

*На правах рукописи*

**НАЛИБАЕВА  
АРАЙЛЫМ МУРАТОВНА**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ  
АЦИКЛИЧЕСКИХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИТОВ И ФОСФАТОВ**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН и в Институте топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского (Республика Казахстан)

Научные руководители

Доктор химических наук, профессор  
Гусарова Нина Кузьминична (ИрИХ СО  
РАН, Иркутск)

доктор технических наук, профессор  
Бишимбаева Гаухар Козыкеевна (ИТКЭ  
им. Д.В. Сокольского, республика  
Казахстан)

Официальные оппоненты:

Артемьев Александр Викторович,  
доктор химических наук, ФГБУН  
Институт неорганической химии им. А.В.  
Николаева СО РАН (г. Новосибирск),  
лаборатория металл-органических  
координационных полимеров, главный  
научный сотрудник

Орел Владимир Борисович,  
кандидат химических наук  
ФГБОУ ВО Иркутский государственный  
университет, лаборатория  
квантовохимического моделирования  
молекулярных систем, ведущий научный  
сотрудник

Ведущая организация

ФГБУН Институт химической кинетики и  
горения им. В. В. Воеводского СО РАН,  
г. Новосибирск

Защита состоится 22 июня 2021 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и на сайте <http://www.irinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail: [dissovet@irioch.irk.ru](mailto:dissovet@irioch.irk.ru).

Автореферат разослан « » мая 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Органические фосфиты и фосфаты являются промышленно доступными соединениями, широко используемыми в гидрометаллургии, в химии полимеров, в фармацевтической и текстильной промышленности, в нефтехимии, в сельском хозяйстве, а также в фосфорорганическом синтезе. В последние десятилетия особое внимание привлекают функциональные фосфиты и фосфаты, содержащие фторалкильные заместители. На основе этих соединений уже созданы эффективные антипирены, добавки к электролитам, прекурсоры лекарственных средств, лиганды для металлокомплексов специального назначения, реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза. Поэтому разработка методов синтеза новых представителей функциональных фторсодержащих фосфитов и фосфатов и исследование их свойств является актуальной задачей. Именно в этой перспективной и важной области химии элементоорганических соединений выполнена настоящая диссертационная работа.

Исследования по теме данной диссертации проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН, проект: «Развитие методологии органического и элементоорганического синтеза на базе новых атом-экономных, энергосберегающих и экологичных реакций ацетилена и его производных (продуктов газо-, нефте- и углерепереработки) с использованием суперосновных реагентов и катализаторов для дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных материалов и инновационных продуктов малотоннажной химии» (№ государственной регистрации АААА-А16-116112510005-7). Отдельные разделы работы выполнялись в рамках проекта грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05134152 «Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов».

**Цель работы:** синтез и изучение свойств новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов со смешанными радикалами.

В рамках этой цели ставились следующие задачи:

- изучить закономерности и особенности реакций полифторалкилдихлорфосфитов и –фосфатов с непредельными спиртами;
- разработать удобные подходы к синтезу 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов и определить изомерный состав этих фосфорсодержащих гетероциклических соединений;
- синтезировать новые представители органических амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями;
- на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом разработать препаративный метод синтеза полифторалкилфосфатов с реакционноспособными цианоэтильными группами;

- изучить экстракционные свойства ряда новых синтезированных фторсодержащих фосфитов и фосфатов по отношению к тяжелым металлам в условиях гидрометаллургических производств Казахстана.

#### **Научная новизна и практическая значимость работы.**

Основным итогом проведенных исследований является создание удобных подходов к синтезу не известных ранее функциональных полифторалкилфосфитов и -фосфатов – практически важных классов фтор- и фосфорсодержащих элементоорганических соединений.

Показано, что полифторалкилдихлорфосфиты в мягких температурных условиях (система  $\text{Et}_3\text{N}$ /органический растворитель) реагируют с аллиловым и пропаргиловым спиртами, образуя соответствующие диаллилполифторалкил- или дипропаргилполифторалкилфосфиты. Обнаружена легкая прототропная и фосфито-фосфонатная изомеризация дипропаргилполифторалкилфосфитов в соответствующие полифторалкил(1-пропинил)(2-пропинил)фосфонаты.

На основе реакции полифторалкилдихлорфосфатов с пропаргиловым спиртом, протекающей в системе пиридин/толуол, получены бис(2-пропинил)полифторалкилфосфаты – реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза, в частности, для синтеза бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)полифторалкилфосфатов.

Синтезированы новые функциональные представители фосфорсодержащих гетероциклических соединений - 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны (и их 2-оксиды), которые легко образуются из полифторалканолов и 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов или 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанов в системе  $\text{Et}_3\text{N}$ /гексан, а также из алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов или -фосфатов в присутствии основания. Полученные пяти- и шестичленные гетероциклы существуют преимущественно в виде двух изомеров с *цис*- и *транс*-расположением перфторалкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце.

Разработаны два подхода к синтезу полифторалкиламидо- и диамидофосфитов. Взаимодействием бис(полифторалкил)хлор- и полифторалкилдихлорфосфитов с вторичными аминами синтезированы соответствующие бис(полифторалкил)диорганиламидо- или бис(диорганиламино)полифторалкилфосфиты. Бис(полифторалкил)диорганиламидофосфиты можно также легко получать из диорганиламидодихлорфосфитов и трифтор-1-этанола в присутствии триэтиламина.

Функциональные полифторалкилфосфаты с нитрильными заместителями синтезированы на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом в системе пиридин/диэтиловый эфир.

В ходе изучения практически полезных свойств ряда полифторалкилфосфитов и -фосфатов предложены эффективные экстрагенты тяжелых металлов, а также выявлены соединения, обладающие бактерицидными свойствами.

Таким образом, настоящая работа вносит существенный вклад в развитие химии органических фосфитов и фосфатов и обогащает элементоорганический синтез удобными препаративными методами синтеза новых (или ранее труднодоступных) представителей таких важных классов органических соединений фосфора, как полифторалкилфосфиты и фосфаты с функциональными группами (аллильные, пропаргильные, амидные и нитрильные), а также фосфорсодержащие гетероциклические соединения.

**Достоверность и надежность полученных результатов** обеспечена использованием современных методов синтеза и анализа синтезированных соединений методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , в том числе двумерными гомо- и гетероядерными методами спектроскопии ЯМР: COSY, HSQC, HMBC, ИК спектроскопии и элементного анализа. Мониторинг изучаемых реакций осуществляли методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов исходных хлор(или дихлор)фосфитов и хлорфосфатов и появлению сигналов целевых полифторалкилфосфитов или -фосфатов.

