

СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЕ ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ФТОРАЛКИЛВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ: СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛФОСФОНАТОВ

© 2020 г. Л. А. Опарина^а, М. Я. Хилько^а, Н. А. Колыванов^а, Н. К. Гусарова^а, Н. А. Недоля^а,
В. Н. Сапрыгина^б, К. А. Апарцин^с, В. В. Киреева^с, Б. А. Трофимов^{а,*}

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ул.
Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

^б Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, 664074 Россия

^с Иркутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 25 ноября 2019 г.

После доработки 25 ноября 2019 г.

Принято к печати 28 ноября 2019 г.

Разработан эффективный метод синтеза диалкил-[2-(полифторалкокси)этил]фосфонатов свободно-радикальным гидрофосфорилированием фторалкилвиниловых эфиров диалкил-(*H*)-фосфонатами. Реакция протекает в присутствии каталитических количеств динитрила азабисизомаляной кислоты (AIBN) (150°C, 2 ч, порционное добавление AIBN) и приводит к целевым фторалкилфосфонатам с препаративным выходом до 85%.

Ключевые слова: диалкил-(*H*)-фосфонаты, фторалкилвиниловые эфиры, радикальное присоединение, атом-экономный синтез, фторалкилфосфонаты

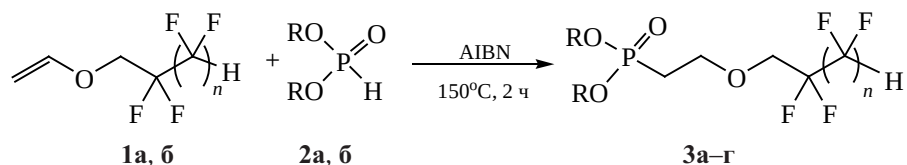
DOI: 10.31857/S0044460X20040095

Фторсодержащие фосфорорганические соединения обладают широким спектром свойств и находят применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Среди них найдены эффективные добавки в электролиты литий-ионных аккумуляторов, повышающие их пожаро- и взрывобезопасность [1–9]. Большое внимание исследователей уделяется также фторалкилфосфонатам [10, 11], среди которых уже выявлены соединения, активные по отношению к различным вирусным и ретровирусным инфекциям ДНК, таким как гепатит В и ВИЧ [12–15], злокачественным опухолям [16], а также обладающие противовоспалительным действием [17]. Поэтому возрастающий интерес к развитию химии фторалкилфосфонатов и разработке удобных подходов к их получению неслучаен.

В настоящей работе впервые реализована и изучена реакция радикального присоединения диалкил-(*H*)-фосфонатов к виниловым эфирам полифторалканолов, на основе которой синтезированы новые представители фторалкилфосфонатов.

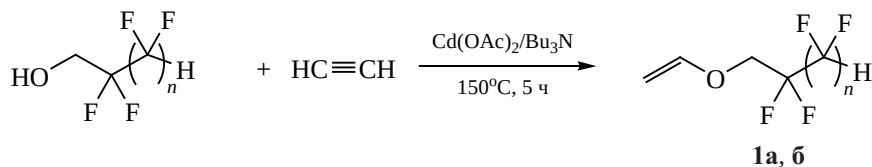
Первоначальные эксперименты показали, что виниловый эфир 2,2,3,3-тетрафторпропан-1-ола **1a** в условиях, типичных для фосфорилирования алкилвиниловых эфиров [18–21] (мольное соотношение **1a**:**2a** = 1:4, 1.5 мас% AIBN, 80°C, 8 ч), не взаимодействует с (*H*)-фосфонатом **2a**: из реакционной смеси были выделены только исходные соединения. Варьирование концентрации инициатора (до 3 мас%) и продолжительности процесса (20 ч) не привело к положительному результату. Повышение температуры реакции до 120°C при однократном введении AIBN также оказалось ма-

Схема 1.



$n = 1$, $R = \text{Me}$ (**3a**, 85%); $n = 1$, $R = \text{Et}$ (**3б**, 83%); $n = 3$, $R = \text{Me}$ (**3в**, 66%); $n = 3$, $R = \text{Et}$ (**3г**, 67%).

Схема 2.



$n = 1$ (**1a**); $n = 3$ (**1б**).

лоэфективным, вероятно, из-за быстрого термического разрушения инициатора.

