

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИФТОРАЛКИЛФОСФИТОВ

© 2020 г. Н. К. Гусарова^а, С. Ф. Малышева^а, Н. А. Белогорлова^а, С. И. Верхотурова^а,
Л. А. Опарина^а, С. Н. Арбузова^а, Н. А. Чернышева^а, А. М. Налибаева^б,
Г. К. Бишимбаева^б, С. В. Ясько^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 Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д. В. Сокольского, Алматы, 050000 Казахстан

^с Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск, 664074 Россия

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

Поступило в Редакцию 28 ноября 2019 г.

После доработки 28 ноября 2019 г.

Принято к печати 5 декабря 2019 г.

Разработаны два метода синтеза новых представителей несимметричных фосфитов с полифторалкильными заместителями исходя из органилдихлорфосфитов. Из полифторалкилдихлорфосфитов и аллилового спирта при -10 – 22°C (2 ч) в присутствии триэтиламина получены диаллилполифторалкилфосфиты с выходом 75–77%. В подобных условиях (-30 – 22°C , 2–4 ч, Et_3N) алкил(арил)дихлорфосфиты реагируют с полифторалканами, образуя алкил(арил)бис(полифторалкил)фосфиты (выход 56–67%). Арилбис(полифторалкил)фосфиты в отличие от диаллилполифторалкил- и алкилбис(полифторалкил)фосфитов в условиях хранения (комнатная температура, инертная атмосфера) симметризируются, образуя соответствующие триарил- и трис(полифторалкил)фосфиты.

Ключевые слова: дихлорфосфиты, аллиловый спирт, полифторалканола, диаллилполифторалкилфосфиты, алкилбис(полифторалкил)фосфиты, арилбис(полифторалкил)фосфиты

DOI: 10.31857/S0044460X20050133

В последние годы особое внимание исследователей уделяется фторзамещенным органическим фосфитам, которые используются в качестве добавок в электролиты литий-ионных аккумуляторов для повышения их пожаро- и взрывобезопасности [1–7], а также в качестве прекурсоров лекарственных средств [8–11], лигандов для металлокомплексов специального назначения [12–18], реакционноспособных строительных блоков для органического синтеза [10, 11, 19–25]. Традиционные методы синтеза фторзамещенных фосфитов основаны на использовании трихлорида фосфора или диорганилхлорфосфитов в качестве фосфорилирующих реагентов алканолов [10–12, 20, 22, 26]. Гораздо меньше изучены в этих реакциях органилдихлорфосфиты [27–30]. Неизвестны также

полифторалкилфосфиты с аллильными заместителями, введение которых позволяет использовать эти соединения в синтезе перспективных негорючих полимерных материалов [7].

Нами разработан удобный метод синтеза новых представителей несимметричных функционализированных полифторалкилфосфитов на основе реакций полифторалкилдихлорфосфитов с аллиловым спиртом и органилдихлорфосфитов с полифторалканами.

Эксперименты показали, что полифторалкилдихлорфосфиты **1a–в** взаимодействуют с аллиловым спиртом в мягких условиях (-10 – 22°C , 2 ч, CH_2Cl_2 или Et_2O) в присутствии триэтиламина, образуя диаллилполифторалкилфосфиты **2a–в** с препаративным выходом 75–77% (схема 1).

Схема 1.

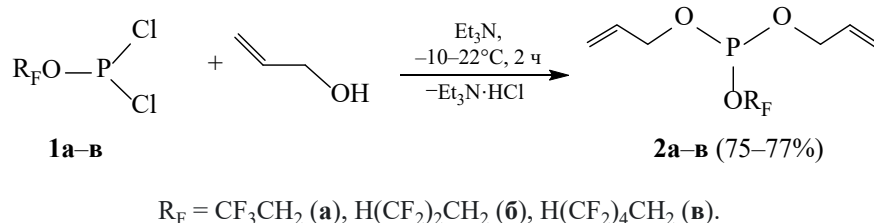


Схема 2.

