

УДК 547.221

РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ И ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ НЕКОТОРЫХ ОТРАСЛЕЙ ФТОРХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.В. Корнилов

Аннотация: Согласно прогнозам, производство фторсодержащих соединений в ближайшие годы будет развиваться с совокупным среднегодовым темпом роста (**CAGR**, Compound annual growth rate) от 3 до 4,4%. Рост прогнозируется во всех основных сегментах (фторуглероды, фторсодержащие полимеры, неорганические фториды, другие фторсодержащие соединения, в том числе прекурсоры для медицины, производства полупроводников, диэлектриков и т.д.). В связи с исчерпанием запасов природного плавикового шпата прогнозируется развитие технологий и создание производств получения фтористого водорода из отходов производства фосфорных удобрений.

Ключевые слова: фтористый водород, фтор, плавиковый шпат, трифторид алюминия, кремнефтористоводородная кислота, гексафторфосфат лития, фтормономер, фторполимер, фторкаучуки.

В настоящее время на направления, связанные с химией фтора, оказывают влияние различные факторы, к которым, в частности, отнести:

- истощение запасов в Европе и США плавикового шпата, который является базовым минеральным сырьем для получения безводного фтористого водорода (АНФ). Такая ситуация приводит к зависимости от импорта плавикового шпата ряда экономически развитых стран.

- усиление влияния требований экологии на экономику на международном и национальном уровне, что приводит в ряде случаев к отказу от крупнотоннажных производств фторсодержащих соединений, а также к отказу от применения фторсодержащих соединений в ряде областей потребления. Классический пример – это замена фторсодержащих соединений (за исключением сектора медицинских дозирующих ингаляторов) на альтернативные пропелленты в аэрозольных упаковках.

Тем не менее, согласно прогнозам, производство фторсодержащих соединений в ближайшие годы будет оставаться крупной развивающейся отраслью. По разным прогнозам, совокупный среднегодовой темп роста (**CAGR**, Compound annual growth rate) до 2029 г. будет составлять от 3 до 4,4% (Рисунок 1а).

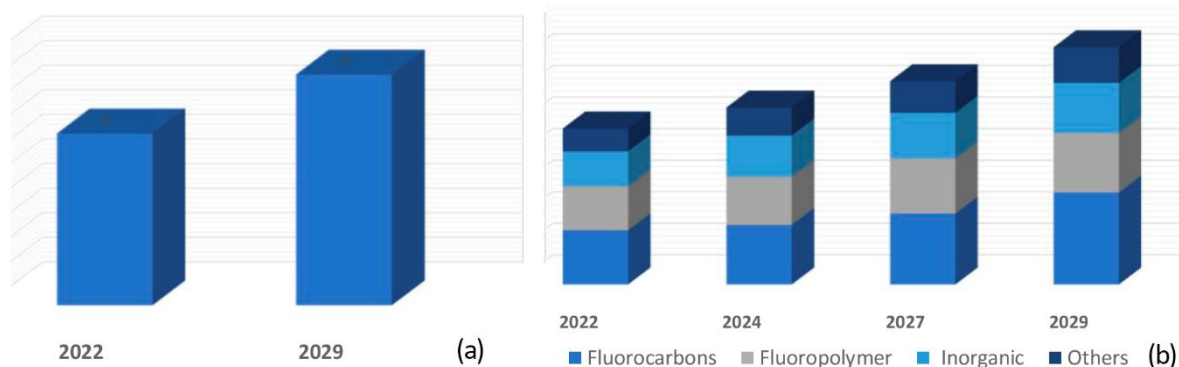


Рисунок 1. Прогноз общего роста (а) и роста основных сегментов (б) фторсодержащих соединений в 2022 - 2029 гг.

Причем рост прогнозируется во всех основных сегментах (Рисунок 1б), а именно:

- фторуглероды (в эту общую категорию обычно включает как сами фторуглероды (FCs), так и фторхлоруглероды (CFCs), гидрофторолефины (HFOs) и гидрохлорфторуглероды (HCFCs). Последние часто выступают прекурсором для получения фторполимеров.

- фторсодержащие полимеры

- неорганические фториды (в первую очередь трифторид алюминия)

- другие фторсодержащие органические соединения (сюда включают прекурсоры для получения медицинских препаратов, масел и смазок, диэлектриков и большого количества других областей применения).

Основные направления производства и применения фторированных соединений в виде укрупненной схемы представлены на Рисунке 2.

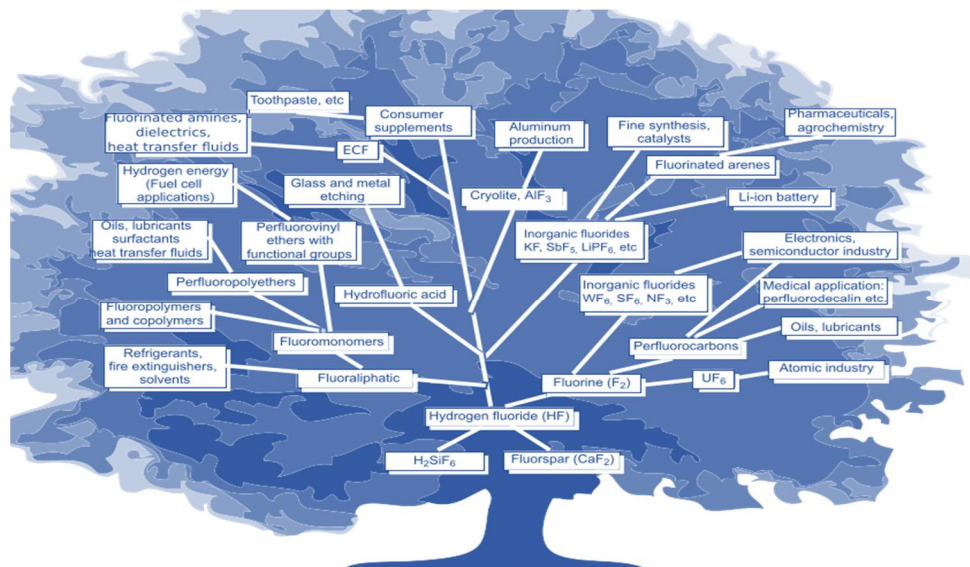


Рисунок 2. Основные направления производства и применения фторированных соединений.

1. Источники сырья для получения безводного фтористого водорода

Как видно из рисунка 2, вся химия фторсодержащих соединений базируется на безводном фтористом водороде (АНФ).

В промышленности АНФ получают преимущественно взаимодействием фтористого кальция, который содержится в природном плавиковом шпате (ПШ, природный дифторид кальция), с серной кислотой.

На 2018 г. мировые ресурсы (Resources) плавикового шпата оценивались примерно в 500 млн. тонн. В последние годы происходила публикация данных только по доказанным запасам (так называемым Reserves) плавикового шпата. Так, в отчете Службы геологии США (USGA) за 2024 г. указано значение в 280 млн тонн, причем большая часть запасов относится к четырем странам: Китай, Мексика, Монголия, ЮАР (таблица 1) [1].