**Личный вклад автора.** Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал эксперименты, участвовал в интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций.

**Апробация работы и публикации.** Отдельные результаты настоящей работы были представлены на Международных конференциях: «28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC)» (Florence, Italy, 2018); «6th International conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage System (INESS)» (Astana, Kazakhstan, 2018); «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана» (Алматы, Казахстан, 2019); «II международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная 100-летию высшего образования в Восточной Сибири» (Иркутск, 2019), «VI научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» (Иркутск, 2020). По материалам диссертации опубликованы 8 статей (5 статей в рецензируемых научных журналах, 1 статья в журнале из перечня ВАК для химических наук, 1 статья в журнале, цитируемом в международных базах данных Web of Science и Scopus и 1 статья в журнале из перечня ВАК для биологических наук), а также тезисы 5 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 206 страницах. Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу известных данных о методах синтеза и практически полезных свойствах фторсодержащих органических фосфитов и фосфатов; вторая глава - изложение и обсуждение результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (291 наименование).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

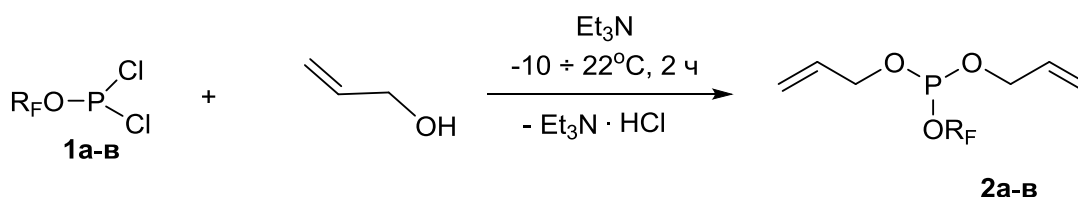
### 1. Реакции полифторалкилдихлорфосфитов и -фосфатов с непредельными спиртами

В этом разделе обсуждаются данные о закономерностях и особенностях взаимодействия полифторалкилдихлорфосфитов и -фосфатов с аллиловым и пропаргиловым спиртами.

#### 1.1. Реакции полифторалкилдихлорфосфитов с аллиловым и пропаргиловым спиртами

Не известные ранее функциональные полифторалкилфосфиты с аллильными заместителями синтезированы нами из полифторалкилдихлорфосфитов **1а-в** и аллилового спирта. Реакция протекает хемоселективно в присутствии триэтиламина при пониженной температуре ( $-10 \div 22^\circ\text{C}$ , 2 ч,  $\text{Et}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), выход диаллилполифторалкилфосфитов **2а-в** 75-77% (схема 1).

Схема 1

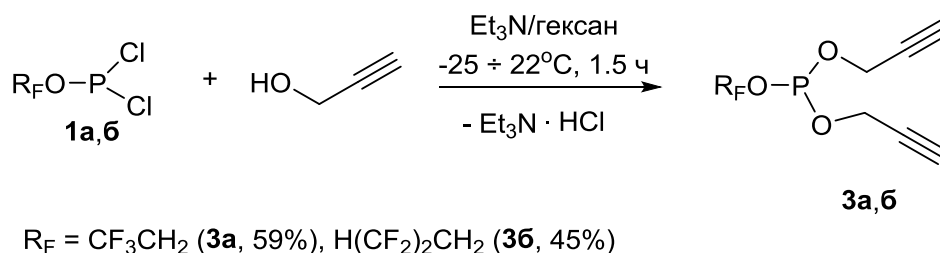


$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**2а**, 75%),  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**2б**, 77%),  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**2в**, 75%)

Соединения **2а-в** устойчивы при длительном хранении (инертная атмосфера,  $6-20^\circ\text{C}$ ): образование возможных продуктов их прототропной изомеризации (переход аллилового заместителя в 1-пропенильную группу) или симметризации не зафиксировано (данные ЯМР  $^{31}\text{P}$ ).

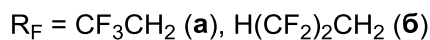
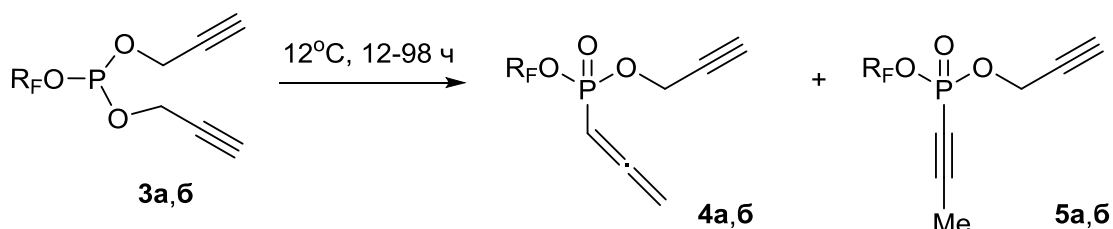
В подобных условиях ( $-25 \div 22^\circ\text{C}$ , 1.5 ч,  $\text{Et}_3\text{N}$ , гексан) полифторалкилдихлорфосфиты **1а,б** реагируют также с пропаргиловым спиртом, образуя на первой стадии ожидаемые дипропаргилполифторалкилфосфиты **3а,б** с выходом 59 и 45%, соответственно (схема 2).

## Схема 2



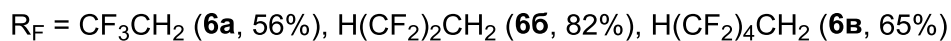
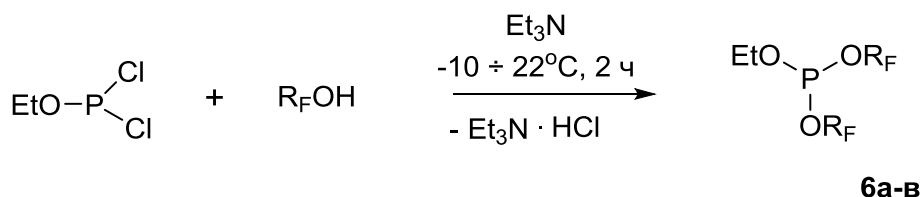
В отличие от диаллилфосфитов **2**, дипропаргилфосфиты **3a,б** легко ( $6^\circ\text{C}$ , 12-98 ч) изомеризуются как по пропаргильному заместителю, так и с участием атома фосфора. При этом образуются алленилпропаргилфосфонаты **4a,б** и (1-пропинил)(2-пропинил)фосфонаты **5a,б** (схема 3).