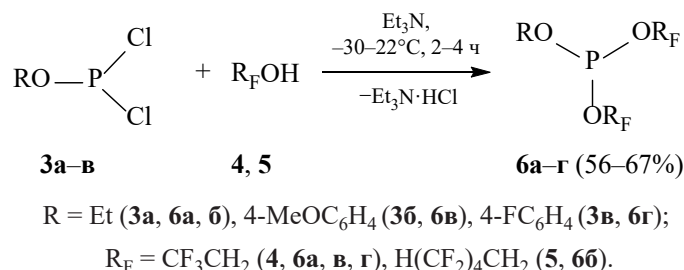
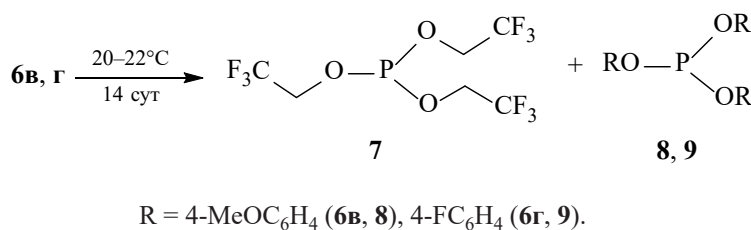


Схема 3.



Реакция протекает хемоселективно, возможная прототропная изомеризация аллилового фрагмента в проп-1-енильный в указанных условиях не наблюдалась (данные ЯМР ^{31}P). Соединения **2a–в** устойчивы при хранении в инертной атмосфере и не претерпевают симметризацию с образованием триаллил- и трис(полифторалкил)фосфитов.

Разработанный метод позволяет синтезировать новые представители несимметричных полифторалкилфосфитов из органилдихлорфосфитов **3a–в** и фторалканолов **4**, **5**. В аналогичных условиях (Et_3N , органический растворитель, при $-10-22^\circ\text{C}$ для этилдихлорфосфита **3a** и $-30-22^\circ\text{C}$ для арилфосфитов **3б**, **в**) реакция протекает за 2–4 ч и приводит к органилбис(полифторалкил)фосфитам **6a–г** с препаративным выходом 56–67% (схема 2).

Алкилфосфиты **6a**, **б**, синтезированные на основе дихлорэтилфосфита **3a**, сравнительно стабильны при хранении в стандартных условиях (комнатная температура, аргон, 14 сут), в то время

как 4-метоксифенил- и 4-фторфенилфосфиты **6с**, **г** в тех же условиях претерпевают превращения с образованием симметричных трис(трифторэтил)фосфита **7** и триарилфосфитов **8**, **9** (схема 3). Уже через две недели соотношение соединений **6в–7–8** было 24:1:0.5, соотношение соединений **6г–7–9** составляло 24:2:1 (данные ЯМР ^1H , ^{31}P).

Полученные удобным эффективным методом новые представители несимметричных функционализированных триорганилфосфитов с полифторалкильными заместителями могут быть востребованы в качестве компонентов для литий-ионных батарей, прекурсоров лекарственных средств, лигандов для получения металлокомплексов.

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) для растворов в CDCl_3 , 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.

Исходные полифторалкилдихлорфосфиты **1а–в** получены из PCl_3 и полифторалканолов в присутствии триэтиламина (1 моль%) [31]. Исходный этилдихлорфосфит **3а** синтезирован по методике [32]. Арилдихлорфосфиты **3б, в** получены по усовершенствованной методике [33] из PCl_3 и 4-замещенных фенолов (1.5:1). Все эксперименты проводили в сухой инертной атмосфере (аргон).

Общая методика синтеза диаллилполифторалкилфосфитов 2а–в. К раствору 89.5 ммоль (6.45 г) аллилового спирта и 93.9 ммоль (9.5 г) триэтиламина в 60 мл безводного дихлорметана добавляли по каплям при перемешивании раствор 40.3 ммоль полифторалкилдихлорфосфита **1** в 20 мл дихлорметана в течение 1 ч при -10 – 7°C . Наблюдалось образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре, добавляли 100 мл гексана и оставляли на ночь. Осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывали, промывали гексаном (5×30 мл). Промывные растворы и фильтрат объединяли, растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Фосфит **2б** синтезировали в диэтиловом эфире (120 мл).