На Рисунке 3 представлена динамика добычи плавикового шпата, которая показывает общую тенденцию к увеличению добычи плавикового шпата в течении последнего десятилетия.

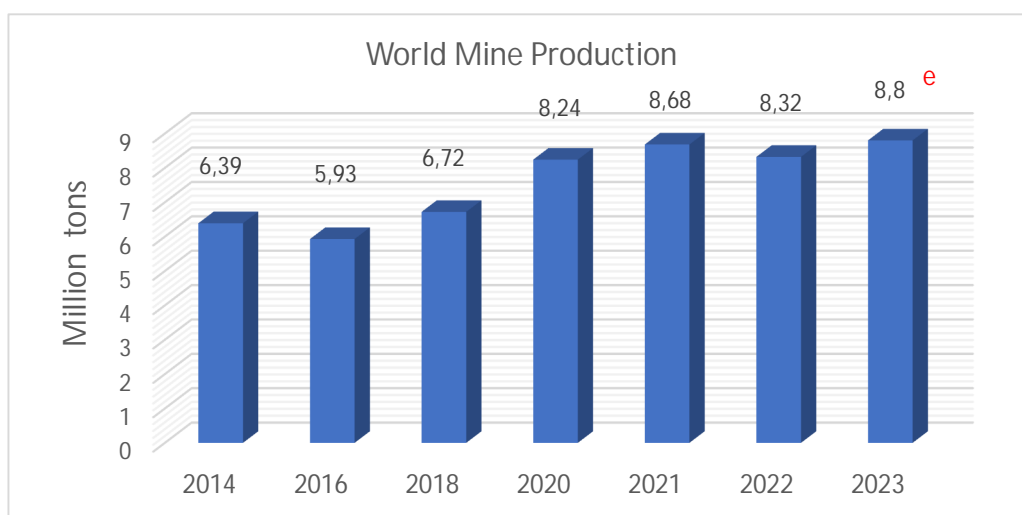


Рисунок 3. Динамика добычи плавикового шпата. e -оценочные показатели

В Таблице 1 представлена разбивка добычи плавикового шпата по странам.

Таблица 1. Доказанные запасы плавленого шпата и разбивка добычи по странам.

Mine production (thousand tons)			
	2022	2023	Reserves
United States	NA*	NA*	NA*
China	5700	5700	67000
Germany	60	60	NA
Iran	116	120	4500
Mexico	1000	1000	68000
Mongolia	425	930	34000
Pakistan	52	52	NA
South Africa	406	410	41000
Spain	153	150	15000
Vietnam	218	170	3400
Other countries	<u>190</u>	<u>170</u>	<u>50000</u>
World total (rounded)	8320	8800	280000

* NA – нет данных,

Как видно из представленных данных, при таких объемах добычи доказанные запасы могут быть исчерпаны достаточно быстро.

Поэтому, из-за риска недостаточного предложения на рынке и, соответственно, возможных последствий для экономики, ПШ классифицируется во многих странах как стратегически важный вид минерального сырья.

Так в отчетах Службы геологии США по сырьевым товарам за 2024 год (Mineral commodity summaries 2024) говорится о том, что в США, Испании, Италии, Германии и Канаде готовятся к возобновлению работы шахты по добыче плавленого шпата, которые простаивали десятилетиями [1].

Кроме того, возможно станет актуальным использование синтетического фторида кальция, который может быть получен путем нейтрализации отходов от процессов алкилирования нефти, травления нержавеющей стали или переработки урана, в которых применяются элементный фтор или фтористый водород. Однако, эти направления в ряде случаев ограничиваются наличием нежелательных примесей в таких отходах.

Следует отметить, что для производства АНФ может использоваться не весь добываемый ПШ, а только ПШ кислотной квалификации (т.н. acidspgr) в котором содержание дифторида кальция не менее 97%. На Рисунке 4 показано оценочное распределение потребления ПШ кислотной квалификации по основным сегментам в 2019 г. [2].

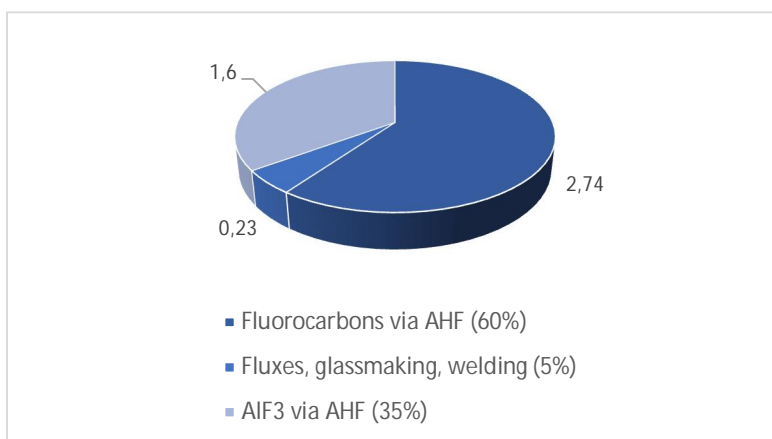


Рисунок 4. *Оценочное распределение потребления ПШ кислотной квалификации по основным сегментам в 2019 г.*

Потенциальным источником получения фтористого водорода может стать использование в качестве сырья фосфатных руд (фосфориты и апатиты), в которых содержится до 3,5% фтора. Их мировые запасы оцениваются в 74 миллиардов тонн, что эквивалентно примерно 5 миллиардам тонн 100% плавикового шпата [1].

В процессе получения фосфорной кислоты, которая затем направляется на получение фосфорных удобрений, фосфатная руда обрабатывается серной кислотой с образованием тетрафторида кремния и фтористого водорода как побочных продуктов. Эти газообразные соединения обычно поглощаются водой с образованием 18% раствора кремнефтористоводородной кислоты (далее FSA, fluorosilicic acid, H_2SiF_6).

До настоящего времени большую часть FSA нейтрализовали и отправляли в отходы, и только небольшая часть применялась для фторирования питьевой воды или получения трифторида алюминия. Следует отметить, что полученный этим методом трифторид алюминия из-за примесей не может заместить традиционный трифторид алюминия, который применяется в процессе получения первичного алюминия.

Так в США в 2019 г. было получено примерно 17000 тонн FSA (эквивалент ≈ 27000 тонн 100% ПШ) с четырех заводов по получению фосфорной кислоты, которая использована для фторирования питьевой воды. В 2023 г. этот показатель вырос до 40000 тонн FSA (эквивалент ≈ 65000 тонн 100% ПШ) [1]. Однако это только небольшая часть получаемой FSA.

Общее оцениваемое количество побочной FSA, исходя из общего количества выпускаемой фосфорной кислоты, составляло на 2021 г не менее 1,75 млн. тонн, что эквивалентно около 1,34 млн. тонн на AHF [3].