## Схема 3



Следует отметить, что наблюдаемая легкая (при пониженной температуре) и практически количественная фосфито-фосфонатная перегруппировка характерна только для фосфитов, содержащих пропаргильные заместители. Она не реализуется не только для вышеприведенных аллилполифторалкилфосфитов **2**, но также и для алкилполифторалкилфосфитов **6a-в**. Последние образуются из этилдихлорфосфита и фторалканолов и в стандартных условиях (длительное хранение при комнатной температуре в инертной атмосфере) не претерпевают каких-либо заметных превращений (схема 4).

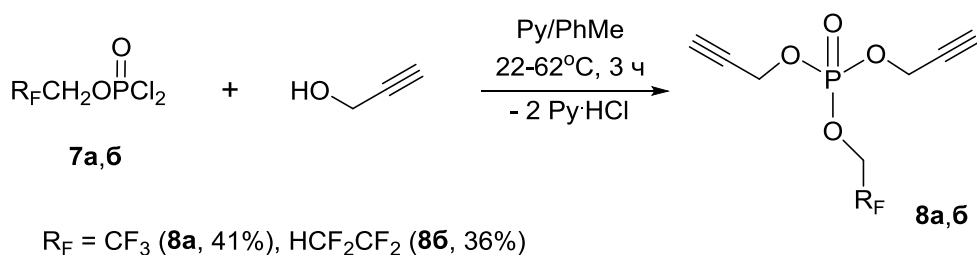
## Схема 4



## 1.2. Синтез полифторалкилированных фосфатов с реакционноспособными пропаргильными группами

Функциональные фосфаты, содержащие одновременно фторалкильные и пропаргильные группы, впервые синтезированы нами на основе реакции 2,2,2-трифторэтил- и 2,2,3,3-тетрафторпропилдихлорфосфатов **7a,b** с пропаргильным спиртом в системе пиридин(Py)/толуол. Перемешивание реагентов при комнатной температуре в течение 2 ч обеспечивает конверсию фторалкилдихлорфосфатов **7a,b** порядка 80%. Для достижения их полной конверсии реакционную смесь целесообразно дополнительно нагревать при 60-62°C в течение 1 ч (схема 5), т.е. дихлорфосфаты **7a,b** в данном процессе менее реакционноспособны, чем аналогичные дихлорфосфиты **1a,b** (см. раздел 1.1., схема 2). Выход фосфатов **8a,b** по данным ЯМР <sup>31</sup>P практически количественный. Однако их выделение и очистка (перегонка в высоком вакууме) приводят к значительному снижению препаративного выхода фосфатов **8a,b** до 41 и 36%, соответственно.

Схема 5



В отличие от дипропаргилфосфитов **3a,b** дипропаргилфосфаты **8a,b** устойчивы и не подвергаются прототропной изомеризации (и другим превращениям) не только в условиях синтеза (20-62°C), но и при более высокой температуре (97-98°C, 3 ч) в сверхосновной системе *t*-BuOK(30 моль%)/ДМСО-*d*<sub>6</sub> (данные ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P).

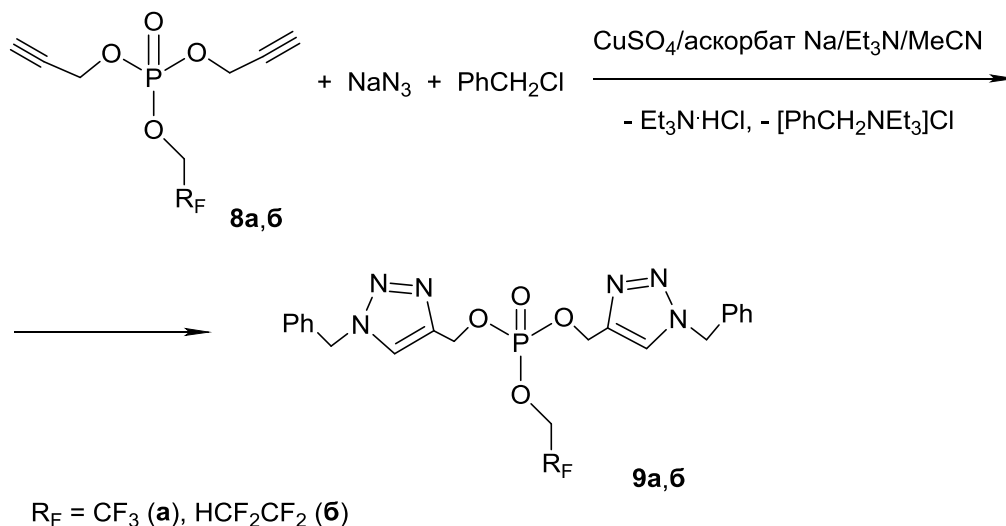
В то же время синтезированные дипропаргилфосфаты **8a,b** можно успешно использовать в реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Так, дипропаргилфосфаты реагируют с бензилазидом (генерируется из азидата натрия и бензилхлорида *in situ*) как терминальные диацетилены, образуя бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)полифторалкилфосфаты **9a,b** с выходом до 78% (данные ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P). Процесс протекает при комнатной температуре за 4 ч в системе CuSO<sub>4</sub>/аскорбат натрия/Et<sub>3</sub>N/ацетонитрил/H<sub>2</sub>O. В качестве побочных продуктов идентифицированы гидрохлорид триэтиламония и хлорид триэтилбензиламония (схема 6).

Таким образом, реакции полифторалкилдихлорфосфитов и полифторалкилдихлорфосфатов с непредельными спиртами позволяют легко получать функциональные полифторалкилфосфиты, фосфонаты и фосфаты с



аллильными и пропаргильными заместителями, что открывает дополнительные возможности для эффективного использования этих соединений в элементоорганическом синтезе.

### Схема 6



## 2. Синтез и изучение изомерного состава полифторалкилированных гетероциклических соединений фосфора

Разработаны удобные подходы к синтезу новых представителей востребованных полифторалкилированных пяти- и шестичленных гетероциклических соединений фосфора. С использованием спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  (включая двумерные гомо- и гетероядерные методы COSY, HSQC и HMBC) определен изомерный состав синтезированных диоксафосфоланов и диоксафосфоринанов.

