF-3, *N*-BuMorph, *N*-BuPip, and *N*-EtPip samples

Для исследованных перфторированных жидкостей (в парах МД-3Ф/БАФ-3 и *N*-EtPip/*N*-BuPip) установлена четкая корреляция между длиной молекулярной цепи заместителя и их макроскопическими свойствами: увеличение длины цепи закономерно приводит к одновременному росту структурных характеристик (плотности и вязкости, рис. 4 и 5, табл. 5 и 6) и энергетической емкости (молярной теплоемкости) (рис. 3, табл. 4).

Введение кислородного мостика (–O–) вместо метиленовой группы (–CH₂–) в структуру перфторированного соединения (в паре *N*-BuMorph/*N*-BuPip) приводит к существенному снижению плотности, молярной теплоемкости (при низких температурах) и вязкости. Эфирная связь приводит к увеличению среднего

расстояния между молекулами, уменьшает общее число низкочастотных колебательных мод, создает более жесткие и направленные межмолекулярные взаимодействия, но их общая энергия оказывается ниже, чем совокупность дисперсионных сил в углеводородном аналоге. При этом, кислородный мостик снижает энергетический барьер для внутреннего движения частей молекулы вокруг связей С–О. При низких температурах эти вращения «заморожены». С ростом температуры они «включаются» и начинают вносить значительный вклад в теплоемкость, ускоряя рост теплоемкости при увеличении температуры.

Перфторированные соединения могут использоваться в качестве сред для проведения органического синтеза. С целью изучения свойств *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip, а именно, их основности, в работе проведен ряд дополнительных синтезов с применением полученных тяжелых перфторированных жидкостей.

В качестве модельных реакций, а также в рамках оптимизации ранее разработанных основ технологии [14], были выбраны реакции фторирования сильной кислоты Льюиса трис(пентафторэтил)дифторфосфорана (фторалкилфосфат-аниона, англ. — fluoroalkyl phosphate (FAP) anion) фторидами металлов первой группы — лития, натрия, калия. Ранее было показано, что снижение температуры синтеза значительно увеличивает выход продукта, однако, применяемые среды для синтеза либо склонны образовывать комплексы с фосфораном, либо ограниченно его растворяют [15, 16]. Нами установлено, что перфторэтилфосфоран практически неограниченно смешивается со всеми исследованными перфторированными жидкостями, равно как и обладает достаточной растворяющей способностью целевых перфторфосфатов металлов. Немаловажным свойством, объясняющим выбор данных веществ в качестве сред для синтеза, является их низкая вязкость при отрицательных температурах, низкая летучесть, возможность их простой регенерации. Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных методов получения солей на базе FAP-аниона, пригодных для практического применения в электрохимических устройствах, в качестве катализаторов межфазного переноса, диспергаторов полифторированных соединений в полярных растворителях.

Выходы реакций по схеме 3 (в табл. 7) рассчитывали по увеличению (изменению) массы пробирки без после полного удаления жидкой фазы вакуумированием без дальнейшей очистки полученных продуктов.

Наибольший выход продукта наблюдался в МД-3Ф, а среди новых изучаемых перфторированных жидкостей — в *N*-BuMorph, который, как показано

Таблица 7. Выход целевого продукта в зависимости от растворителя

Table 7. Yields of the target products depending on the solvent

Растворитель Solvent	Выход продукта, % Product yield, %		
	LiFAP	NaFAP	KFAP
БАФ-3 BAF-3	38	58	51
МД-3Ф MD-3F	71	92	95
<i>N</i> -BuMorph	68	90	89
<i>N</i> -BuPip	56	87	81
<i>N</i> -EtPip	45	91	77