В то же время проведение процесса при 150°C при порционном добавлении AIBN и винилового эфира **1a** к фосфонату **2a** позволило нам успешно реализовать изучаемую реакцию. Разработанная методика включает медленное (в течение 1.5 ч) добавление по каплям раствора 1.5 мас% AIBN (в качестве растворителя использована смесь 1 экв. эфира **1a** и 2 экв. фосфоната **2a**) к нагретому до 150°C фосфонату **2a** (2 экв.). Такой подход обеспечил большой избыток фосфорилирующего реагента **2a** по отношению к субстрату **1a**, что позволило подавить процессы теломеризации винилового эфира **1a** и получить целевой диметил-2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)этилфосфонат **3a** с выходом 85%. Реакция носит общий характер: в нее были успешно введены также виниловый эфир октафторпентанола **1б** и диэтил-(*H*)-фосфонат **2б** и синтезированы целевые полифторалкилфосфонаты **3б–г** с выходом 83, 66 и 67% соответственно (схема 1). Эти данные свидетельствуют о том, что селективность реакции снижается с ростом длины фторалкильного заместителя в эфире **1** (схема 1).

Следует отметить, что используемый в разработанной методике избыток (*H*)-фосфоната **2** возвращается практически количественно при фракционировании реакционной смеси.

Снижение температуры реакции до 120°C при прочих равных условиях приводит к заметному снижению (в ~1.5 раза) выхода целевых полифторалкилфосфонатов **3**.

Найденные экспериментальные условия: температура 150°C (способствующая разрыву P–H-связи, энергия диссоциации которой 365 кДж/моль [22]), порционное введение в реакционную смесь AIBN (позволяющее сохранить его иницирующую активность), а также порционное введение субстрата **1** и использование избытка фосфорилирующего реагента **2** снижают вероятность теломеризации винилового эфира **1** и повышают эффективность образования полифторалкилфосфонатов **3**.

Исходные фторалкилвиниловые эфиры **1a, б** были синтезированы по ранее разработанной нами методике [23] прямого винилирования полифторалканолов ацетиленом в присутствии каталитической системы $\text{Cd(OAc)}_2\text{--Bu}_3\text{N}$ (схема 2).

Перспективно использование синтезированных фторалкилфосфонатов **3a–г** в качестве добавок в электролиты для Li-ионных аккумуляторов для повышения их пожаро- и взрывобезопасности [2, 3]. Эти соединения хорошо растворяются в органических растворителях, имеют высокую диэлектрическую константу ϵ (14–19), низкую вязкость η (11–37 сП), высокую температуру кипения (>250°C) и низкую температуру стеклования

(< -40°C), т. е. не будут существенно влиять на физические характеристики растворителей, используемых в электролитах для Li-ионных аккумуляторов [24]. Предварительные испытания фторалкилфосфонатов **3а–г** компанией Самсунг (Samsung SDI Co. Ltd.) с использованием стандартных методик [2, 3] показали целесообразность дальнейшего изучения этого класса соединений для создания новых эффективных компонентов Li-ионных аккумуляторов, предотвращающих их горючесть, воспламеняемость и взрывчатость.

Таким образом, на основе реакции радикального присоединения диалкил-(*H*)-фосфонатов к доступным фторалкилвиниловым эфирам, инициированной AIBN, разработан удобный, эффективный, атом-экономный метод синтеза неизвестных ранее диалкил-[2-(полифторалкокси)этил]фосфонатов – перспективных добавок для повышения термической стабильности электролитов, прекурсоров лекарственных средств, интермедиатов и компонентов для дизайна инновационных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P получены на спектрометрах Bruker DPX 400 и Bruker AV-400 (400.13, 101.61, 376.50 и 161.98 МГц соответственно), внутренний стандарт – ГМДС (^1H , ^{13}C), CFCl_3 (^{19}F), внешний стандарт – 85%-ная H_3PO_4 (^{31}P). ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS 25 в тонком слое. Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) получены на приборе GCMS-QP5050A Shimadzu. Элементный анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112 Series. Фтор и фосфор определены методом сжигания.

Использовали фторалкилвиниловые эфиры, полученные по методике [23], и коммерческие диалкил-(*H*)-фосфонаты (Aldrich). В качестве электролита применяли 1 М. раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и метилэтилкарбоната (3:7 по объему) с добавкой 10 об% фосфоната **3**.