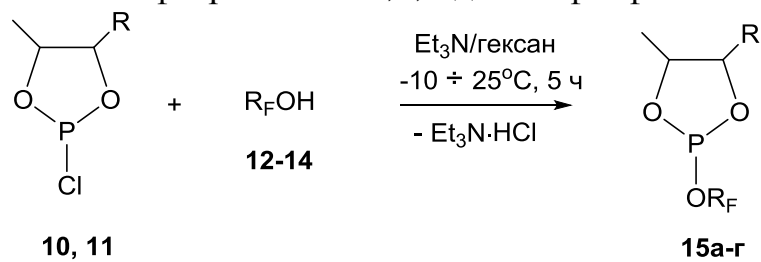
### 2.1 Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов

Конструирование 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов реализовано взаимодействием 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов с полифторалканолами, тогда как 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны были получены двумя методами: на основе реакции полифторалканолов с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанами или из 1,3-алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов.

Реакция 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов **10**, **11** с полифторалканолами **12-14**, легко протекает в системе триэтиламин/гексан ( $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч) и приводит к образованию 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов **15a-г**, выход 48-63% (таблица 1).

**Таблица 1**

**Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов 15а-г**



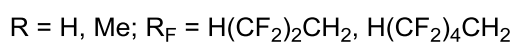
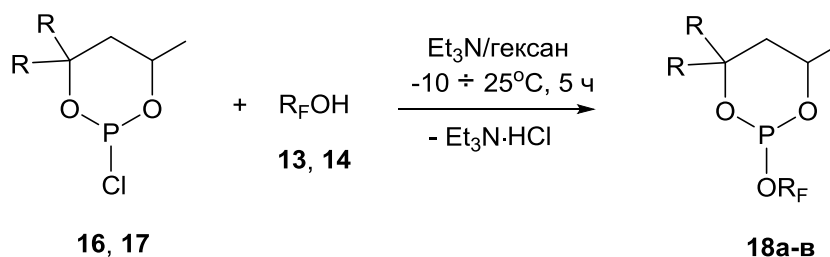
R = H, Me; R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>

Хлорфосфолан <b>10, 11</b>	Фторалканол <b>12-14</b>	Фосфолан <b>15а-г</b>	Выход, %
 <b>10</b>	 <b>13</b>	 <b>15а</b>	53
<b>10</b>	 <b>14</b>	 <b>15b</b>	48
 <b>11</b>	 <b>12</b>	 <b>15в</b>	49
<b>11</b>	<b>14</b>	 <b>15г</b>	63

В аналогичных условиях полифторалканола **13**, **14** реагируют с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанами **16** и **17**, образуя 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны **18а-в** с выходом 48-72% (таблица 2).

**Таблица 2**

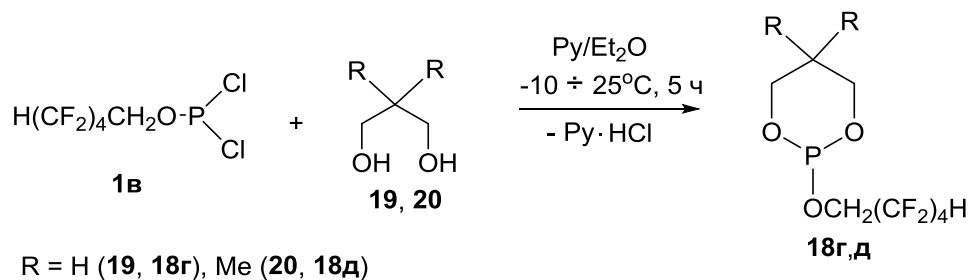
Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов **18а-в**



Хлорфосфоринан <b>16, 17</b>	Фторалканол <b>13, 14</b>	Фосфоринан <b>18а-в</b>	Выход, %
 <b>16</b>	 <b>13</b>	 <b>18а</b>	72
<b>16</b>	 <b>14</b>	 <b>18б</b>	72
 <b>17</b>	<b>14</b>	 <b>18в</b>	48

Полифторированные 1,3,2-диоксафосфоринаны **18г,д** были синтезированы из 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфита **1в** и 1,3-алкандиола **19**, **20**. Реакция замещения-циклизации протекает в мягких условиях (система Р<sub>у</sub>/Et<sub>2</sub>O, -10 ÷ 25°C, 5 ч), выход диоксафосфоринанов **18г,д** 45 и 53%, соответственно (схема 7).

### Схема 7

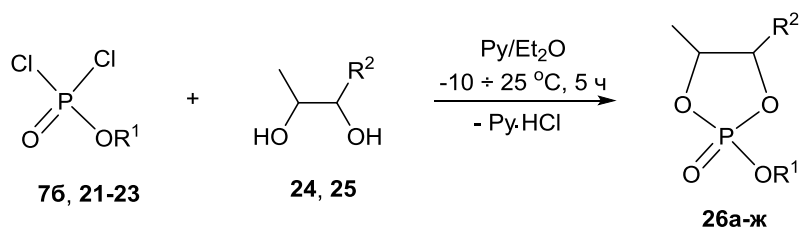


## 2.2. Синтез полифторалкилированных диоксафосфоланоксидов и диоксафосфоринаноксидов

Фторалкилдихлорфосфаты **76**, **21**, **22** взаимодействуют с 1,2-алкандиолами **24**, **25** в системе Py/диэтиловый эфир ( $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч), образуя 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксиды **26а-д** с выходом 69-79% (таблица 3, оп. № 1-5). В аналогичных условиях реакция метилдихлорфосфата **23** с 1,2-алкандиолами **24**, **25** протекает менее эффективно: выход ожидаемых 2-метокси-1,3,2-диоксафосфоланоксидов **26е,ж** 16-23% (таблица 3, оп. № 6, 7).