выше, по результатам ДСК обладает потенциалом для координационных взаимодействий, способствующих протеканию изучаемой реакции. В рамках данной работы установлено, что третичный атом азота в перфторированных соединениях не давал солей с применяемой сильной кислотой Льюиса, появление дополнительного потенциального основания Льюиса — кислорода — в составе растворителя благотворно сказалось на выходах продукта, по сравнению с растворителем его не содержащим, что полностью соответствует литературным данным по изучению основности перфтораминов и перфторполиэфиров [8]. Низкие выходы литиевой соли объясняются также ее собственными свойствами. Согласно нашим наблюдениям, константа нестойкости данной комплексной соли значительно ниже, чем солей других металлов первой группы. Кроме того, на выход продукта ожидаемо влияет простота дальнейшей очистки. Преимущество применения МД-3Ф в качестве среды для синтеза объясняется его наименьшей температурой кипения, наименьшей вязкостью в описываемых условиях, обеспечивающей хорошую массопередачу, и умеренной сольватирующей способностью, которая не подавляет реакционную активность ионизированных интермедиатов, образующихся под действием кислоты Льюиса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для полученных из доступного российского сырья методом ЭХФ новых перфторированных третичных аминов (*N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip) определены основные термические характеристики (температура плавления, температура стеклования, температура фазового перехода) и установлены зависимости плотности и кинематической вязкости от температуры.

Исследованы основные свойства перфтораминов в реакциях фторирования трис(пентафторэтил)дифторфосфорана.

Предлагаемые методы исследования физико-химических свойств показали теоретическую возможность использования новых перфторированных соединений в качестве охлаждающих и других жидкостей для технических устройств, способных работать в различных диапазонах температур. Гетероциклические перфторированные *трет*-амины по ряду показателей не уступают по свойствам известным нециклическим перфторированным *трет*-аминам.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что перфторированные *трет*-амины *N*-BuMorph, *N*-BuPip и *N*-EtPip, полученные в ГИПХ, могут использоваться в качестве перфторированных технических жидкостей и сред для синтеза, обладают сходными свойствами с хорошо изученными третичными перфторированными алкиламинами, что свидетельствует в пользу целесообразности дальнейшего обобщения их применения в качестве диэлектриков.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00511, <https://rscf.ru/project/24-23-00511/>.

Acknowledgments

The research was supported by the Russian Science Foundation, grant 24-23-00511, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00511/>.

Вклад авторов

Е.В. Литвиненко — проведение экспериментальных исследований по ЭХФ, сбор и обработка материала, анализ литературных источников, написание и редактирование текста статьи.

Н.Б. Лесневская — разработка методологии и проведение экспериментальных исследований по ЭХФ третичных аминов.

А.А. Людикайнен — проведение экспериментальных исследований, разработка методологии получения исходных соединений для синтеза методом ЭХФ.

В.А. Маталин — разработка концепции научной работы и методологии ЭХФ третичных аминов, редактирование и критический пересмотр статьи.

И.А. Кулик — проведение экспериментальных исследований, синтез исходных соединений для ЭХФ.

И.Г. Мокрушин — проведение экспериментальных и аналитических исследований, анализ литературных источников, разработка условий синтеза перфторалкилзамещенных фторфосфатов металлов, обработка и интерпретация результатов, написание и редактирование текста статьи.

Authors' contributions

E.V. Litvinenko — conducting experimental research on ECF, collecting and processing material, analysis of literary sources, writing and editing the text of the article.

N.B. Lesnevskaya — developing a methodology and conducting experimental studies on ECF of tertiary amines.

A.A. Ludikainen — conducting experimental studies, developing a methodology for obtaining starting compounds for synthesis by ECF.

V.A. Matalin — developing a concept of scientific work and methodology for ECF of tertiary amines, editing and critical revising the article.

I.A. Kulik — conducting experimental studies, synthesis of starting compounds for ECF.

I.G. Mokrushin — conducting experimental and analytical studies, analyzing literary sources, developing conditions for the synthesis of perfluoroalkyl substituted metal fluorophosphates, processing and interpreting the results, writing and editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каурова Г.И. Электрохимическое фторирование органических соединений. *Химическая промышленность*. 2017;94(4):179–186. <https://www.elibrary.ru/zdphxv>
- Литвиненко Е.В., Лесневская Н.Б., Людикайнен А.А., Маталин В.А., Печилин В.А., Лебедев Н.В., Осетрова Л.В., Пеганова Н.В. Электрохимическое фторирование *N*-замещенных солей пиридина и морфолина. *Журн. прикладной химии*. 2024;97(5):382–388. <https://doi.org/10.31857/S0044461824050037>, <https://www.elibrary.ru/gylvgk>
- Барабанов В.Г., Маталин В.А., Каурова Г.И., Молдавский Д.Д. *Способ получения перфторированных органических соединений*: пат. РФ 2221765 С1 РФ. Заявка № 2002118418/04; заявл. 08.07.2002; опубл. 20.01.2004.
- Маталин В.А., Каурова Г.И., Беренблум В.В., Грибель В.И. Электрохимическое фторирование толуола и бензотрифторида в присутствии триаллиламина. *Журн. прикладной химии*. 2007;80(12):2012–2014. <https://www.elibrary.ru/iirwmh>