Общая методика синтеза диалкил-[2-(тригидрофторалкокси)этил]фосфонатов 3а–г. К 0.1 моль диалкил-(*H*)-фосфоната **2**, нагретому до 150°C, при перемешивании прибавляли по каплям в течение ~1.5 ч смесь винилового эфира **1** (0.05 моль), диалкил-(*H*)-фосфоната **2** (0.1 моль) и 0.5–0.8 г (1.5 мас%) AIBN. Реакционную смесь перемешивали еще 0.5 ч при этой же температуре,

затем охлаждали и перегонкой в вакууме получали целевые фосфонаты **3**.

Диметил-[2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-этил]фосфонат (3а). Выход 11.38 г (85%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 113–115°C (2 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.4336, n_D^{20} 1.3940, ϵ 19.6±0.1, η 1.69×10⁻³ Па·с. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3005 сл (CH–F), 2960 с, 2929 ср, 2893 ср, 2856 ср (CH₂, CH₃), 1463 ср, 1453 пл, 1414 сл, 1403 сл, 1381 сл, 1382 сл [δ (CH₃, CH₂)], 1254 с, 1237 с [P=O, δ (CF₂)], 1205 с, 1189 с (P–O–C), 1137 пл, 1116 с, 1104 с, 1059 с, 1033 с (C–O–C), 1001 пл [δ (C–O, P–O)], 938 ср, 833 ср, 800 пл [δ (CH₂), C–C], 742 сл, 684 сл (P–O), 592 сл, 557 пл, 541 сл, 469 сл [δ (P–O–C, O–P=O)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.08 д. т (2H, PCH₂, $^2J_{\text{HP}} = 18.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.70 д (6H, OCH₃, $^3J_{\text{HP}} = 11.0$ Гц), 3.82 м (4H, OCH₂), 5.93 т. т (1H, CF₂H, $^2J_{\text{HF}} = 53.0$, $^3J_{\text{HF}} = 5.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 25.7 д (PCH₂, $^1J_{\text{CP}} = 141.5$ Гц), 52.2 д (OCH₃, $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Гц), 66.2 (CH₂O), 67.7 т (CH₂CF₂, $^2J_{\text{CF}} = 32.1$ Гц), 109.0 т. т (HCF₂, $^1J_{\text{CF}} = 249.1$, $^2J_{\text{CF}} = 34.3$ Гц), 114.8 т. т (CF₂, $^1J_{\text{CF}} = 249.9$, $^2J_{\text{CF}} = 26.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: -140.24 д (HCF₂, $^2J_{\text{HF}} = 53.0$ Гц), -125.55 (CF₂). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 31.11 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 153 (75) [$M - \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$]⁺, 137 (17) [153 – Me], 110 (80) [(MeO)₂P(O)H], 109 (100) [(MeO)₂P(O)]⁺, 79 (56) [110 – MeO]⁺. Найдено, %: C 31.44; H 4.99; F 28.31; P 10.92. C₇H₁₃F₄O₄P (M 268.143). Вычислено, %: C 31.35; H 4.89; F 28.46; P 11.56.

Диэтил-[2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)этил]фосфонат (3б). Выход 12.35 г (83%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 119–121°C (2 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.2583, n_D^{20} 1.3970, ϵ 16.0±0.1, η 1.17×10⁻³ Па·с. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2986 с, 2934 с, 2912 с (CH₂, CH₃), 1482 ср, 1460 ср, 1446 ср, 1394 ср, 1371 ср [δ (CH₃, CH₂, C–F)], 1270 пл, 1251 с, 1236 с (P=O), 1206 с, 1164 с (C–F, P–O–C), 1133 пл, 1116 с, 1103 с, 1058 с, 1028 с (C–O, C–F), 994 с, 963 с, 832 с, 793 ср [δ (CH₂), C–C], 742 ср, 684 ср (P–C), 592 сл, 557 пл, 541 ср, 485 сл [δ (P–O–C, O–P=O)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.91 т (6H, CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.70 д. т (2H, PCH₂, $^2J_{\text{HP}} = 16.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.40 д. т (4H, OCH₂CH₃, $^3J_{\text{HP}} = 11.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.68 м (4H, OCH₂), 5.56 т. т (1H, CF₂H, $^2J_{\text{HF}} = 53.2$, $^3J_{\text{HF}} = 4.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.1 д (CH₃, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Гц), 26.7 д (PCH₂,