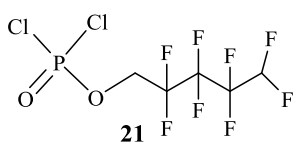
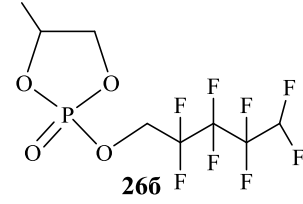
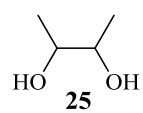
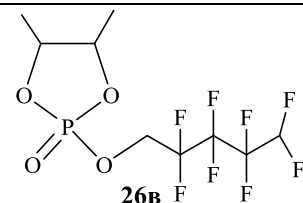
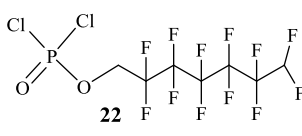
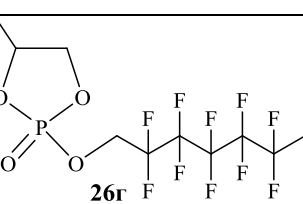
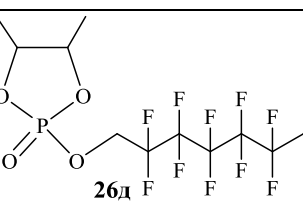
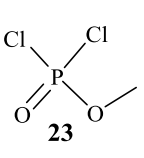
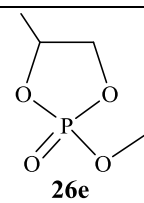
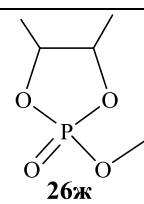
Таблица 3

Синтез 1,3,2-диоксафосфоланоксидов **27а-ж**



$R^1 = R_F, \text{Me}; R^2 = \text{H}, \text{Me}$

№ опыта	Дихлорфосфат <b>76, 21-23</b>	1,2-Алкандиол <b>24, 25</b>	Фосфолан <b>26а-ж</b>	Выход, %
1				69

2	 21	24	 266	76
3	21	 25	 26b	79
4	 22	24	 26g	72
5	22	25	 26d	72
6	 23	24	 26e	23
7	23	25	 26z	16

Более высокая реакционная способность дихлорфосфатов **76**, **21**, **22**, имеющих фторалкильные заместители, по сравнению с метилдихлорфосфатом **23** связана, очевидно, с большей электроакцепторной способностью фторалкоксильных групп, что способствует повышению скорости нуклеофильного замещения при атоме фосфора.

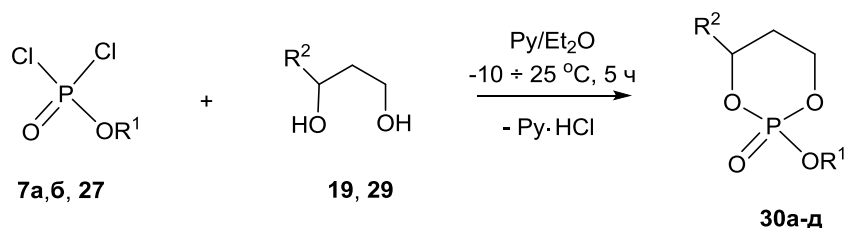
В аналогичных условиях ( $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч, система  $\text{Py}/\text{Et}_2\text{O}$ ) фторалкилдихлорфосфаты **7a,б**, **27** реагируют с 1,3-алкандиолами **19**, **29**, образуя 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксиды **30a-г** с выходом 59, 32, 71 и 70%, соответственно (таблица 4, оп. № 1-4). Низкий выход фосфоринана **30б** (не имеющего заместителя в цикле) можно объяснить его

более легкой полимеризацией, протекающей с раскрытием цикла, а также за счет параллельной реакции поликонденсации исходных реагентов.

Как и следовало ожидать, реакционная способность метилдихлорфосфата **28** ниже, чем у фторалкилдихлорфосфатов **7а,б, 27**: выход 2-метокси-1,3,2-диоксафосфоринаноксида **30д** 25% (таблица 4, оп. № 5).

**Таблица 4**

Синтез 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов **30а-д** в системе пиридин/диэтиловый эфир



R<sup>1</sup> = R<sub>F</sub>, Me; R<sup>2</sup> = H, Me

№ опыта	Дихлорфосфат <b>7а,б, 27, 28</b>	1,3-Алкандиол <b>19, 29</b>	Фосфоринан <b>30а-д</b>	Выход, %
1				59
2				32
3	<b>7б</b>	<b>29</b>		71
4		<b>29</b>		70
5		<b>29</b>		25

## 2.3. Изомерный состав полифторалкилированных фосфолатов, фосфоринатов и их оксидов

### 2.3.1. Изомерный состав диоксафосфолатов и диоксафосфоринатов

Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) синтезированные фосфолаты **15a,б** (с одной метильной группой в кольце) существуют в виде двух изомеров с *цис*- и *транс*-ориентацией алкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце (соотношение 1 : 1.5). *Транс*-изомер является основным вследствие его большей термодинамической стабильности. Фосфолаты **15в,г** (с двумя метильными группами в кольце) существуют в виде трех изомеров (рис. 1): основной **A** - энантиомерная пара *RR(SS)* - имеет *транс*-расположение метильных групп в фосфолатовом цикле, два других (мезоформы **B** и **C**) - *цис*-расположение метильных групп. В одной мезоформе (средний по содержанию в смеси изомер **B**, *RS-цис*) метильные заместители находятся в *цис*-, а в другой (минорный продукт **C**, *RS-транс*) в *транс*-положении по отношению к фторалкоксильной группе при атоме фосфора. Соотношение этих трех изомеров составляет 7 : 2 : 1.

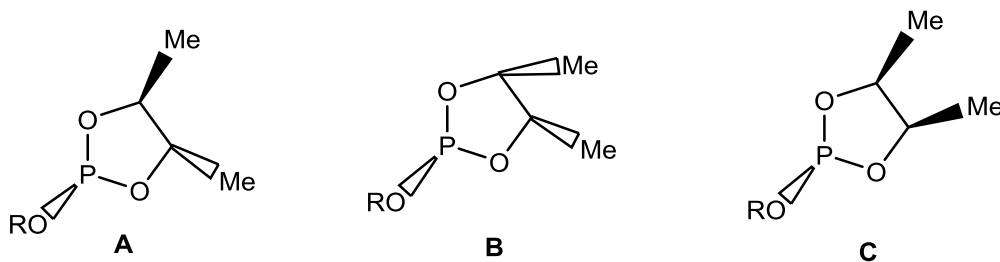


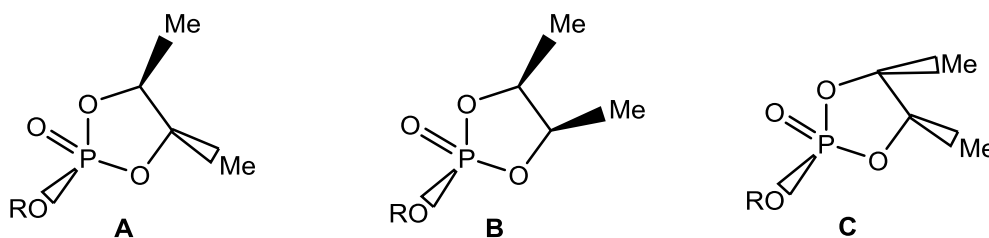
Рис. 1. Структура 4,5-диметил-2-(полифторалкокси)-1,3,2-диоксафосфолатов

Значительно большее содержание изомера **A** (рис. 1) в смеси, возможно, объясняется большей термодинамической стабильностью изомера с *транс*-ориентацией метильных заместителей в положениях 4 и 5 диоксафосфолатового кольца.