REFERENCES

- Kaurova G.I. Electrochemical fluorination of organic compounds. *Khimicheskaya promyshlennost' = Chemical Industry*. 2017;94(4):179–186 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/zdphxv>
- Litvinenko E.V., Lesnevskaya N.B., Ludikainen A.A., Matalin V.A., Pechilin V.A., Lebedev N.V., Osetrova L.V., Peganova N.V. Electrochemical fluorination of *N*-substituted salts of pyridine and morpholine. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russ. J. Appl. Chem.* 2024;97(5):382–388 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044461824050037>, <https://www.elibrary.ru/gylvgk>
- Barabanov V.G., Matalin V.A., Kaurova G.I., Moldavskii D.D. *Perfluorinated Organic Compound Production Process*: RF Pat. RU 2221765 C1. Publ. 20.01.2004 (in Russ.).
- Matalin V.A., Kaurova G.I., Berenblit V.V., et al. Electrochemical fluorination of toluene and benzonitrile in the presence of triallylamine. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007;80(12):2090–2092. <https://doi.org/10.1134/S1070427207120169>

5. Barabanov V.G., Maximov B.N. Commercial fluorine containing compounds. *Fluorine Notes*. 2009;1(62):3–4. <https://www.elibrary.ru/sdgtznz>
 6. Маталин В.А., Литвиненко Е.В., Лесневская Н.Б., Людикайнен А.А., Козлова Е.В., Пеганова Н.В. Перфторированные диэлектрики-теплоносители и рабочие жидкости для использования в арктических условиях. *Химическая промышленность*. 2021;98(2):87–91. <https://www.elibrary.ru/hcymfs>
 7. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л., Зотиков В.С., Семерикова И.А., Степанов В.П., Сагайдакова Н.Г., Каурова Г.И. *Промышленные фторорганические продукты*: справочник. СПб.: Химия; 1996, 554 с. ISBN 5-7245-1043-X
 8. Boswell P.G., Lugert E.C., Rábai J., Amin E.A., Bühlmann P. Coordinative properties of highly fluorinated solvents with amino and ether groups. *J. Am. Chem. Soc.* 2005;127(48):16976–16984. <https://doi.org/10.1021/ja055816k>
 9. Nakano H., Kitazume T. Organic reactions without an organic medium. Utilization of perfluorotriethylamine as a reaction medium. *Green Chem.* 1999;1(1):21–22. <https://doi.org/10.1039/A808193J>
 10. Clarke D., Ali M.A., Clifford A.A., Parratt A., Rose P., Schwinn D., Bannwarth W., Rayner C.M. Reactions in unusual media. *Curr. Top. Med. Chem.* 2004;4(7):729–771. <https://doi.org/10.2174/1568026043451096>
 11. Joseph J.M., Gigliobianco M.R., Firouzabadi B.M., Censi R., Di Martino P. Nanotechnology as a versatile tool for ¹⁹F-MRI agent's formulation: A glimpse into the use of perfluorinated and fluorinated compounds in nanoparticles. *Pharmaceutics*. 2022;14(2):382. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020382>
 12. Charbe N.B., Castillo F., Tambuwala M.M., Prasher P., Chellappan D.K., Carreño A., Satija S., Singh S.K., Gulati M., Dua K., González-Aramundiz J.V., Zacconi F.C. A new era in oxygen therapeutics? From perfluorocarbon systems to haemoglobin-based oxygen carriers. *Blood Reviews*. 2022;54:100927. <https://doi.org/10.1016/j.blre.2022.100927>
 13. Лесневская Н.Б., Литвиненко Е.В., Людикайнен А.А., Маталин В.А., Михайлова Т.В. Электрохимическое фторирование малеинового ангидрида. *Fluorine Notes*. 2018;6(121):3–4. <https://doi.org/10.17677/fn20714807.2018.06.02>
 14. Пинегина О.А., Мокрушин И.Г. Совершенствование технологии получения трис(пентафторэтил)трифторфосфатов щелочных металлов. *Вестник Технологического университета*. 2024;27(10):58–62. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2024_27_10_58, <https://elibrary.ru/lsvfpu>
 15. Kessler M., Hartmann L., Stammer H.G., Neumann B., Röschenhaler G.V., Hoge B. Free difluorobis(pentafluoroethyl)phosphorane ion and its ligand properties. *Inorg. Chem.* 2022;61(28):10833–10843. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01143>