$^1J_{\text{CP}} = 141.0$ Гц), 61.5 д (CH_2Me , $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Гц), 66.5 (CH_2O), 67.7 т (CH_2CF_2 , $^2J_{\text{CF}} = 30.1$ Гц), 109.0 т. т (HCF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 249.2$, $^2J_{\text{CF}} = 33.9$ Гц), 114.8 т. т (CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 249.9$, $^2J_{\text{CF}} = 27.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: -140.2 д (HCF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 53.2$ Гц), -125.43 (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 28.54$ м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 251 (11) $[M - \text{EtO}]^+$, 181 (89) $[M - \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]^+$, 138 (52) $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$, 137 (27) $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})]^+$, 109 (100) $[138 - \text{Et}]^+$, 93 (26) $[138 - \text{EtO}]^+$. Найдено, %: С 36.02; Н 5.78; F 24.86; Р 9.98. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{F}_4\text{O}_4\text{P}$ (M 296.196). Вычислено, %: С 36.49; Н 5.79; F 25.66; Р 10.46.

Диметил-[2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)этил]фосфонат (Зв). Выход 12.15 г (66%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. $130\text{--}132^\circ\text{C}$ (2 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.4879, n_D^{20} 1.3798, ε 16.2 ± 0.1 , η 3.72×10^{-3} Па·с. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3011 сл (CH-F), 2961 с, 2931 ср, 2896 ср, 2857 ср (CH_2 , CH_3), 1464 ср, 1452 пл, 1402 ср, 1381 ср $[\delta(\text{CH}_3$, $\text{CH}_2)]$, 1253 с, 1237 пл $[\text{P=O}$, $\delta(\text{CF}_2)]$, 1171 с, 1128 с, 1062 с, 1035 с (C-O-C), 994 пл $[\delta(\text{C-O}$, $\text{P-O})]$, 929 пл, 901 с, 841 пл, 809 с $[\delta(\text{CH}_2)$, $\text{C-C}]$, 766 ср, 708 ср (P-O), 608 сл, 544 ср, 470 сл $[\delta(\text{P-O-C}$, $\text{O-P=O})]$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.12 д. т (2Н, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 18.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 3.72 д (6Н, OCH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 11.0$ Гц), 3.83 д. т (2Н, OCH_2 , $^3J_{\text{HP}} = 14.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 3.92 т (2Н, OCH_2CF_2 , $^3J_{\text{HF}} = 13.9$ Гц), 6.05 т. т (1Н, CF_2H , $^2J_{\text{HF}} = 52.0$, $^3J_{\text{HF}} = 5.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 25.4 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 141.2$ Гц), 51.8 д (OCH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 6.2$ Гц), 66.4 (CH_2O), 67.4 т (CH_2CF_2 , $^2J_{\text{CF}} = 25.4$ Гц), 107.2 т. т (HCF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 254.0$, $^2J_{\text{CF}} = 30.2$ Гц), 109.7–113.4 м (CF_2CF_2), 115.2 т. т (CF_2CH_2 , $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} = 30.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: -137.37 д (HCF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 52.0$ Гц), -130.36 (CF_2), -125.69 (CF_2), -119.86 (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 30.98$ м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 153 (100) $[M - \text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}]^+$, 137 (34) $[153 - \text{Me}]$, 110 (89) $[(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$, 109 (96) $[(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})]^+$, 79 (56) $[110 - \text{MeO}]^+$. Найдено, %: С 28.83; Н 3.73; F 41.87; Р 8.36. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_8\text{O}_4\text{P}$ (M 368.158). Вычислено, %: С 29.36; Н 3.56; F 41.28; Р 8.41.

Диэтил-[2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)этил]фосфонат (Зг). Выход 13.27 г (67%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. $133\text{--}135^\circ\text{C}$ (2 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.3690, n_D^{20} 1.3840, ε 14.2 ± 0.1 ,