Диаллил-(2,2,2-трифторэтил)фосфит (2а). Выход 7.4 г (75%), прозрачная жидкость, т. кип. 38 – 39°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1649, n_D^{20} 1.4013, η 1.37 сП. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3089 ср, 3020 сл, 2986 ср, 2940 ср, 2879 ср, 1649 ср, 1456 ср, 1424 ср, 1410 ср, 1339 сл, 1283 с, 1168 с, 1089 с, 1068 с, 1023 с, 988 с, 963 с, 924 с, 846 ср, 794 с, 656 сл, 558 сл, 512 сл. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.12 д. к (2H, CF_3CH_2 , $^3J_{\text{HF}} = 7.1$, $^3J_{\text{HF}} = 8.4$ Гц), 4.36 д. д (4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HF}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Гц), 5.19 д (2H, $=\text{CH}_2$, $\text{H}_{\text{цис}}$, $^3J_{\text{цис}} = 10.4$ Гц), 5.30 д (2H, $=\text{CH}_2$, $\text{H}_{\text{транс}}$, $^3J_{\text{транс}} = 18.2$ Гц), 5.90 д. д. т (2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{транс}} = 18.2$, $^3J_{\text{цис}} = 10.4$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 59.0 к. д (CF_3CH_2 , $^2J_{\text{CF}} = 36.2$, $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Гц), 63.6 д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{CP}} = 12.1$ Гц), 116.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 123.4 к. д (CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 278.0$, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 133.8 д ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F : δ_{F} -75.3 м. д. Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 139.7 м. д. Найдено, %: С 39.12; Н 4.78; F 23.48; P 12.48. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 39.36; Н 4.95; F 23.34; P 12.69.

Диаллил-(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфит (2б). Выход 8.6 г (77%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 59 – 60°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.2067, n_D^{20} 1.4076, η 1.80 сП. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3089 ср, 3020 ср, 2988 с, 2946 с, 2880 с, 1650 ср, 1458 с, 1425 с, 1416 ср, 1380 ср, 1359 ср, 1282 с, 1265 с, 1230 с, 1210 с, 1130 с, 1105 с, 1051 с, 1022 с, 989 с, 932 с, 835 с, 793 с, 680 ср, 673 сл, 645 сл, 583 сл, 549 ср, 385 сл. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.96 т. д. т (2H, CH_2CF_2 , $^3J_{\text{HF}} = 12.7$, $^3J_{\text{HP}} = 6.2$, $^4J_{\text{HF}} = 1.6$ Гц), 4.17 д. д. т (4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HP}} = 8.4$, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 5.03 д. м (2H, $=\text{CH}_2$, $\text{H}_{\text{цис}}$, $^3J_{\text{цис}} = 10.5$ Гц), 5.20 д. д. т (2H, $=\text{CH}_2$, $\text{H}_{\text{транс}}$, $^3J_{\text{транс}} = 17.1$, $^2J_{\text{HH}} = 1.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 5.52 т. т. д (1H, CF_2H , $^2J_{\text{HF}} = 53.1$, $^3J_{\text{HF}} = 4.9$, $^5J_{\text{HP}} = 1.5$ Гц), 5.75 д. д. т (2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{транс}} = 17.1$, $^3J_{\text{цис}} = 10.5$, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 58.8 т. д (CH_2CF_2 , $^2J_{\text{CF}} = 29.5$, $^2J_{\text{CP}} = 7.9$ Гц), 63.6 д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{CP}} = 12.1$ Гц), 109.5 т. т (CF_2H , $^1J_{\text{CF}} = 249.3$, $^2J_{\text{CF}} = 34.4$ Гц), 115.2 т. т. д (CH_2CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 249.7$, $^2J_{\text{CF}} = 26.7$, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц), 117.4 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 134.5 д ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{CP}} = 5.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -139.2 д. т (CF_2H , $^2J_{\text{HF}} = 53.1$, $^3J_{\text{FF}} = 4.6$ Гц), -125.7 м (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 139.5 м. д. Найдено, %: С 39.12; Н 4.85; F 27.65; P 11.38. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_4\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 39.14; Н 4.74; F 27.52; P 11.22.