Первой о промышленном способе получения AHF из FSA объявила швейцарская компания Buss ChemTech AG, которая в 2008 г. запустила с китайским производителем удобрений Wengfu (Group) первый завод в Гуйчжоу (Guizhou, Китай) [4].

На конец 2022 г. Buss ChemTech заявляла о том, что оперирует шестью заводами в Китае по получению АНФ из FSA, в том числе заводы:

- 20 000 МТ/year АНФ –Machangping (2008)
- 12 000 МТ/year АНФ –Lantian (2012)
- 20 000 МТ/year АНФ –Hubei (2013)
- 30 000 МТ/year АНФ –Yunnan (2018)
- 30 000 МТ/year АНФ –Guizhou (2020)

Кроме того, один завод находился в стадии ввода в эксплуатацию и еще один завод в стадии проектирования.

Также в 2020 г. был начат проект по созданию производства мощностью 40 000 тонн в США (Северная Каролина) совместно с французской компанией Arkema, который должен был быть введен в эксплуатацию в 2022 г (из отчета Геологической службы США за 2022 г.). Однако, в отчете за 2023 год появилось сообщение, что это производство еще в стадии строительства. А в 2024 г. упоминания об этом производстве отсутствует [1].

Сам процесс получения АНФ через прямую реакцию FSA с серной кислотой описан в статье представителей Buss ChemTech в журнале Procedia Engineering [4]. На Рисунке 5 показаны основные уравнения и упрощенная блок-схема процесса.

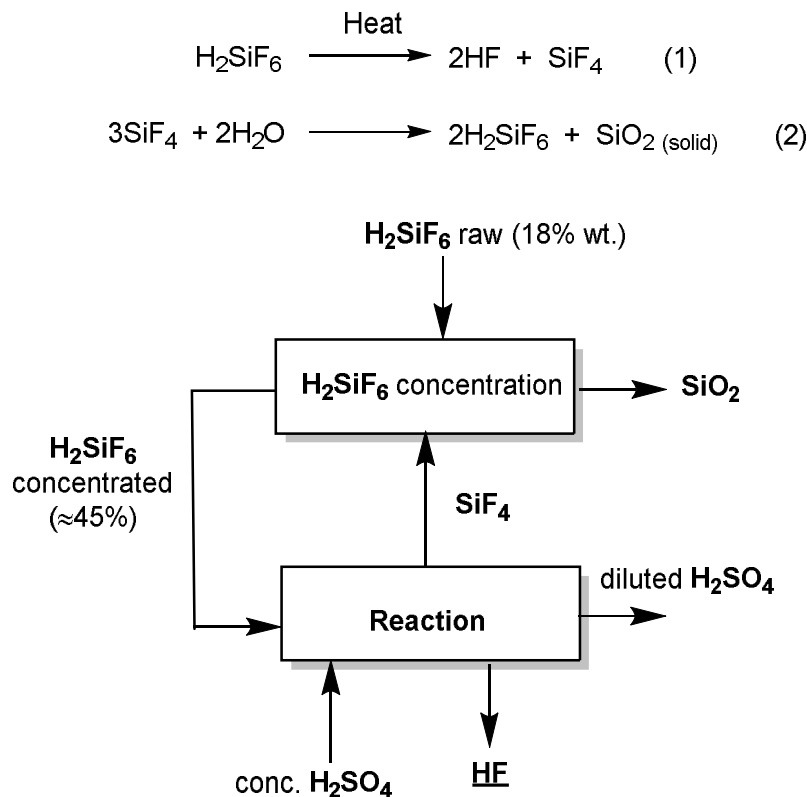


Рисунок 5. Основные уравнения и упрощенная блок-схема процесса получения АНФ через прямую реакцию FSA с серной кислотой.

На первой стадии 18% раствор кремнефтористоводородной кислоты (это стандартная концентрация в технологии получения фосфорных удобрений) взаимодействует с тетрафторидом кремния с получением концентрированного 45%-го раствора кремнефтористоводородной кислоты.

На второй стадии происходит термическое разложение кремнефтористоводородной кислоты, причем тепло получается за счет реакции гидратации концентрированной серной кислоты.

Несмотря на кажущуюся простоту, у процесса имеются сложности. Одной из них является отделение мелкодисперсного SiO_2 . Кроме того, для процесса требуются значительные количества концентрированной серной кислоты, которая в процессе дегидратации выделяет необходимое для проведения реакции тепло.

В настоящее время есть и другие производители АНФ из FSA. Так компания Do-Fluoride New Materials (КНР) анонсировала запуск в 2023 г. завода мощностью 30 000 тонн [3].

Кроме прямой реакции взаимодействия FSA с концентрированной серной кислотой было предложено несколько методов с получением промежуточных солей, которые затем могли быть превращены в АНФ [5]. В качестве таких солей выступали натриевая соль кремнефтористоводородной кислоты (Na_2SiF_6), бифторид натрия, фторид натрия, фторид аммония, фторид магния и др. Часть из этих методов представлена на Рисунке 6.

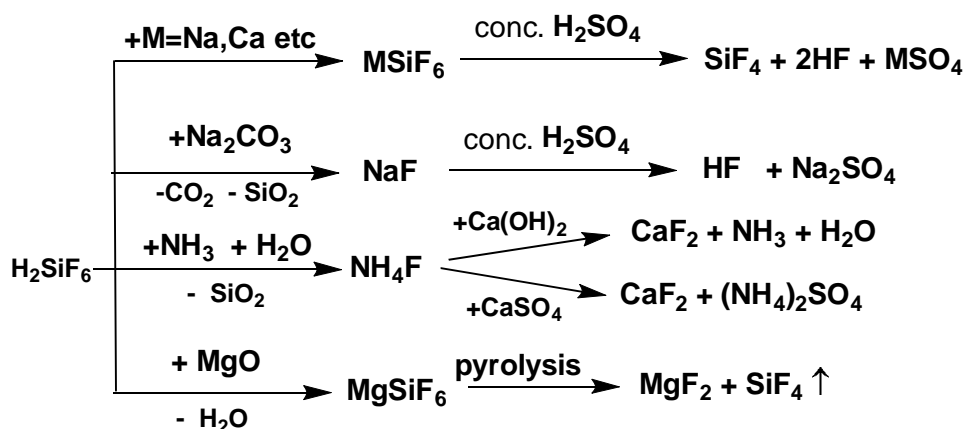


Рисунок 6. Получение промежуточных солей из FSA.

Несмотря на то, что в доля АНФ по альтернативному методу составляет всего несколько процентов (около 6% от всего произведенного АНФ в Китае в 2022 г.) есть основания предполагать, что выпуск АНФ из FSA будет увеличиваться, поскольку запасы плавикового шпата ограничены.