η 2.37×10^{-3} Па·с. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3011 сл (CH-F), 2961 с, 2931 ср, 2896 ср, 2857 ср (CH_2 , CH_3), 1464 ср, 1452 пл, 1402 ср, 1381 ср $[\delta(\text{CH}_3$, $\text{CH}_2)]$, 1253 с, 1237 пл $[\text{P=O}$, $\delta(\text{CF}_2)]$, 1171 с, 1128 с, 1062 с, 1035 с (C-O-C), 994 пл $[\delta(\text{C-O}$, $\text{P-O})]$, 929 пл, 901 с, 841 пл, 809 с $[\delta(\text{CH}_2)$, $\text{C-C}]$, 766 ср, 708 ср (P-O), 608 сл, 544 ср, 470 сл $[\delta(\text{P-O-C}$, $\text{O-P=O})]$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.32 т (6Н, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.12 д. т (2Н, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 18.7$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц), 3.84 д. т (2Н, OCH_2 , $^3J_{\text{HP}} = 12.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц), 3.93 т (2Н, OCH_2CF_2 , $^3J_{\text{HF}} = 14.0$ Гц), 4.09 м (4Н, OCH_2CH_3), 6.05 т. т (1Н, CF_2H , $^2J_{\text{HF}} = 52.0$, $^3J_{\text{HF}} = 5.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.1 д (Me , $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 26.8 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 140.8$ Гц), 61.6 д (OCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Гц), 66.9 (CH_2O), 67.4 т (CH_2CF_2 , $^2J_{\text{CF}} = 25.8$ Гц), 107.5 т. т (HCF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 254.0$, $^2J_{\text{CF}} = 30.2$ Гц), 108.1–115.1 м (CF_2CF_2), 115.2 т. т (CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 256.9$, $^2J_{\text{CF}} = 30.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: -137.41 д (HCF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 52.0$ Гц), -130.40 (CF_2), -125.78 (CF_2), -119.91 (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 28.13$ м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 (13) $[M - \text{EtO}]^+$, 181 (100) $[M - \text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}]^+$, 138 (57) $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$, 137 (38) $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})]^+$, 109 (87) $[138 - \text{Et}]^+$, 93 (13), 91 (37), 83 (18), 82 (30), 81 (46), 65 (28), 51 (19), 45 (18) $[\text{EtO}]$. Найдено, %: С 33.02; Н 4.41; F 37.94; Р 7.38. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{F}_8\text{O}_4\text{P}$ (M 396.211). Вычислено, %: С 33.35; Н 4.32; F 38.36; Р 7.82.

Определение времени самозатухания. Раствор электролита (0.25 мл) помещали в стандартную ячейку батарейки 2032 и поджигали. Время горения без источника пламени фиксировали секундомером. Точные количества образцов электролита определены путем взвешивания, средние значения времени самозатухания (с/г) получены по результатам трех измерений и пересчитаны на 1 г электролита.