Диаллил-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)фосфит (2в). Выход 11.4 г (75%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 70 – 72°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.3534, n_D^{20} 1.3882, η 3.63 сП. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090 ср, 3021 ср, 2988 ср, 2954 ср, 2889 ср, 1650 ср, 1459 ср, 1426 ср, 1411 ср, 1360 ср, 1287 с, 1263 с, 1173 с, 1132 с, 1023 с, 988 с, 928 с, 904 с, 806 с, 689 сл, 673 сл, 628 ср, 609 ср, 546 ср, 506 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.24 т. д. т (2H, CH_2CF_2 , $^3J_{\text{HF}} = 14.0$, $^3J_{\text{HP}} = 6.5$, $^4J_{\text{HF}} = 1.4$ Гц), 4.36 д. д. д. д (4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HP}} = 8.4$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Гц), 5.19 д. д. д. д (2H, $=\text{CH}_2$, $\text{H}_{\text{цис}}$, $^3J_{\text{цис}} = 10.4$, $^2J_{\text{HH}} = 1.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Гц), 5.28 д. д. т (2H, $=\text{CH}_2$, $\text{H}_{\text{транс}}$, $^3J_{\text{транс}} = 17.1$, $^2J_{\text{HH}} = 1.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 5.91 д. д. т (2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{транс}} = 17.1$, $^3J_{\text{цис}} = 10.4$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Гц), 6.03 т. т (1H, CF_2H , $^2J_{\text{HF}} = 51.9$, $^3J_{\text{HF}} = 5.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 58.4 т. д (CH_2CF_2 , $^2J_{\text{CF}} = 26.3$, $^2J_{\text{CP}} = 8.2$ Гц), 63.9 д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{CP}} = 12.1$ Гц), 107.7 т. т (CF_2H , $^1J_{\text{CF}} = 254.0$, $^2J_{\text{CF}} = 31.0$ Гц), 110.1 т. к ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $^1J_{\text{CF}} = 250.0$, $^2J_{\text{CF}} = 29.0$ Гц), 110.9 т. к ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $^1J_{\text{CF}} = 264.7$, $^2J_{\text{CF}} = 30.6$ Гц), 115.1 т. т. д (CF_2CH_2 , $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} =$

31.0, $^3J_{\text{CP}} = 3.5$ Гц), 117.0 (CH₂=), 134.1 д (CH=, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -137.2 д (CF₂H, $^2J_{\text{HF}} = 51.9$ Гц), -130.2 м (CF₂CF₂H), -125.3 м (CF₂CF₂CF₂H), -120.4 м (CF₂CH₂). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 140.8 м. д. Найдено, %: С 35.10; Н 3.47; F 40.18; P 8.10. C₁₁H₁₃F₈O₃P. Вычислено, %: С 35.12; Н 3.48; F 40.40; P 8.23.

Общая методика синтеза органилбис(полифторалкил)фосфитов 6а–г. К раствору 64.7 ммоль органилдихлорфосфита **3** в 150 мл органического растворителя [диэтиловый эфир (**3а**), дихлорметан (60 мл) (**3б**), гексан (**3в**, **г**)] добавляли по каплям при перемешивании раствор 155 ммоль полифторалканол **4**, **5** и 155 ммоль (15.7 г) триэтиламина в 30 мл соответствующего растворителя в течение 1–2 ч при пониженной температуре [-10–8°C (**3а**, **б**), -30–25°C (**3в**, **г**), сухой лед–ацетон]. Наблюдалось образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали 1–2 ч при комнатной температуре, пропускали аргон для удаления HCl и при получении соединений **6а**, **б** оставляли на ночь. Осадок (гидрохлорид триэтиламина) отфильтровывали, промывали (3×30 мл) диэтиловым эфиром (**3а**) или гексаном (**3б–г**). Промывные растворы и фильтрат объединяли, растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Для предотвращения симметризации арилбис(полифторалкил)фосфитов **6в**, **г** перегонную колбу помещали в нагретую глицериновую баню (100–120°C) и проводили перегонку с высокой скоростью.