2. Глобальный рынок АНФ

На Рисунке 7 представлены ретроспективные данные с 2015 г. по мировому производству АНФ и прогноз по выпуску АНФ до 2030 г.

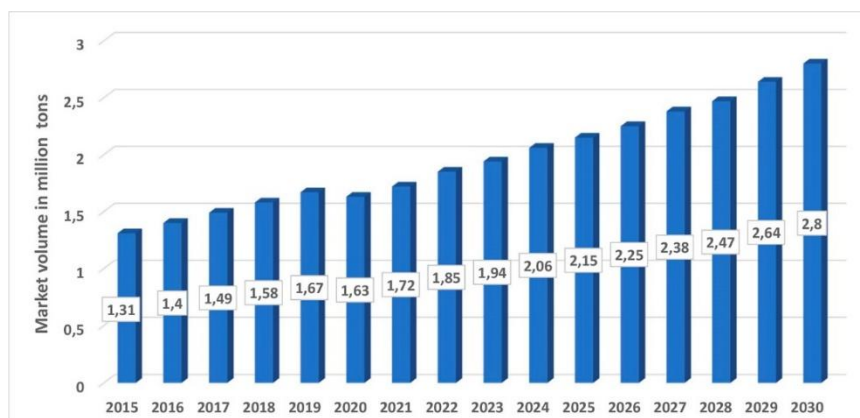


Рисунок 7. Ретроспективные данные с 2015 г. по мировому производству АНФ и прогноз по выпуску АНФ до 2030 г.

Также представлена динамика изменения цен на АНФ в различных регионах планеты (USD/kg) (Таблица 2) [7] и распределение потребления АНФ по основным сегментам (Рисунок 8) [6].

Таблица 2. Динамика изменения цен на АНФ в различных регионах (USD/kg).

	May 2018	Dec 2023	May 2024
USA	1,46	2,5	2,49
China/North-East Asia	1,35	1,53	1,61
Europe	1,77	2,67	2,65
South-East Asia	1,75	2,26	2,24

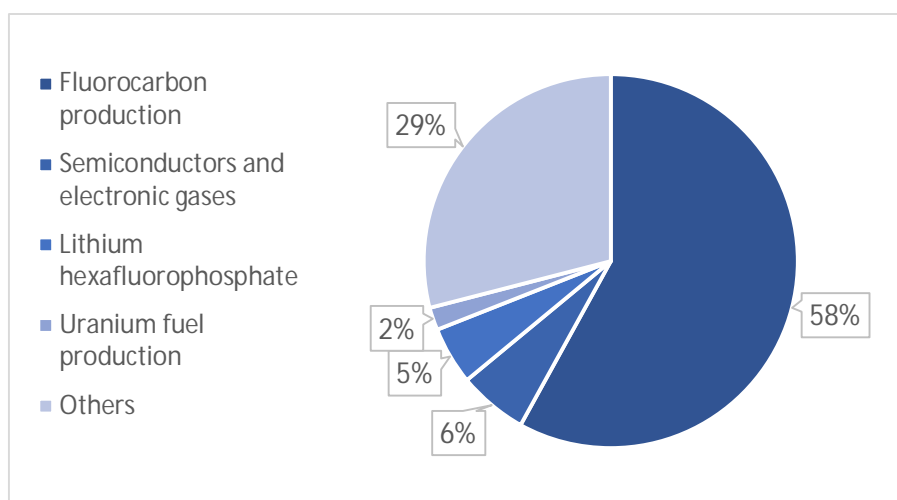


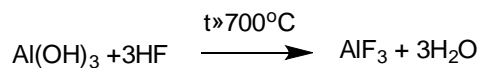
Рисунок 8. Распределение потребления АНФ в 2023 г. по основным сегментам.

Как видно из диаграммы на Рисунке 8, основная часть безводного фтористого водорода направляется в сегмент получения фторуглеродов.

3. Неорганические фториды

3.1. Трифторид алюминия

Самый крупнотоннажный из неорганических соединений фтора – трифторид алюминия (AlF_3), который используется в качестве флюса при производстве первичного алюминия на металлургических заводах. На получение 1 тонны алюминия требуется 18 кг трифторида алюминия. Причем для применения в металлургической промышленности пригоден только AlF_3 высокой насыпной плотности (high bulk density, HBD AlF_3), который получают взаимодействием безводного фтористого водорода с сухой гидроксидом алюминия.



На Рисунке 9 представлена динамика производства первичного алюминия с 2014 по 2023 г. [8].

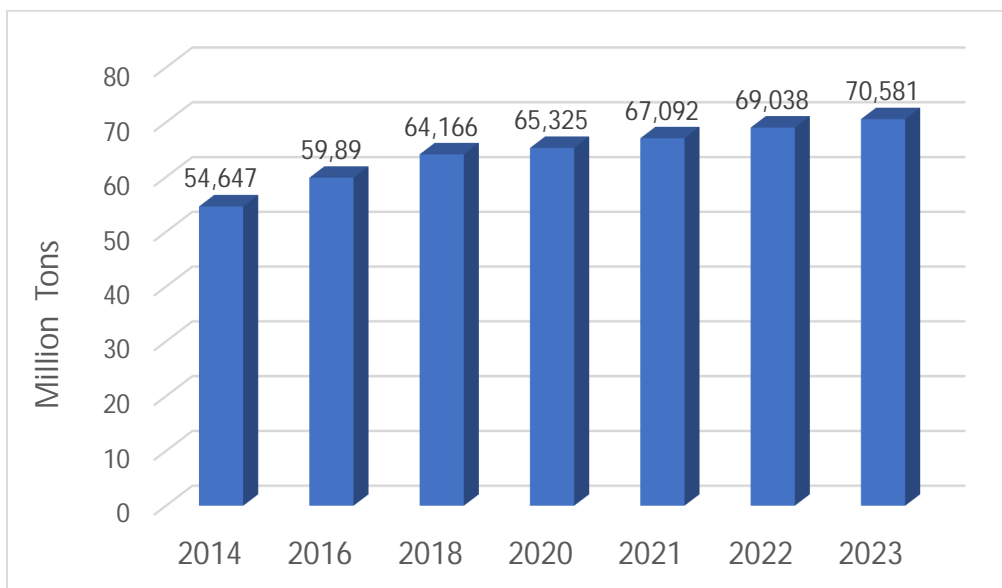


Рисунок 9. Динамика производства первичного алюминия с 2014 по 2023 г.

Если в 2014 г. потребность в трифториде алюминия составляла чуть более 1 000 000 тонн, то в 2023 году она уже соответственно составляла в 1 270 000 тонн.