Добавка	За	Зб	Зв	Зг	Без добавки
Время самозатухания, с/г	106	108	107	108	125

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания (№ АААА-А16-116112510005-7) с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S.S. // J. Power Sources. 2006. Vol. 162. N 2. P. 1379. doi 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074
2. Yoon J.-G., Doo S.-G., Hwang S.-S., Park K.-S., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Pat. 20070048622 (2007). USA // C. A. 2007. Vol. 146. P. 277725
3. Han S.-I., Shin W.-C., Yu J.-Y., Bae T.-H., Lee M.-H., Chernyshov D., Tereshchenko A., Shatunov P., Trofimov B.A., Gusarova N.K. Pat. 2012244445 (2012). USA // C. A. 2012. Vol. 157. P. 525496
4. Chernyshov D.V., Krachkovskiy S.A., Kapylov A.V., Bolshakov I.A., Shin W.C., Ue M. // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161. N 4. P. A633. doi 10.1149/2.100404jes
5. Haregewoin A.M., Wotango A.S., Hwang B.-J. // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9. N 6. P. 1955. doi 10.1039/c6ee00123h
6. Aspern N., Röser S., Rad B.R., Murmann P., Streipert B., Mönnighoff X., Tillmann S.D., Shevchuk M., Stubbmann-Kazakova O., Röschenhaler G.-V., Nowak S., Winter M., Cekic-Laskovic I. // J. Fluor. Chem. 2017. Vol. 198. P. 24. doi 10.1016/j.jfluchem.2017.02.005
7. Su C.-C., He M., Peebles C., Zeng L., Tornheim A., Liao C., Zhang L., Wang J., Wang Y., Zhang Z. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9. P. 30686. doi 10.1021/acsami.7b0895
8. Zhang H., Eshetu G.G., Judez X., Li C., Rodriguez-Martínez L.M., Armand M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. N 46. P. 15002. doi 10.1002/anie.201712702
9. Liu K., Liu Y., Lin D., Pei A., Cui Y. // Sci. Adv. 2018. Vol. 4. N 6. P. eaas9820. doi 10.1126/sciadv.aas9820
10. Romanenko V.D., Kukhar V.P. // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. N 9. P. 3868. doi 10.1021/cr051000q
11. Turcheniuk K.V., Kukhar V.P., Röschenhaler G.-V., Aceña J.L., Soloshonok V.A., Sorochinsky A.E. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. N 19. P. 6693. doi 10.1039/C3RA22891F
12. Liao S., Fan S.-Y., Liu Q., Li C.-K., Chen J., Li J.-L., Zhang Z.-W., Zhang Z.-Q., Zhong B.-H., Xie J.-W. // Arch. Pharm. Res. 2014. Vol. 37. N 11. P. 1416. doi 10.1007/s12272-013-0300-6
13. Mandadapu S.R., Gunnam M.R., Kankanamalage A.C.G., Uy R.A.Z., Alliston K.R., Lushington G.H., Kim Y., Chang K.-O., Groutas W.C. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. Vol. 23. N 21. P. 5941. doi 10.1016/j.bmcl.2013.08.073
14. Zhang P., Guo J., Meng F., Sun L., Zhong B., Zhao Y. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2012. Vol. 61. P. 70. doi 10.1016/j.jpba.2011.11.031
15. Wang J.-Q., Fei X., Gardner T.A., Hutchins G.D., Zheng Q.-H. // Bioorg. Med. Chem. 2005. Vol. 13. N 2. P. 549. doi 10.1016/j.bmc.2004.10.007
16. Odinets I.L., Artyushin O.I., Goryunov E.I., Lyssenko K.A., Rybalkina E.Yu., Kosilkin I.V., Timofeeva T.V., Antipin M.Yu. // Heteroatom Chem. 2005. Vol. 16. N 6. P. 497. doi 10.1002/hc.20147
17. Kim C.U., Luh B.Y., Misco P.F., Bronson J.J., Hitchcock M.J.M., Ghazzouli I., Martin J.C. // J. Med. Chem. 1990. Vol. 33. N 4. P. 1207. doi 10.1021/jm00166a019
18. Пудовик А.Н., Коновалова И.В., Гурылева А.А. // ЖОХ. 1963. Т. 33. Вып. 9. С. 2924.
19. Nishiwaki T. // Tetrahedron. 1965. Vol. 21. N 11. P. 3043. doi 10.1016/S0040-4020(01)96923-6
20. Nishiwaki T. // Tetrahedron. 1966. Vol. 22. N 2. P. 711. doi 10.1016/0040-4020(66)80042-X
21. Трофимов Б.А., Атавин А.С., Гаврилова Г.М., Калабин Г.А. // ЖОХ. 1968. Т. 38. Вып. 10. С. 2344.
22. Jessop C.M., Parsons A.F., Routledge A., Irvine D.J. // Eur. J. Org. Chem. 2006. Vol. 2006. N 6. P. 1547. doi 10.1002/ejoc.200500907
23. Трофимов Б.А., Хилько М.Я., Недоля Н.А., Деманов Ю.К., Вялых Е.П. // ЖОХ. 1982. Т. 18. Вып. 4. С. 744; Trofimov B.A., Khil'ko M.Ya., Nedolya N.A., Demanov Yu.K., Vyalykh E.P. // J. Org. Chem. USSR. 1982. Vol. 18. N 4. P. 647.
24. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Игнатова А.А. // Электрохим. Энергетика. 2016. Т. 16. № 4. С. 155. doi 10.18500/1608-4039-2016-4-155-195

Free Radical Hydrophosphorylation of Fluoroalkyl Vinyl Ethers: Synthesis of Fluoroalkyl Phosphonates

L. A. Oparina^a, M. Ya. Khil'ko^a, N. A. Kolyvanov^a, N. K. Gusarova^a, N. A. Nedolya^a,
V. N. Saprygina^b, K. A. Apartsyn^c, V. V. Kireeva^c, and B. A. Trofimov^{a,*}

^a A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Irkutsk, 664033 Russia

^b Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia

^c Irkutsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

Received November 25, 2019; revised November 25, 2019; accepted November 28, 2019

An effective method for the synthesis of dialkyl-[2-(polyfluoroalkoxy)ethyl]phosphonates by free radical hydrophosphorylation of fluoroalkyl vinyl ethers with dialkyl-(*H*)-phosphonates has been developed. The reaction proceeds in the presence of catalytic amounts of azobisisobutyric acid dinitrile (AIBN) (150°C, 2 h, portionwise addition of AIBN) to afford the target fluoroalkylphosphonates in up to 85% isolated yield.

Keywords: dialkyl-(*H*)-phosphonates, fluoroalkyl vinyl ethers, radical addition, atom-economic synthesis, fluoroalkylphosphonates