Бис(2,2,2-трифторэтил)этилфосфит (6а). Выход 9.9 г (56%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 23°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.3743, n_D^{20} 1.3022, η 1.92 сП. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2980 ср, 2950 ср, 2921 ср, 2880 сл, 2854 сл, 1806 сл, 1483 ср, 1458 ср, 1424 с, 1400 ср, 1375 ср, 1273 с, 1174 с, 1083 с, 1041 с, 965 с, 894 с, 842 с, 769 ср, 661 с, 559 ср, 510 ср, 483 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.28 т (3H, CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 3.95 д. к (2H, CH₃CH₂, $^3J_{\text{HP}} = 8.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 4.13 к (4H, CF₃CH₂, $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HP}} = 8.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.4 д (CH₃, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Гц), 59.5 к. д (CF₃CH₂, $^2J_{\text{CF}} = 36.9$, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Гц), 59.9 д (CH₃CH₂, $^2J_{\text{CP}} = 12.5$ Гц), 123.4 к. д (CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 277.9$, $^3J_{\text{CP}} = 5.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -75.5 т. д (CF₃, $^3J_{\text{FH}} = 8.4$, $^4J_{\text{FP}} = 4.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 139.5 м. д. Найдено, %: С 26.08; Н 3.51; F 41.33;

P 11.50. C₆H₉F₆O₃P. Вычислено, %: С 26.29; Н 3.31; F 41.59; P 11.30.

Бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)этилфосфит (6б). Выход 22.6 г (65%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 105°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.3466, n_D^{20} 1.5876, η 9.49 сП. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2989 ср, 2950 ср, 2897 ср, 1481 сл, 1457 ср, 1402 ср, 1395 ср, 1361 ср, 1331 ср, 1291 с, 1172 с, 1133 с, 1058 с, 1030 с, 991 с, 958 с, 940 с, 904 с, 873 ср, 806 с, 717 ср, 690 ср, 674 сл, 629 ср, 609 ср, 546 ср, 523 ср, 453 сл, 446 сл. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.30 т (3H, CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 3.98 д. к (2H, CH₃CH₂, $^3J_{\text{HP}} = 8.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 4.27 т. д (4H, CF₂CH₂, $^3J_{\text{HF}} = 13.5$, $^3J_{\text{HP}} = 6.6$ Гц), 6.05 т. т (2H, CF₂H, $^2J_{\text{HF}} = 52.2$, $^3J_{\text{HF}} = 5.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.6 д (CH₃, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Гц), 58.9 т. д (CF₂CH₂, $^2J_{\text{CF}} = 26.4$, $^2J_{\text{CP}} = 9.2$ Гц), 60.2 д (CH₃CH₂, $^2J_{\text{CP}} = 13.2$ Гц), 107.8 т. т (CF₂H, $^1J_{\text{CF}} = 253.7$, $^2J_{\text{CF}} = 31.2$ Гц), 111.1 т. к (CF₂CF₂CF₂CF₂H, $^1J_{\text{CF}} = 265.2$, $^2J_{\text{CP}} = 31.2$ Гц), 115.0 т. т. д (OCH₂CF₂, $^1J_{\text{CF}} = 256.8$, $^2J_{\text{CF}} = 31.6$, $^3J_{\text{CP}} = 4.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -137.4 д. м (CF₂H, $^2J_{\text{HF}} = 52.0$ Гц), -130.3 м (CF₂CF₂H), -125.5 м (CF₂CF₂CF₂H), -120.7 м (CH₂CF₂). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 139.8 м. д. Найдено, %: С 26.68; Н 2.11; F 56.33; P 5.55. C₁₂H₁₁F₁₆O₃P. Вычислено, %: С 26.78; Н 2.06; F 56.48; P 5.76.