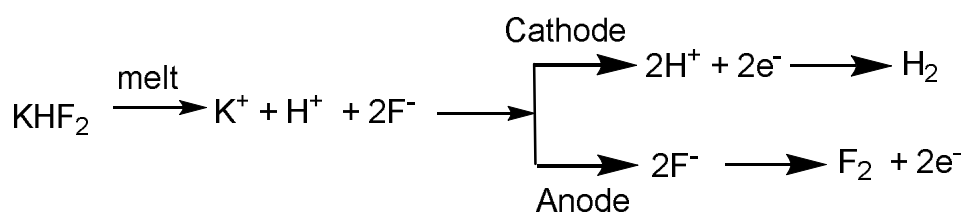
Большинство прогнозов оценивают рост производства первичного алюминия в ближайшие несколько лет в размере от 3 до 5 % ежегодно с соответствующим увеличением потребности в трифториде алюминия.

3.2. Фториды калия

Масштаб производства фторидов калия не так значителен, как фторида алюминия (например, в 2013 г. он составлял $\approx 30\,000$ тонн [9]).

Однако, процессы в которых находят применение фториды калия также играют большую роль, поэтому большинство прогнозов предсказывают умеренный рост потребления фторидов калия в ближайшие годы в диапазоне 2,8÷5,2%. Основные направления применения:

1. Синтез фторорганических соединений через реакции замены галогенов на фтор. Используется при получении пестицидов и в фармацевтике. Из-за требований экологии к использованию хлорсодержащих соединений значение этого направления будет снижаться.
2. Получение элементарного фтора в лабораторном и промышленном масштабе электролизом расплава бифторида калия.



3. Выплавка специальных марок стекол, стойких к воздействию фтороводородной кислоты.
4. В металлургии — для удаления с поверхностей любых металлов оксидных пленок, мешающих пайке (используется в качестве флюса)
5. Одно из немногих веществ, которые подходят для пайки серебра
6. Другие направления

3.3. Гексафторфосфат лития (LiPF_6)

Соединения фтора, которые используются в составе электролитов для литий-ионных батарей (Lithium-ion batteries, LIB) имеют по разным прогнозам тенденции к очень высоким темпам роста производства (до 20% в год с 2023 по 2028 гг.). Эта тенденция связана с бурным ростом связанных с их применением секторов техники (транспорт, резервные источники питания, производство электроники и др.).

Среди таких компонентов электролитов наибольшее значение в настоящее время имеет Гексафторфосфат лития. Согласно прогнозам к 2028 году существенный сегмент рынка займет LiFSI (бис-фторсульфонил)имид лития и частично гексафторфосфат натрия [6].

LiPF₆	Lithium hexafluorophosphate
LiFSI	Lithium bis(fluorosulfonyl)imide
LiFTSI	Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
LiODFB	Lithium difluorooxalate borate
LiPO₂F₂	Lithium difluorophosphate
TMSP	Tris(trimethylsilane)phosphate
NaPF₆	Sodium Hexafluorophosphate

Только в Китае к 2028 г. потребность в LiPF₆ оценивается в 250 000 тонн [6].

4. Элементный фтор и направления его применения

Считается, что на получение элементного фтора уходит несколько процентов (2÷4%) производимого АНФ. Тем не менее соединения, которые получают с применением процессов прямого фторирования, либо с использованием переносчиков фтора, играют очень большую роль в современной жизни.

На 2015 г. мировое производство фтора оценивалось в 28000 тонн [9] без учета фтора, который используется для производства топлива для атомной промышленности.

Основными направлениями применения фтора являются:

1) Обогащение урана.
2) Производство гексафторида серы, трифторида азота и других неорганических фторидов (WF₆, ReF₆, фториды галогенов). Из этого направления наиболее значимыми как по объему производства, так и по значимости имеют:

- а) гексафторид серы, который имеет хорошие диэлектрические свойства. Основное применение - высоковольтное электротехническое оборудование (выключатели, трансформаторы и пр.).
- б) трифторид азота, который применяется в полупроводниковой промышленности и производстве LCD панелей.

Объем производства обоих соединений оценивается в тысячи тонн (например, в 2013 г. объем производства гексафторида серы и трифторида азота оценивался в 10000 тонн каждого соединения [9]).

Несмотря на то, что оба этих соединения имеют очень высокий GWP (потенциал глобального потепления), большинство прогнозов предсказывают рост потребления этих продуктов в период до 2030 г.

По всей видимости, это связано со сложностью замены этих соединений в ряде секторов использования альтернативными соединениями с низким GWP.

Например, предлагаемый для замены гексафторида серы гептафторизобутиронитрил требует сложного многостадийного синтеза. Кроме того, гептафторизобутиронитрил имеет более высокие показатели токсичности по сравнению с гексафторидом серы.

3) Получение фторуглеродов прямым фторированием углеводородов или через трифторид кобальта. Такими методами получают масла и смазки, необходимые для атомной промышленности, реагенты для полупроводниковой промышленности (CF_4 , C_2F_6), а также ряд циклических фторуглеродов для применения в медицине и биологии (искусственная кровь, офтальмология и др.).

4) Особо чистый элементный фтор или в виде смесей фтора с азотом применяется в полупроводниковой промышленности как реагент для плазмохимического травления.

5. Фторуглероды

В общую категорию фторуглеродов обычно включает как сами фторуглероды (FC), так и фторхлоруглероды (CFC), гидрофторуглероды (HFCs), хлорфторуглеводороды (HCFC), а также гидрофторолефины (HFO)

По прогнозам, общее потребление фторуглеродов будет иметь среднегодовые темпы роста 2,3% до 2028 г. Причем, потребление гидрохлорфторуглеродов (HCFC), которые используют как сырье для получения фтормономеров и далее полимеров, будет расти более высокими темпами в 3,2% [10].

Например, в 2023 г. около 53% всех фторуглеродов было использовано как прекурсоры для выпуска фторсодержащих полимеров [6]. Это связано с как постепенным отказом от применения гидрофторуглеродов (HFCs) в качестве хладагентов и пенообразователей, так и с постоянным ростом выпуска фторполимеров.

В 2017 г. общее производство этих соединений оценивалось в 1,9 млн. тонн [10], в 2022 - около 2 млн. тонн.

На Рисунке 10 показаны общие направления применения фторуглеродов и принципиальные схемы получения основных фторсодержащих мономеров и полимеров.