Фосфоринаты **18a-в** существуют в виде двух изомеров (с *цис*- и *транс*-расположением алкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце) с преобладающим содержанием *цис*-изомера с экваториальной ориентацией заместителя на атоме фосфора. Этот факт объясняется длиной фторалкоксильного заместителя и кинетическим контролем соотношения образующихся изомеров. Второе предположение подтверждается медленной изомеризацией соединения **18a** с относительно коротким алкоксильным заместителем в растворе  $\text{CDCl}_3$ : соотношение *цис*:*транс* = 8 : 1 через несколько суток составило 1 : 1.3.

### 2.3.2. Изомерный состав диоксафосфоланоксидов и диоксафосфоринаноксидов

Данные ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) свидетельствуют, что фосфоланоксиды **26а,б,г,е** (с одной метильной группой в кольце) существуют в виде двух изомеров с *цис*- и *транс*-ориентацией алкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце (соотношение 1 : 1.1-1.2 соответственно). Фосфоланоксиды **26в,д,ж** (с двумя метильными группами в кольце) существуют в виде трех изомеров (рис. 2): основной **А**, с самым сильнополюсным химическим сдвигом  $^{31}\text{P}$ , имеет *транс*-расположение метильных групп в фосфолановом цикле, два других (мезоформы **В** и **С**) - *цис*-расположение метильных групп. В одной мезоформе (средний по содержанию в смеси изомер **В**) метильные заместители находятся в *транс*-, а в другой (минорный продукт **С**) в *цис*-положении по отношению к алкоксильной группе при атоме фосфора. Соотношение этих трех изомеров составляет 3-4 : 1.5-2 : 1.



**Рис. 2.** Изомерные структуры 4,5-диметил-2-(алкокси)-1,3,2-диоксафосфоланоксидов

Фосфоринаноксиды **30б-д**, также как их пятичленные аналоги **26а,б,г,е** с одной метильной группой в кольце, существуют в виде двух изомеров (соотношение 1.1-1.3 : 1) с *цис*- и *транс*-расположением алкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ).

Таким образом, на основе доступных соединений и в мягких экспериментальных условиях синтезированы новые представители полифторалкилированных пяти- и шестичленных гетероциклов с трех- и четырехкоординированным атомом фосфора в кольце – эффективных негорючих добавок к электролитам для литий-ионных батарей и перспективных прекурсоров лекарственных средств.

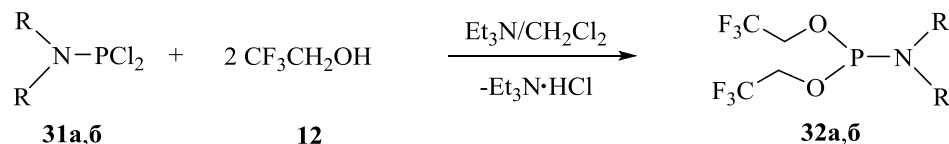
### 3. Синтез амидо- и диамидополифторалкилфосфитов

Для синтеза новых представителей диорганиламидофосфитов, содержащих полифторалкильные заместители, разработаны два подхода: реакцией диорганиламигодихлорфосфитов с полифторалканолами или взаимодействием бис(полифторалкил)хлорфосфитов с вторичными аминами.



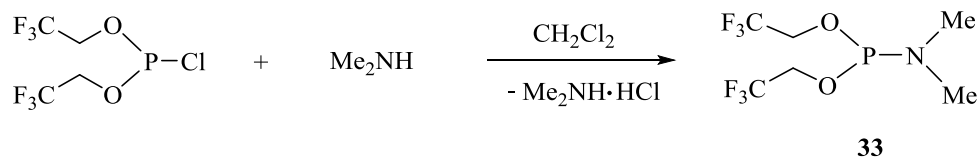
Так, диаллиламигодихлор- и дифениламигодихлорфосфиты **31a,б** реагируют с трифтор-1-этанолом **12** (мольное соотношение реагентов 1:2) в присутствии триэтиламина при пониженной температуре ( $-25 \div 22^\circ\text{C}$ , 2 ч,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), образуя бис(2,2,2-трифторэтил)диаллиламидо- и бис(2,2,2-трифторэтил)дифениламидофосфиты **32a,б** с выходом 60 и 56%, соответственно (схема 8). Из реакционной смеси выделен также гидрохлорид триэтиламина.

### Схема 8



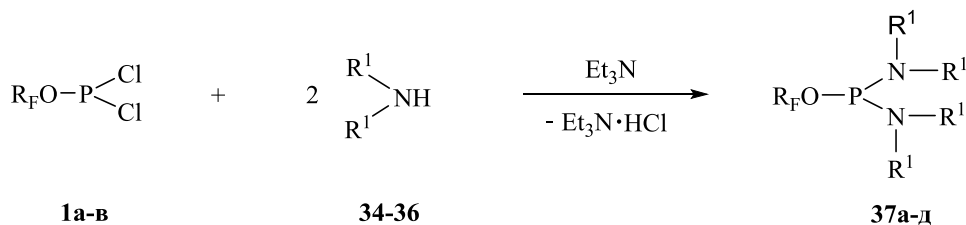
В подобных условиях ( $-40 \div 22^\circ\text{C}$ , 3 ч,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) протекает реакция бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфита с избытком диметиламина, который в данном случае участвует не только в образовании бис(2,2,2-трифторэтил)диметиламидофосфита **33** (выход 42%), но является также и дегидрохлорирующим агентом (схема 9).

### Схема 9



Использование полифторалкилдихлорфосфитов **1a-в** в реакции с вторичными аминами **34-36** привело к образованию бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфитов **37a-д**. Процесс реализуется в системе триэтиламин/дихлорметан ( $-40 \div 22^\circ\text{C}$ , 1-3 ч), выход диамидофосфитов **37a-д** до 74% (схема 10).