 16. Ignat'ev N.V., Bader J., Koppe K., Hoge B., Willner H. Recent progress in perfluoroalkyl-phosphorus chemistry. *J. Fluor. Chem.* 2015;171:36–45. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.10.007>
- [Original Russian Text: Matalin V.A., Kaurova G.I., Berenblit V.V., Gribel' V.I. Electrochemical fluorination of toluene and benzotrifluoride in the presence of triallylamine. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2007;80(12):2012–2014 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/iirwmh>]
5. Barabanov V.G., Maximov B.N. Commercial fluorine containing compounds. *Fluorine Notes*. 2009;1(62):3–4. <https://www.elibrary.ru/sdgtznz>
 6. Matalin V.A., Litvinenko E.V., Lesnevskaya N.B., Ludikainen A.A., Kozlova E.V., Peganova N.V. Perfluorinated heat transfer dielectrics and working fluids for use in Arctic conditions. *Khimicheskaya promyshlennost' = Chemical Industry*. 2021;98(2):87–91 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/hcymfs>
 7. Maksimov B.N., Barabanov V.G., Serushkin I.L., Zotikov V.S., Semerikova I.A., Stepanov V.P., Sagaidakova N.G., Kaurova G.I. *Promyshlennye fluororganicheskie produkty (Industrial Organofluorine Products)*: Handbook. St. Petersburg: Khimiya; 1996, 554 p. (In Russ.). ISBN 5-7245-1043-X
 8. Boswell P.G., Lugert E.C., Rábai J., Amin E.A., Bühlmann P. Coordinative properties of highly fluorinated solvents with amino and ether groups. *J. Am. Chem. Soc.* 2005;127(48):16976–16984. <https://doi.org/10.1021/ja055816k>
 9. Nakano H., Kitazume T. Organic reactions without an organic medium. Utilization of perfluorotriethylamine as a reaction medium. *Green Chem.* 1999;1(1):21–22. <https://doi.org/10.1039/A808193J>
 10. Clarke D., Ali M.A., Clifford A.A., Parratt A., Rose P., Schwinn D., Bannwarth W., Rayner C.M. Reactions in unusual media. *Curr. Top. Med. Chem.* 2004;4(7):729–771. <https://doi.org/10.2174/1568026043451096>
 11. Joseph J.M., Gigliobianco M.R., Firouzabadi B.M., Censi R., Di Martino P. Nanotechnology as a versatile tool for ¹⁹F-MRI agent's formulation: A glimpse into the use of Perfluorinated and fluorinated compounds in nanoparticles. *Pharmaceutics*. 2022;14(2):382. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020382>
 12. Charbe N.B., Castillo F., Tambuwala M.M., Prasher P., Chellappan D.K., Carreño A., Satija S., Singh S.K., Gulati M., Dua K., González-Aramundiz J.V., Zacconi F.C. A new era in oxygen therapeutics? From perfluorocarbon systems to haemoglobin-based oxygen carriers. *Blood Reviews*. 2022;54:100927. <https://doi.org/10.1016/j.blre.2022.100927>
 13. Lesnevskaya N.B., Litvinenko E.V., Ludikainen A.A., Matalin V.A., Mikhailova T.V. Electrochemical fluorination of maleic anhydride. *Fluorine Notes*. 2018;6(121):3–4. <https://doi.org/10.17677/fn20714807.2018.06.02>
 14. Pinegina O.A., Mokrushin I.G. Improvement of technology for preparation of alkali metal tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphates. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*. 2024;27(10):58–62 (in Russ.). https://doi.org/10.55421/1998-7072_2024_27_10_58, <https://elibrary.ru/lsvfpu>
 15. Kessler M., Hartmann L., Stammer H.G., Neumann B., Röschenhaler G.V., Hoge B. Free difluorobis(pentafluoroethyl)-phosphorane ion and its ligand properties. *Inorg. Chem.* 2022;61(28):10833–10843. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01143>
 16. Ignat'ev N.V., Bader J., Koppe K., Hoge B., Willner H. Recent progress in perfluoroalkyl-phosphorus chemistry. *J. Fluor. Chem.* 2015;171:36–45. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.10.007>