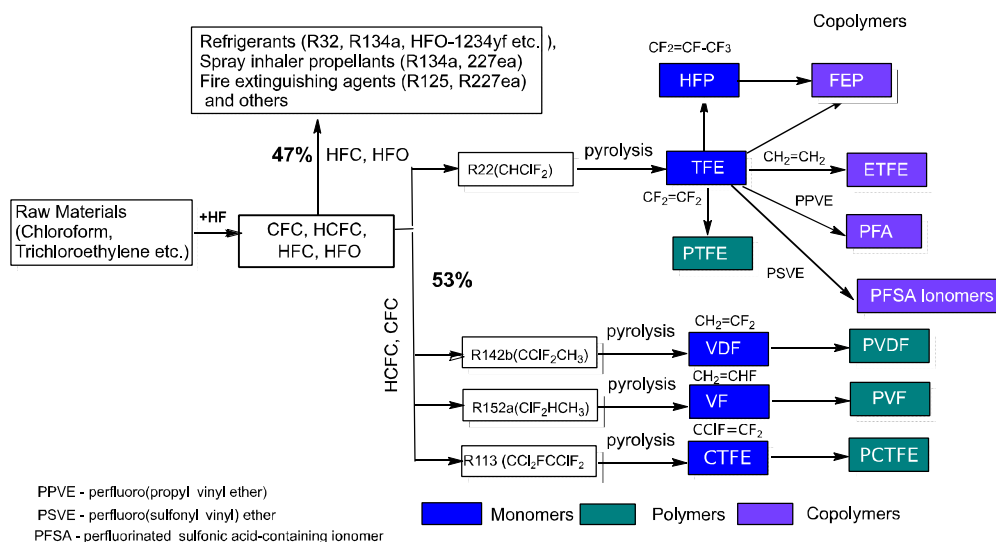


Рисунок 10. Общие направления применения фторуглеродов и принципиальные схемы получения основных фторсодержащих мономеров и полимеров.

В настоящее время НФС и НФО используются в первую очередь как целевые продукты в следующих областях:

- Хладагенты в холодильном оборудовании и кондиционерах. Например, R32 (дифторметан) до настоящего времени является одним из основных хладагентов в бытовых кондиционерах, а число автомобилей в мире, использующих в кондиционерах НФО-1234yf (2,3,3,3-тетрафторпропен) к концу 2022 г приближалось к 200 млн [11].
- Аэрозольные пропелленты (в первую очередь, в производстве медицинских дозирующих ингаляторов).
- Пенообразователи.
- Пожаротушащие средства.

HCFC применяются как прекурсоры для получения основных фторсодержащих мономеров и полимеров.

На схеме показаны пути получения основных фторированных мономеров и полимеров. Так, из дифторхлорметана получают тетрафторэтилен и гексафторпропилен с последующим получением фторполимеров (TFE, PVDF) и фторированных сополимеров (FEP, ETFE, PFA, сополимеры с перфторсульфонилвиниловыми эфирами). Последние используются как прекурсоры для получения ионообменных мембран для водородной энергетики и электролиза.

6. Фторсодержащие полимеры и эластомеры

Если в 2016 г. общий объем выпуска фторполимеров оценивался в 273 тыс. тонн (из них 160 тыс. тонн PTFE) [9], то в 2022 общий выпуск фторполимеров уже оценивался в примерно 330 тыс. тонн с потенциалом роста до ≈ 440 тыс. тонн к 2028 году.

На Рисунке 11 представлено распределение основных типов полимеров на ноябрь 2022 [12]. Можно отметить, что за последнее десятилетие происходило постепенное снижение доли PTFE в общем объеме выпуска фторполимеров.

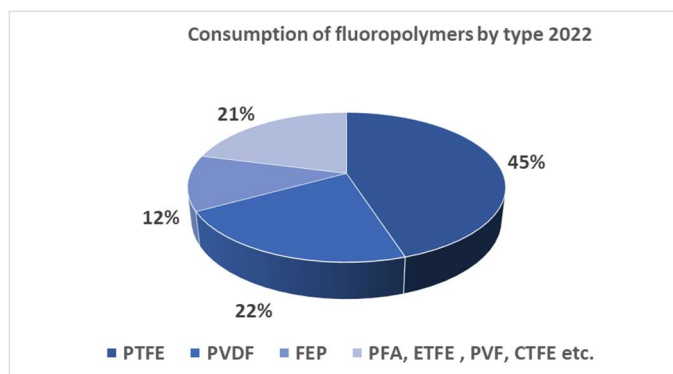


Рисунок 11. Распределение по объемам выпуска основных типов фторполимеров в 2022 г.

Это связано с тем, что PVDF, FEP, PFA, ETFE в отличие от PTFE являются плавкими полимерами (сополимерами) (melt-processable copolymer), что расширяет возможности их использования. Например, становится возможным получение пленок таких полимеров экструзионным методом или получение из расплава полимерных оболочек электрических кабелей. Кроме того, отходы пленок, оболочек и др. направлений применения плавких полимеров могут подвергаться многократной переработке без изменения основных свойств.

Мировой рынок фторсодержащих каучуков (другое название фторэластомеров) достиг показателя 37 тыс. тонн в 2022 г. с перспективой роста около 3,5% в год до 2032 года [13].

Выделяют три основных класса фторэластомеров:

- Фторуглеродные эластомеры, которые в основной цепи полимера содержат кроме фторуглеродных звеньев также и фрагменты с атомами водорода. – FKM и FERM
- Перфторуглеродные эластомеры - в основной цепи полимера содержатся только фторуглеродные звенья (High Performance specialty) – FFKM
- Фторсиликоновые эластомеры (Fluorosilicone elastomers) – FVMQ

Типы основных фторэластомеров показаны на Рисунке 12.

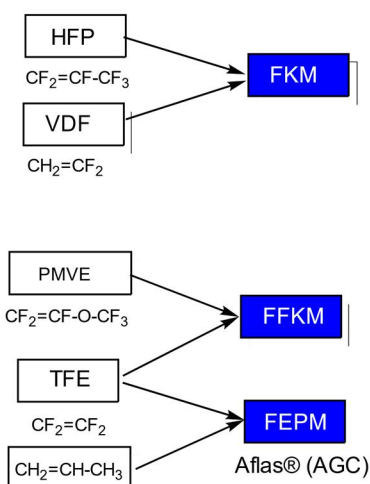


Рисунок 12. Типы основных фторэластомеров.

Следует отметить, что основную долю рынка занимают фторэластомеры FKM (более 90%) (рисунок 13) [10].