4-Метоксифенилбис(2,2,2-трифторэтил)фосфит (6в). Выход 15.3 г (67%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 99–100°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.4181, n_D^{20} 1.4314, η 5.27 сП. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3120 сл, 3048 сл, 3006 ср, 2964 с, 2915 ср, 2841 ср, 1609 сл, 1593 ср, 1506 с, 1467 с, 1456 с, 1444 с, 1413 с, 1283 с, 1250 с, 1207 с, 1167 с, 1090 с, 1058 с, 1036 с, 1009 ср, 963 с, 925 ср, 886 с, 848 с, 834 с, 797 с, 720 ср, 698 ср, 654 с, 637 сл, 567 ср, 548 с, 534 сл, 522 с, 496 сл. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.71 с (3H, CH₃), 4.30 к (4H, CH₂, $^3J_{\text{HP}} = ^3J_{\text{HF}} = 8.3$ Гц), 6.87 д (2H, C₆H₄, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Гц), 6.99 д (2H, C₆H₄, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 55.4 (CH₃), 59.5 к. д (CH₂, $^2J_{\text{CF}} = 36.9$, $^2J_{\text{CP}} = 7.6$ Гц), 114.8 (C^{3,5}, C₆H₄), 121.0 д (C^{2,6}, C₆H₄, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Гц), 123.5 к. д (CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 275.3$, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Гц), 144.4 д (C¹, C₆H₄, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Гц), 156.5 (C⁴, C₆H₄). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -75.3 т. д (CF₃, $^3J_{\text{FH}} = 8.2$, $^4J_{\text{FP}} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 132.5 м. д. Найдено, %: С 37.40; Н 2.96; F 32.10; P 8.68. C₁₁H₁₁F₆O₄P. Вычислено, %: С 37.52; Н 3.15; F 32.37; P 8.80.

Бис(2,2,2-трифторэтил)(4-фторфенил)фосфит (6г). Выход 14.6 г (66%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип. 65–68°C (2 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.4590, n_D^{20} 1.4082, η 2.89 сП. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3119 сл, 3084 сл, 3057 ср, 2968 с, 2892 ср, 1602 сл, 1505 с, 1455 с, 1413 с, 1305 сл, 1284 с, 1199 с, 1171 с, 1091 с, 1060 с, 1013 с, 964 с, 932 ср, 888 с, 848 с, 841 с, 812 с, 718 ср, 695 ср, 654 с, 633 сл, 564 ср, 548 с, 534 , 513 с, 477 ср, 449 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.30 к (4H, CH₂, $^3J_{HF} = ^3J_{HP} = 8.3$ Гц), 7.03 м (4H, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 60.2 к. д (CH₂, $^2J_{CF} = 36.8$, $^2J_{CP} = 7.7$ Гц), 116.6 д (C^{3,5}, C₆H₄, $^2J_{CF} = 23.6$ Гц), 121.6 т (C^{2,6}, C₆H₄, $^3J_{CF} \approx ^3J_{CP} = 7.5$ Гц), 123.3 к (CF₃, $^1J_{CF} = 278.3$ Гц), 147.1 (C¹, C₆H₄), 159.7 д (C⁴, C₆H₄, $^1J_{CF} = 243.4$ Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F , м. д.: -118.6 к (FC₆H₄, $^3J_{FH} \approx ^4J_{FH} = 6.1$ Гц), -75.2 т. д (CF₃, $^3J_{FH} = 8.0$, $^4J_{FP} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 133.5 м. д. Найдено, %: C 35.08; H 2.31; F 39.13; P 8.90. C₁₀H₈F₇O₃P. Вычислено, %: C 35.31; H 2.37; F 39.10; P 9.11.

Симметризация фосфитов 6в, г. В ампулу помещали 1 г фосфита **6в** или **6г**, пропускали аргон, выдерживали 14 сут, и реакционную смесь анализировали. В спектрах ЯМР ¹H, ³¹P реакционной смеси наряду с сигналами несимметричных фосфитов **6в, г** присутствуют сигналы симметричных фосфитов **7–9** (идентифицированы с использованием заведомых образцов). Соотношение соединений **6в–7–8** составило 24:1:0.5, соотношение соединений **6г:7:9** = 24:2:1 (данные ЯМР ¹H, ³¹P). Спектральные характеристики соединений **7–9** идентичны литературным данным [34, 35].

Трис(2,2,2-трифторэтил)фосфит (7). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 139.2 м. д. (δ_P 139.3 м. д. [34]).

Трис(4-метоксифенил)фосфит (8). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 127.5 м. д. (δ_P 128.9 м. д. [35]).

Трис(4-фторфенил)фосфит (9). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 127.7 м. д. (δ_P 127.5 м. д. [35]).