Об авторах

Литвиненко Евгения Владимировна, аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория 812, АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (193232, Россия, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26А). E-mail: e.litvinenko@giph.su. SPIN-код РИНЦ 5344-0270, <https://orcid.org/0009-0009-6060-0642>

Лесневская Нина Болеславовна, научный сотрудник, лаборатория 812, АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (193232, Россия, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26А). E-mail: n.lesnevskaya@giph.su. SPIN-код РИНЦ 5344-0270, <https://orcid.org/0009-0004-8289-1771>

Людикайнен Александр Александрович, инженер 3 категории, лаборатория 812, АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (193232, Россия, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26А). E-mail: a.lyudikaynen@giph.su. SPIN-код РИНЦ 6744-7190, <https://orcid.org/0009-0007-2280-915X>

Кулик Игорь Андреевич, младший научный сотрудник, лаборатория 812, АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (193232, Россия, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26А). E-mail: i.kulik@giph.su. <https://orcid.org/0009-0005-9532-5522>

Маталин Виктор Александрович, к.х.н., начальник лаборатории 812, АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (193232, Россия, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26А). E-mail: matalin.v@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 1087-0204, <https://orcid.org/0009-0002-8814-8992>

Мокрушин Иван Геннадьевич, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614068, Россия, Пермь, ул. Букирева, д. 15). E-mail: mig@psu.ru. Scopus Author ID 35364826700, SPIN-код РИНЦ 8143-6436, <https://orcid.org/0000-0002-4095-8366>

About the Authors

Eugenia V. Litvinenko, Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory 812, Russian Scientific Center “Applied Chemistry” (GIPH) (26A, Krylenko ul., St. Petersburg, 193232, Russia). E-mail: e.litvinenko@giph.su. RSCI SPIN-code 5344-0270, <https://orcid.org/0009-0009-6060-0642>

Nina B. Lesnevskaya, Researcher, Laboratory 812, Russian Scientific Center “Applied Chemistry” (GIPH) (26A, Krylenko ul., St. Petersburg, 193232, Russia). E-mail: n.lesnevskaya@giph.su. RSCI SPIN-code 5344-0270, <https://orcid.org/0009-0004-8289-1771>

Alexander A. Ludikaynen, Third Category Engineer, Laboratory 812, Russian Scientific Center “Applied Chemistry” (GIPH) (26A, Krylenko ul., St. Petersburg, 193232, Russia). E-mail: a.lyudikaynen@giph.su. RSCI SPIN-code 6744-7190, <https://orcid.org/0009-0007-2280-915X>

Igor A. Kulik, Junior Researcher, Laboratory 812, Russian Scientific Center “Applied Chemistry” (GIPH) (26A, Krylenko ul., St. Petersburg, 193232, Russia). E-mail: i.kulik@giph.su. <https://orcid.org/0009-0005-9532-5522>

Victor A. Matalin, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory 812, Russian Scientific Center “Applied Chemistry” (GIPH) (26A, Krylenko ul., St. Petersburg, 193232, Russia). E-mail: matalin.v@yandex.ru. RSCI SPIN-code 1087-0204, <https://orcid.org/0009-0002-8814-8992>

Ivan G. Mokrushin, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Engineering, and Technosphere Safety, Perm State National Research University (15, Bukireva ul., Perm, 614068, Russia). E-mail: mig@psu.ru. Scopus Author ID 35364826700, RSCI SPIN-code 8143-6436, <https://orcid.org/0000-0002-4095-8366>