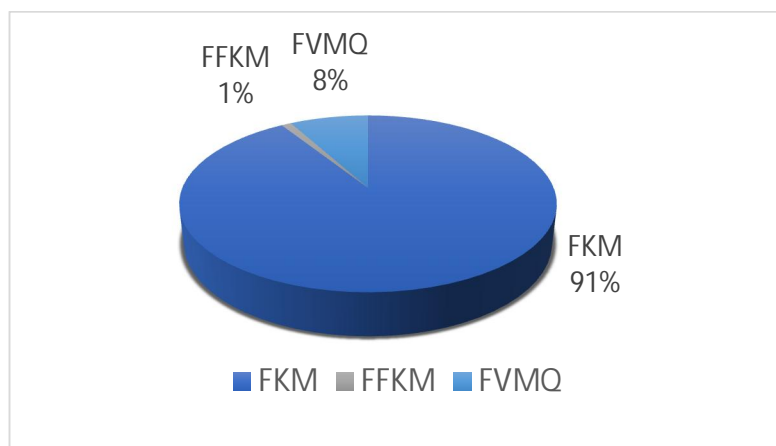
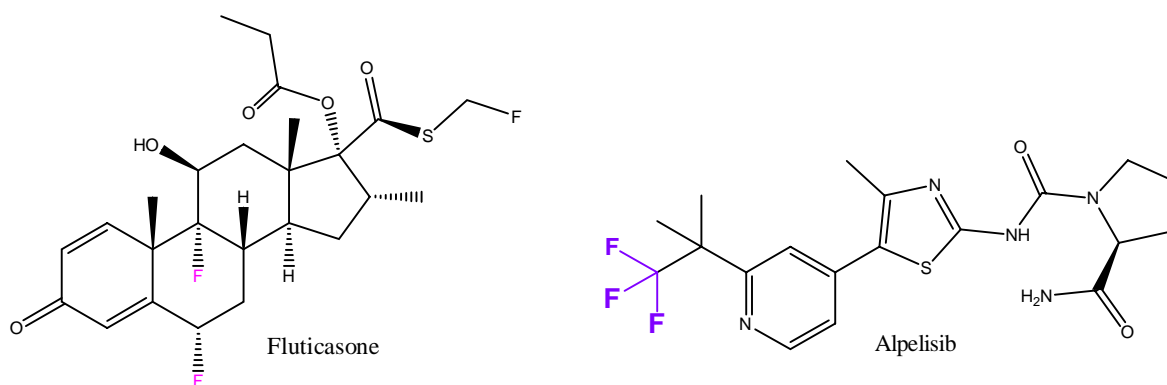


Рисунок 13. Рыночное распределение основных типов эластомеров.

7. Фторсодержащие соединения в фармакологии

По разным оценкам, не менее 20% современных медицинских препаратов содержат атомы фтора в своем составе [14], и этот рынок будет только развиваться.

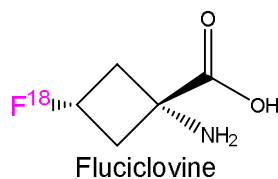
В качестве примера можно привести один из самых успешных препаратов от ринита Флутиказон (Fluticasone) и противоопухолевый препарат Алпелисиб, который был разрешен к применению всего несколько лет назад.



Есть несколько причин по которым фтор часто присутствует в составе лекарств [15], основные следующие:

- 1) Во-первых, атом фтора не очень сильно отличается по размерам от атома водорода, поэтому структура соединения изменяется не сильно.
- 2) Сильная связь C-F усиливает метаболическую стабильность фторсодержащих препаратов.
- 3) Поскольку фтор является наиболее электроотрицательным элементом, то связь C-F сильно поляризована, что влияет на гидрофильно-липофильный баланс вещества.

Кроме того, существует также рынок изотопа фтор-18, который является одним из основных радионуклидов для позитронно-эмиссионной томографии (Positron emission tomography (PET)). По прогнозам это направление будет расти со среднегодовым темпом не ниже 4,5% до 2031 г. Например, флуцикловин - радиофармацевтический препарат для диагностики опухолей.

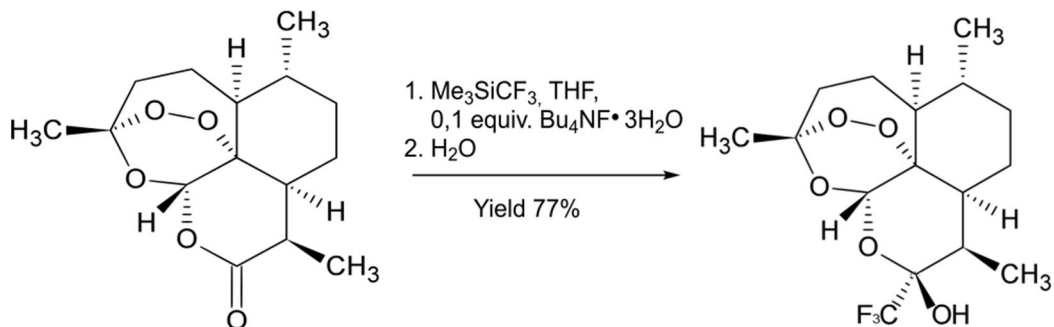


Синтезы таких соединений являются очень наукоемкими процессами и базируются на тонком органическом синтезе.

Существует несколько способов введения таких фторных фрагментов в сложные органические молекулы.

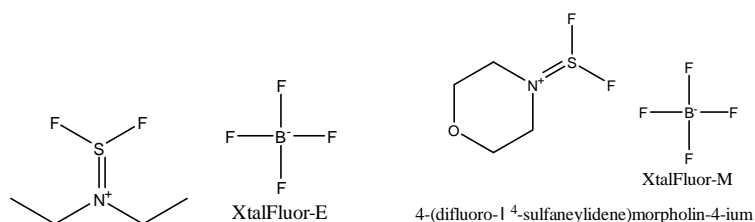
- 1) Применение трифторметилтриметил силана (TFMTMS, $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Реагент Рупперта-Пракаша) и его гомологов, которые позволяют вводить трифторметильную группу на место карбонильной группы.

Таким образом, например, было получено производное противомаларийного препарата Артемизинина (Artemisinin) с трифторметильной группой.



2) Применение различных нуклеофильных фторирующих реагентов для проведения реакций деоксофторирования. Деоксофторирование гидроксильных и карбонильных групп позволяет вводить обычно один или два атома фтора в сложные органические молекулы. Для этого применяют следующие реагенты:

- Тетрафторид серы
- DAST (Dialkylaminosulfur Trifluorides, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSF}_3$),
- Deохо-Fluor (Bis(2-methoxyethyl)aminosulfur Trifluoride, $(\text{CH}_3\text{O C}_2\text{H}_4)_2\text{NSF}_3$),
- XtalFluor-E (Диэтиламинодифторсульфиниум тетрафторборат) и XtalFluor-M (морфолинодифторсульфиниум тетрафторборат)



В представленном ряду деоксофторирующих реагентов можно наблюдать динамику развития химии таких соединений.

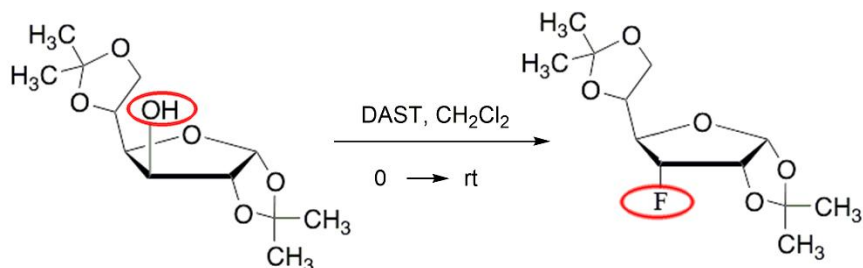
Тетрафторид серы очень неудобен в применении особенно в лабораторных исследованиях, поскольку при нормальных условиях является токсичным газом.

DAST уже является жидкостью, однако взрывоопасен при повышенных температурах.

Deохо-Fluor расширил температурный диапазон применения деоксофторирующих реагентов и снизил требования к безопасному проведению работ, в частности к хранению и транспортировке.