### Схема 10



**37a** (56%):  $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ; **37б** (67%):  $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ;  
**37в** (52%):  $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ; **37г** (68%):  $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ;  
**37д** (74%):  $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$

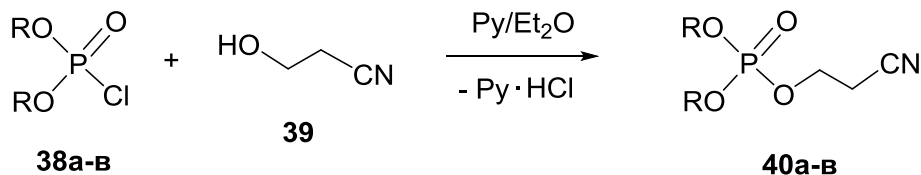
Таким образом, разработаны удобные методы синтеза не известных ранее функциональных органических фосфитов с амидо- и полифторалкильными заместителями – перспективных интермедиатов для дизайна лекарственных средств.

#### 4. Синтез цианоэтилированных фторалкилфосфатов

Бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфат **38а**, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)хлорфосфат **38б**, а также не содержащий фтора диэтилхлорфосфат **38в** реагируют с 3-гидроксипропанонитрилом **39** в мягких условиях (20-32°C, 8-15 ч) в системе Р<sub>у</sub>/диэтиловый эфир, образуя не известные ранее функциональные фосфаты **40а-в** с нитрильными группами, выход 58-77% (таблица 5).

Таблица 5

Синтез функциональных фосфатов **40а-в**



R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**40а**, 76%), HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**40б**, 58%), Et (**40в**, 77%)

№ опы-та	Хлорфосфат <b>38а-в</b>	Темпе-ратура, °С	Вре-мя, ч	Конвер-сия <sup>б</sup> <b>38а-в</b> , %	Фосфат <b>40а-в</b>	Вы-ход <sup>в</sup> , %
1		20-22	8	100		76
2		20-22	8	92		50
3	<b>38б</b>	30-32	8	100	<b>40б</b>	58
4		30-32	15	96		77

Как видно из данных табл. 5, наиболее реакционноспособным в изучаемом процессе оказался бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфат **38а**, полная конверсия которого достигается за 8 ч при комнатной температуре; выход цианофосфата **40а** при этом 76% (табл. 5, оп. 1). В аналогичных условиях конверсия бис(2,2,3,3,-тетрафторпропил)хлорфосфата **38б** достигает только 92% (табл. 5, оп. 2). Проведение этой реакции при незначительном нагревании (30-32°C) позволило достичь полной конверсии исходного хлорфосфата **38б** за 8 ч (табл. 5, оп. 3). Еще менее реакционноспособным оказался не содержащий фтора диэтилхлорфосфат **38в**, 96%-ная конверсия которого зафиксирована при нагревании (30-32°C) реагентов **38в** и **39** в течение 15 ч (табл. 5, оп. 4). Это связано, очевидно, с меньшей электроноакцепторной способностью алкоксильных групп (по сравнению с фторалкоксильными), что снижает скорость нуклеофильного замещения при атоме фосфора.

Таким образом, разработан удобный метод синтеза не известных ранее функциональных фосфатов **40** с реакционноспособной нитрильной группой.

## 5. Некоторые практически полезные свойства синтезированных полифторалкилированных фосфитов и фосфатов

### 5.1. Новые экстрагенты тяжелых металлов

Изучены экстракционные свойства по отношению к технически ценному тяжелому металлу доступных сейчас бис(2,2,2-трифторэтил)диаллиламидофосфита **32а**, бис(2,2,2-трифторэтил)диметиламидофосфита **33**, бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата **40а**, 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,2-диоксафосфолана **15в** и 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринана **18д**. В качестве исходного сырья использовали азотнокислые или сернокислые растворы товарного десорбата гидрометаллургического производства Казахстана. Исследования показали, что применение в производственном процессе экстракции технически ценного металла соединений **32а**, **33**, **40а**, **18д** и **15в** в качестве экстрагентов позволяет извлекать из указанных технологических растворов до 95%, 92%, 21%, 15% и 13% технически ценного металла, соответственно.

Таким образом, экстрагенты **32а** и **33** проявляют выраженные экстракционные свойства и являются перспективными для использования в гидрометаллургии Казахстана.

### 5.2. Бактерицидная активность фторсодержащих пропаргилфосфатов и диоксафосфоринаноксидов

В Иркутском государственном университете на кафедре физико-химической биологии, биоинженерии и биоинформатики изучена

бактерицидная активность полифторалкилированных пропаргилфосфатов **8а,б** и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов **30а,в,г**.

Обнаружено, что бис(2-пропинил)(2,2,2-трифторэтил)фосфат **8а** оказывает бактерицидное действие на штамм *P. aeruginosa*. Следует подчеркнуть, что близкий нефторированный аналог соединения **8а** - бис(2-пропинил)пропилфосфат оказывает только бактериостатическое действие на рост культуры *P. aeruginosa*.

Показано также, что 2-(2,2,2-трифторэтил)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид **30а** оказывает бактерицидное действие на штаммы *E. coli* и *P. aeruginosa*. Штамм *S. aureus* проявил чувствительность ко всем изученным 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидам **30а,в,г**, при этом наблюдается бактериостатический эффект.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны удобные методы синтеза ранее не известных полифторалкилфосфитов и -фосфатов с аллильными, пропаргильными, амидными или нитрильными заместителями, а также полифторалкилированных пяти- и шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов.

2. Реакция полифторалкилдихлорфосфитов с аллиловым или пропаргильным спиртами реализуется в присутствии триэтиламина при пониженной температуре и приводит к хемоселективному образованию соответствующих диаллилполифторалкилфосфитов или дипропаргилполифторалкилфосфитов. Последние легко в мягких условиях (6°C) подвергаются прототропной и фосфито-фосфонатной изомеризации с образованием полифторалкил(1-пропинил)(2-пропинил)фосфонатов.