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения 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. 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
4. Aoki M., Hirayama D., Mimura H. Pat. 2017004603 A 20170105 (2017). JP // C. A. 2017. Vol. 166. P.147888.
5. 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
6. Zhang H., Eshetu G.G., Judez X., Li C., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. N 46. P. 15002. doi 10.1002/anie.201712702
7. Liu K., Liu Y., Lin D., Pei A., Cui Y. // Sci. Adv. 2018. Vol. 4. N 6. P. eaas9820. doi 10.1126/sciadv.aas9820
8. Lu P., Jiang S.H., Liu J.X., Yang Y.S., Ji R.Y. // Chin. Chem. Lett. 2009. Vol. 20. N 5. P. 507. doi 10.1016/j.cclet.2008.12.057
9. Крутикова В.В., Крутиков В.И., Еркин А.В. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 410; Krutikova V.V., Krutikov V.I., Erkin A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 3. P. 434. doi 10.1134/S1070363210030102
10. Fu X.Z., Ou Y., Xin J., Yang Y.S. // Chin. Chem. Lett. 2011. Vol. 22. N 12. P. 1387. doi 10.1016/j.cclet.2011.09.005
11. Skoreński M., Oleksyszyn J., Sieńczyk M. // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. N 12. P. 1566. doi 10.1016/j.tetlet.2013.01.039.
12. Gual A., Godard C., de la Fuente V., Castillyn S. In: Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis / Eds P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. P. 81. doi 10.1002/9781118299715.ch3
13. Liu R., Winston-McPherson G.N., Yang Z.-Y., Zhou X., Song W., Guzei I.A., Xu X., Tang W. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. N 22. P. 8201. doi 10.1021/ja4047069
14. Tahara A., Miyamoto Y., Aoto R., Shigeta K., Une Y., Sunada Y., Motoyama Y., Nagashima H. //

- Organometallics. 2015. Vol. 34. N 20. P. 4895. doi 10.1021/acs.organomet.5b00636
15. Lee J.P., Hankins M.J., Riner A.D., Albu T.V. // J. Coordination Chem. 2016. Vol. 69. N 1. P. 20. doi 10.1080/00958972.2015.1114613
16. Xu F., Shuler S.A., Watson D.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. N 37. P. 12081. doi 10.1002/anie.201806295
17. Schiefl J., Schulmeister J., Doppiu A., Wörner E., Rudolph M., Karch R., Hashmia A.S.K. // Adv. Synth. Catal. 2018. Vol. 360. N 13. P. 2493. doi 10.1002/adsc.201800233
18. Hussein S., Priester D., Beet P., Cottom J., Hart S.J., James T., Thatcher R.J., Whitwood A.C., Slattery J.M. // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. N 9. P. 2262. doi 10.1002/chem.201804805
19. Suzuki H., Katayama Seiji, Okada F. Pat. 05186482 A 19930727 (1993). Japan // С. А. 1994. Vol. 120. P. 9131
20. Миронов В.Ф., Коновалова И.В., Бурнаева Л.М., Офицеров Е.Н. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1013; Mironov V.F., Konovalova I.V., Burnaeva L.M., Ofitserov E.N. // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 935. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH00027
21. White M.L., Matyiaszewski K. // J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chem. 1996. Vol. 34. N 2. P. 277. doi 10.1002/(SICI)1099-0518(19960130)34:2<277::AID-POLA14>3.0.CO;2-N
22. Motoyoshiya J., Kusaura T., Kokin K., Yokoya S.-I., Takaguchi Y., Narita S., Aoyama H. // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. N 9. P. 1715. doi 10.1016/S0040-4020(01)00007-2
23. Хасиятуллина Н.Р., Миронов В.Ф., Миронова Е.В., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 408; Khasiyatullina N.R., Mironov V.F., Mironova E.V., Krivolapov D.B., Litvinov I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 3. P. 551. doi 10.1134/S1070363216030105
24. Klaehn J.R., Rollins H.W., McNally J.S., Arulsamy N., Dufek E.J. // Inorg. Chim. Acta. 2017. Vol. 466. P. 254. doi 10.1016/j.ica.2017.05.075
25. Krizkova P. M., Roller A., Hammerschmidt F. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2018. Vol. 193. N 8. P. 515. doi 10.1080/10426507.2018.1452235
26. Timperley C.M., Arbon R.E., Saunders S.A., Waters M.J. // J. Fluor. Chem. 2002. Vol. 113. N 1. P. 65. doi 10.1016/S0022-1139(01)00468-7
27. Коновалова И.В., Офицеров Е.Н. Миронов В.Ф., Пудовик А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1432; Konovalova I.V., Ofitserov E.N., Mironov V.F., Pudovik A.N. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1983. Vol. 32. N 6. P. 1300. doi 10.1007/BF00953181
28. Kokin K., Iitake K., Takaguchi Y., Aoyama H., Hyashi S., Motoyoshiya J. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1998. Vol. 133. N 1. P. 21. doi 10.1080/10426509808032451
29. Нифантьев Э.Е., Кухарева Т.С., Дьяченко В.И., Коломиец А.Ф., Бельский В.К., Васянина Л.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1817; Nifant'ev E.E., Kukhareva T.S., Dyachenko V.I., Kolomietz A.F., Bel'sky V.K., Vasyanina L.K. // Russ. Chem. Bull. 1995. Vol. 44. N 9. P. 1748. doi 10.1007/BF01151304
30. Гусарова Н.К., Верхотурова С.И., Арбузова С.Н., Казанцева Т.И., Албанов А.И., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К., Апарцин К.А., Киреева В.В., Трофимов Б.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 623; Gusarova N.K., Verkhoturova S.I., Arbuzova S.N., Kazantseva T.I., Albanov A.I., Nalibaeva A.M., Bishimbaeva G.K., Apartsin K.A., Kireeva V.V., Trofimov B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 705. doi 10.1134/S107036321804014X
31. Фокин А.В., Коломиец А.Ф., Комаров В.А., Рапкин А.И., Кролевец А.А., Пасевина К.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 159; Fokin A.V., Kolomiets A.F., Komarov V.A., Rapkin A.I., Krolevets A.A., Pasevina K.I. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Vol. 28. N 1. P. 148. doi 10.1007/BF00925413
32. Кормачев В.В., Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора. Пермь: УрО РАН, 1992. С. 73.
33. Verfürth U., Ugi I. // Chem. Ber. 1991. Vol. 124. N 7. P. 1627. doi 10.1002/cber.19911240725
34. Denney D.B., Denney D.Z., Hammond P.J., Wang Y.-P. // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. N 7. P. 1785. doi 10.1021/ja00397a033
35. Scotson J.L., Andrews B.I., Lawsa A.P., Page M.I. // Org. Biomol. Chem. 2016. Vol. 14. P. 10840. doi 10.1039/c6ob02108e