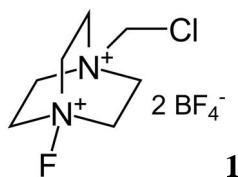
XtalFluor это уже твердые кристаллические соединения, которые можно безопасно хранить в условиях лаборатории в стеклянной посуде.

В качестве примера можно привести реакцию замещения гидроксила на атом фтора в производных D-глюкофуранозы (1,2,5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose) с использованием DAST, причем в данном случае замещение происходило с инверсией пространственного положения группы [16].

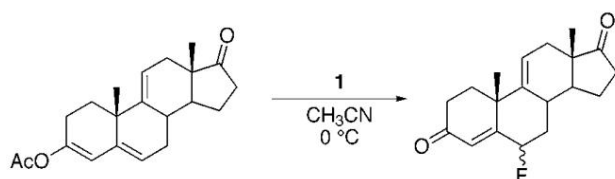


Кроме того, существуют другие типы реагентов:

SelectFluor – электрофильный реагент для введения фтора в сложные молекулы, который представляет из себя кристаллическое вещество, стабильное при температурах до 195°C [17].

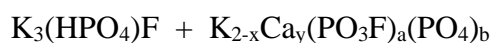


В качестве примера на слайде приведен синтез фторированного производного глюкокортикоида, который относится к стероидным гормонам, продуцируемых корой надпочечников.

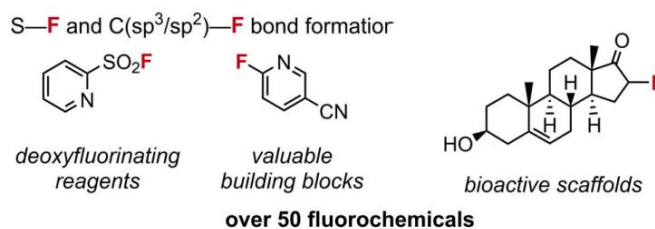


Синтез фторированного производного глюкокортикоида.

Наконец, можно отметить новый фторирующий реагент Fluoromix [18]. Предложен исследователями из университета Оксфорда. Особенностью этого реагента является то, что он получается непосредственно в шаровой мельнице из плавикового шпата кислотной квалификации и фосфатов калия.



Сообщается, что с использованием этого фторирующего реагента проведено более пятидесяти реакций в растворителе с получением фторсодержащих соединений.



Выбор конкретного реагента зависит от поставленной задачи.

Можно предположить, что работы в этом направлении поиска новых реагентов для введения фтора в сложные органические молекулы будут продолжаться.

Выводы

Резюмируя все вышесказанное, можно сформулировать несколько основных важных направлений развития химии фторсодержащих соединений в ближайшие годы:

- Развитие технологий и создание производств получения фтористого водорода из отходов производства фосфорных удобрений,
- Развитие номенклатуры и мощностей по производству компонентов электролитов для литий-ионных батарей
- Разработка технологий производства заменителей озон-разрушающих соединений третьего поколения для отдельных направлений (например, для SF₆)
- Развитие номенклатуры и мощностей по производству плавких фторопластов и фторкаучуков
- Исследования и разработки в области новых медицинских препаратов, содержащих атомы фтора

Литература

1. U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2024, 2023, 2022, 2019 (Source: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/mineral-commodity-summaries>).
2. O. Rhode, Fluorspar Supply & Demand Overview, Report on Fluorine Forum **2020**.
3. Lingyun-Li, Fluorine Chemical Industry – New development trend in China, Report on Fluorine Forum 2023, October **2023**, France.

4. a) T. Dahlke, O. Ruffiner, R. Cant, Production of HF from H₂SiF₆, *Procedia Engineering*, **2016**, V. 138, pp 231-239, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.080> b) An update on the comparison between FSA and CaF₂ raw material. Report Buss Chemtech AG on Fluorine Forum **2020**; c) Fluorine Technologies. Diversification Opportunities, Report Buss Chemtech AG on Fluorine Forum **2022**.
5. Yang H., Li S., Yu H., Liu H., Sun K. and Chen X., Production of anhydrous hydrogen fluoride from fluorosilicic acid: a review, *Front. Chem.*, **2024**, 12:1372981; doi: 10.3389/fchem.2024.1372981;
6. S. Wietlisbach, Fluorine: Fundamental element on the path to net zero, Report on Fluorine Forum **2023**, October 2023, France.
7. Hydrofluoric Acid/ Hydrogen Fluoride price index (Source: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/hydrofluoric-acid-price-index/>)
8. International Aluminium Institute (<https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>).
9. Alain Drevet, Overview of the fluorochemicals industrial sectors, *Procedia Engineering*, V. 138, **2016**, pp. 240-247, DOI: 10.1016/j.proeng.2016.02.081.
10. a) S&P Global, Fluorocarbons, Chemical Economics Handbook (Source: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/fluorocarbons-chemical-economics-handbook.html>); b) S. Wietlisbach, Fluorochemicals Outlook, Report on Fluorine Forum **2020** (<https://imformed.com/wp-content/uploads/2020/10/WIETLISBACH-Fluorine-Forum-2020-ONLINE.pdf>)
11. Global Number of Vehicles Using HFO-1234yf Refrigerant (Source: <http://www.igsd.org/wp-content/uploads/2021/12/Global-Number-of-Vehicles-Using-HFO-1234yf.pdf>).
12. S&P Global, Fluoropolymers. Chemical Economics Handbook (Source: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/fluoropolymers-chemical-economics-handbook.html>)
13. Fluoroelastomer market analysis. ChemAnalyst. (Source: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/fluoroelastomer-market-684>).
14. Munenori Inoue, Yuji Sumii, and Norio Shibata, Contribution of Organofluorine Compounds to Pharmaceuticals, *ACS Omega* **2020**, 5 (19), 10633-10640, DOI: 10.1021/acsomega.0c00830
15. Henary, E.; Casa, S.; Dost, T.L.; Sloop, J.C.; Henary, M. The Role of Small Molecules Containing Fluorine Atoms in Medicine and Imaging Applications. *Pharmaceuticals* **2024**, 17, 281. <https://doi.org/10.3390/ph17030281>

16. Timothy J. Tewson and Michael J. Welch, New approaches to the synthesis of 3-deoxy-3-fluoro-D-glucose, *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, 43 (6), 1090-1092, DOI: 10.1021/jo00400a014
17. P. Nyffeler, S. Durón, M. Burkart, S. Vincent, Chi-Huey Wong, Selectfluor: Mechanistic Insight and Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, V. 44, Iss. 2, pp. 192-212, DOI: 10.1002/anie.200400648.
18. Calum Patel et al., Fluorochemicals from fluorspar via a phosphate-enabled mechanochemical process that bypasses HF, *Science*, 381, pp. 302-306 (**2023**), DOI:10.1126/science.adi1557