3. Полифторалкилдихлорфосфаты легко реагируют с пропаргильным спиртом в системе пиридин/толуол, образуя бис(2-пропинил)полифторалкилфосфаты, тройные связи в которых устойчивы к прототропной изомеризации, но способны участвовать в реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

4. Разработаны удобные пути синтеза новых полифторалкилированных гетероциклических фосфорсодержащих соединений:

- на основе реакции полифторалканолов с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолами и с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанами в системе Et<sub>3</sub>N/гексан получены с хорошим выходом соответствующие 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфолами и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны;
- 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны синтезированы также из 1,3-алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов в присутствии пиридина;
- реализована реакция полифторалкилдихлорфосфатов с 1,2- или 1,3-алкандиолами, протекающая в системе Ru/диэтиловый эфир и приводящая к соответствующим 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфолам-2-оксидам и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидам;

- синтезированные гетероциклические соединения, содержащие метильный заместитель в кольце, существуют в виде *цис*-, *транс*-изомеров с преобладающим содержанием *транс*-изомера для диоксафосфоланов и *цис*-изомера для диоксафосфоринанов.

5. Разработаны препаративные методы синтеза полифторалкиламидо- и диамидофосфитов:

- взаимодействием диорганиламидодихлорфосфитов с полифторалканолами в присутствии триэтиламина получены с хорошим выходом бис(полифторалкил)диорганиламидофосфиты, которые синтезированы также из бис(полифторалкил)хлорфосфита и диалкиламинов;
- реакция полифторалкилдихлорфосфитов с вторичными аминами в присутствии триэтиламина приводит к образованию бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфитов.

6. Бис(полифторалкил)хлорфосфаты реагируют с 3-гидроксипропанонитрилом в системе пиридин/диэтиловый эфир, образуя функциональные бис(полифторалкил)(2-цианоэтил)фосфаты.

7. Среди синтезированных фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов выявлены соединения, проявляющие выраженные экстракционные свойства по отношению к тяжелым металлам.

### **Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. Гусарова, Н. К. Синтез цианоэтилированных фторалкилфосфатов / Н. К. Гусарова, С. И. Верхотурова, С. Н. Арбузова, Т. И. Казанцева, А. М. Налибаева, Г. К. Бишимбаева // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.47. № 8 – С. 29–34.
2. Гусарова, Н. К. Синтез полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов / Н. К. Гусарова, С. И. Верхотурова, С. Н. Арбузова, Т. И. Казанцева, А. И. Албанов, А. М. Налибаева, Г. К. Бишимбаева // ЖОрХ. – 2017. – Т. 53, Вып. 11. – С. 1591–1597.
3. Гусарова, Н. К. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов и фосфоринанов / Н. К. Гусарова, С. И. Верхотурова, С. Н. Арбузова, Т. И. Казанцева, А. И. Албанов, **А. М. Налибаева**, Г. К. Бишимбаева, К. А. Апарцин, В. В. Киреева, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2018. – Т. 88, Вып. 4. – С. 623–630.
4. Верхотурова, С. И. Полифторалкилфосфаты с пропаргильными заместителями / С. И. Верхотурова, **А. М. Налибаева**, С. Н. Арбузова, Т. И. Казанцева, С. В. Зинченко, В. Л. Михайленко, Н. А. Чернышева, Г. К.

- Бишимбаева, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2019. – Т. 89, Вып. 4. – С. 574–579.
5. Михайленко, В. Л. Оценка бактерицидной активности фторсодержащих диоксафосфоринаноксидов / В. Л. Михайленко, О. Ф. Вятчина, **А. М. Налибаева**, А. С. Поздеева, Г. К. Бишимбаева, С. И. Верхотурова // Изв. ИГУ. Сер. биол. экол. – 2019. – Т. 27. – С. 30–40.
  6. Малышева, С. Ф. Синтез амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями / С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, **А. М. Налибаева**, С. В. Ясько, Н. А. Чернышева, С. И. Верхотурова, Г. К. Бишимбаева, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2020. – Т. 90, Вып. 2. – С. 250–256.
  7. **Nalibayeva, A. M.** Bis(2,2,2-trifluoroethyl)(2-cyanoethyl) phosphate – a new uranium extractant / **A. M. Nalibayeva**, G. K. Bishimbayeva, S. A. Saidullayeva, M. P. Korbayeva, S. I. Verkhoturova, S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. – 2020. – Vol. 1, N 439. – P. 109-115.
  8. Гусарова, Н. К. Синтез несимметричных функционализированных полифторалкилфосфитов / Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, С. И. Верхотурова, Л. А. Опарина, С. Н. Арбузова, Н. А. Чернышева, **А. М. Налибаева**, Г. К. Бишимбаева, С. В. Ясько, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2020. – Т. 90, Вып. 5. – С. 744–750.
  9. **Nalibayeva, A.** Prospects for using a new phosphorus-containing extractant in uranium technology / **A. Nalibayeva**, G. Bishimbayeva, S. Saidullayeva, M. Korbayeva, S. Verkhoturova, S. Arbuzova, N. Gusarova, U. Kydyrbayeva // The 6th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2018): Book of Abstracts. – Astana, Kazakhstan. – 2018. – P. 92.
  10. Bishimbayeva, G. Synthesis of Polyfluoralkylated Cyclic and Non-cyclic Phosphites and Phosphates / G. Bishimbayeva, **A. Nalibayeva**, S. Verkhoturova, N. Gusarova // XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2018): Book of Abstracts. – Florence, Italy. – 2018. – P. 548.
  11. Поздеева, А. С. Влияние степени фторированности органилсодержащих фторированных фосфатов на рост и развитие культуры *Pseudomonas aeruginosa* / А. С. Поздеева, **А. М. Налибаева**, А. С. Пеньдюхова, А. П. Швецов, О. Ф. Вятчина, С. И. Верхотурова, В. Л. Михайленко, А. А. Приставка // Социально-экологические проблемы Байкальского региона и сопредельных территорий: Тезисы докладов II международной научно-

практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию высшего образования в Восточной Сибири. – Иркутск: Изд-во ИГУ. – 2019. – С. 51–53.

12. Бишимбаева, Г. К. Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов / Г. К. Бишимбаева, **А. М. Налибаева**, С. А. Сайдуллаева, М. П. Копбаева, С. И. Верхотурова, Н. К. Гусарова // Международная научно-практическая конференция «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан: Сборник трудов. – Алматы, Казахстан. – 2019. – С. 345–348.
13. **Налибаева, А. М.** Синтез полифторалкилированных фосфитов и фосфатов: дизайн новых экстрагентов тяжелых металлов / **А. М. Налибаева**, Н. К. Гусарова, Г. К. Бишимбаева, С. И. Верхотурова, Е. Н. Абдикалыков, Б. А. Трофимов // VI научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского: Тезисы докладов школы-конференции молодых учёных с международным участием. – Иркутск, Россия. – 2020. – С. 46.

*Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.*