Synthesis of Asymmetric Functionalized Polyfluoroalkyl Phosphites

N. K. Gusarova^a, S. F. Malysheva^a, N. A. Belogorlova^a, S. I. Verkhoturova^a,
L. A. Oparina^a, S. N. Arbuzova^a, N. A. Chernysheva^a, A. M. Nalibayeva^b,
G. K. Bishimbayeva^b, S. V. Yas'ko^c, and B. A. Trofimov^{a,*}

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

^b Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis, and Electrochemistry, Almaty, 050000 Kazakhstan

^c Irkutsk State University of Communications, Irkutsk, 664074 Russia

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

Received November 28, 2019; revised November 28, 2019; accepted December 5, 2019

Two ways for the synthesis of new representatives of asymmetric organic phosphites with polyfluoroalkyl substituents were developed based on organic dichlorophosphites. The reaction of polyfluoroalkyl dichlorophosphites with allyl alcohol, proceeding at a temperature of -10 – 22°C (2 h) in the presence of triethylamine, gave diallyl polyfluoroalkyl phosphites in a yield of 75–77%. Under similar conditions (-30 – 22°C , 2–4 h, Et_3N), alkyl (or aryl) dichlorophosphites react with polyfluoroalkanols to form alkyl (or aryl) bis(polyfluoroalkyl) phosphites (yield 56–67%). Arylbis(polyfluoroalkyl) phosphites, unlike diallylpolyfluoroalkyl- and alkylbis(polyfluoroalkyl) phosphites, are symmetrized under storage conditions (room temperature, inert atmosphere), forming the corresponding triaryl- and tris(polyfluoroalkyl) phosphites.

Keywords: dichlorophosphites, allyl alcohol, polyfluoroalkanols, diallyl polyfluoroalkyl phosphites, alkylbis(polyfluoroalkyl) phosphites, arylbis(polyfluoroalkyl) phosphites