

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
ИМ. Д. В. СОКОЛЬСКОГО (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН)

*На правах рукописи*

НАЛИБАЕВА АРАЙЛЫМ МУРАТОВНА

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

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
доктор химических наук, профессор  
Гусарова Нина Кузьминична  
доктор технических наук, профессор  
Бишимбаева Гаухар Козыкеевна

Иркутск – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКИ ПОЛЕЗНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ФОСФИТОВ И ФОСФАТОВ (Литературный обзор).....	11
1.1. Синтез органических фторсодержащих фосфитов и некоторые их свойства.....	11
1.1.1. Синтез фторсодержащих ациклических фосфитов.....	11
1.1.1.1. Реакции трихлорида фосфора с фторалканолами.....	12
1.1.1.2. Реакции трихлорида фосфора с алкоголями фторалканолов.....	15
1.1.1.3. Реакции трибромиды фосфора с фторалканолами.....	17
1.1.1.4. Синтез смешанных фторорганилфосфитов на основе органилдихлорфосфитов .....	18
1.1.1.5. Синтез смешанных фторорганилфосфитов на основе диорганилхлорфосфитов .....	19
1.1.1.6. Другие подходы к синтезу фторсодержащих ациклических фосфитов .....	21
1.1.2. Синтез органических фторсодержащих циклических фосфитов.....	24
1.1.2.1. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфоланов.....	24
1.1.2.2. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфоринанов.....	28
1.1.3. Синтез органических фторсодержащих амидофосфитов.....	33
1.1.3.1. Синтез фторсодержащих амидофосфитов.....	33
1.1.3.2. Синтез фторсодержащих диамидофосфитов.....	37
1.1.4. Некоторые практически полезные свойства органических фторсодержащих фосфитов.....	40
1.2. Синтез органических фторсодержащих фосфатов и некоторые их свойства.....	42
1.2.1. Синтез фторсодержащих ациклических фосфатов.....	42
1.2.1.1. Реакции $\text{POCl}_3$ с фторалканолами.....	42

1.2.1.2. Реакции $\text{POCl}_3$ с алкоголями фторалканолов.....	45
1.2.1.3. Синтез смешанных фторорганилфосфатов на основе органилдихлорфосфатов.....	46
1.2.1.4. Синтез смешанных фторорганилфосфатов на основе диорганилхлорфосфатов.....	52
1.2.1.5. Синтез смешанных фторорганилфосфатов на основе диорганил- <i>H</i> -фосфонатов.....	58
1.2.1.6. Другие подходы к синтезу фторсодержащих ациклических фосфатов.....	60
1.2.2. Синтез органических фторсодержащих циклических фосфатов.....	71
1.2.2.1. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидов.....	71
1.2.2.2. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов.....	77
1.3. Некоторые практически полезные свойства органических фторсодержащих фосфатов.....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1.....	83
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЦИКЛИЧЕСКИХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИТОВ И ФОСФАТОВ (Обсуждение результатов).....	85
2.1. Синтез ациклических полифторалкилфосфитов со смешанными радикалами .....	85
2.1.1. Реакции полифторалкилдихлорфосфитов с непредельными спиртами.....	86
2.1.1.1. Синтез полифторалкилфосфитов с аллильными заместителями.....	86
2.1.1.2. Взаимодействие полифторалкилдихлорфосфитов с пропаргиловым спиртом.....	87
2.1.2. Реакции органилдихлорфосфитов с полифторалканаолами.....	90
2.2. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкокси-1,3,2- диоксафосфоланов и фосфоринанов.....	92
2.2.1. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкокси-1,3,2- диоксафосфоланов.....	93

2.2.2. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов.....	96
2.3. Синтез амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями.....	99
2.3.1. Синтез бис(полифторалкил)диорганиламидофосфитов.....	100
2.3.2. Синтез бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфитов.....	101
2.4. Синтез ациклических полифторалкилфосфатов со смешанными радикалами.....	102
2.4.1. Синтез полифторалкилфосфатов с пропаргильными заместителями..	103
2.4.2. Синтез цианоэтилированных полифторалкилфосфатов.....	107
2.5. Синтез и изучение изомерного состава полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов.....	110
2.5.1. Синтез и изучение изомерного состава полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидов.....	111
2.5.2. Синтез и изучение изомерного состава полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов.....	114
2.6. Некоторые практически полезные свойства синтезированных полифторалкилированных фосфитов и фосфатов.....	116
2.6.1. Новые экстрагенты тяжелых металлов.....	116
2.6.2. Бактерицидная активность фторсодержащих пропаргилфосфатов и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов .....	121
<b>ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ</b>	
(Экспериментальная часть).....	127
3.1. Синтез полифторалкилфосфитов со смешанными радикалами.....	128
3.1.1. Синтез диаллилполифторалкилфосфитов.....	128
3.1.2. Реакция полифторалкилдихлорфосфитов с пропаргильным спиртом.....	130
3.1.3. Синтез бис(полифторалкил)этилфосфитов.....	133
3.2. Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов.....	137
3.3. Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов.....	141

3.4. Синтез амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями.....	146
3.5. Синтез полифторалкилфосфатов со смешанными радикалами.....	151
3.5.1. Синтез исходных полифторалкилдихлорфосфатов.....	151
3.5.2. Синтез полифторалкилфосфатов с пропаргильными заместителями.....	152
3.5.3. Реакция азид-алкинового циклоприсоединения: синтез бис(1-бензил-1 <i>H</i> -1,2,3-триазол-4-ил)алкилфосфатов.....	154
3.5.4. Синтез исходных бис(полифторалкил)хлорфосфатов.....	156
3.5.5. Синтез цианоэтилированных полифторалкилфосфатов.....	156
3.6. Синтез полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидов.....	159
3.7. Синтез полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов..	165
ВЫВОДЫ.....	169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	171

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Органические фосфиты и фосфаты являются промышленно доступными соединениями, широко используемыми в гидрометаллургии [1-3], в химии полимеров [4-6], в фармацевтической [7-9] и текстильной промышленности [10, 11], в нефтехимии [10, 12] и в сельском хозяйстве [10, 13], а также в фосфорорганическом синтезе [10, 14-17]. В последние десятилетия особое внимание привлекают функциональные фосфиты и фосфаты, содержащие фторалкильные заместители. На основе этих соединений уже созданы эффективные антипирены [11, 17, 18], добавки к электролитам [19-23], прекурсоры лекарственных средств [8, 9, 24-28], лиганды для металлокомплексов специального назначения [14, 29-34], реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза [24, 25, 27-29, 35-37]. 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 № АР05134152 «Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов» при сотрудничестве Института топлива, катализа и электрохимии (ИТКЭ) им. Д.В.

Сокольского (г. Алматы, Казахстан) с ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск, Россия).

**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 пропаргильным 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 пропаргильным 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 Et<sub>3</sub>N/гексан, а также из алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов или -фосфатов в присутствии основания. Полученные пяти- и шестичленные гетероциклы и 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(диорганил-амидо)полифторалкилфосфиты. Бис(полифторалкил)диорганиламидофосфиты можно также легко получать из диорганиламидофосфитов 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 надёжность 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 полифтоалкилфосфитов 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).

# ГЛАВА 1. СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКИ ПОЛЕЗНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ФОСФИТОВ И ФОСФАТОВ

(Литературный обзор)

В настоящем литературном обзоре, в соответствии с темой и задачей диссертационной работы, рассмотрены, проанализированы и критически обработаны публикации о методах синтеза и практически полезных свойствах фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов – важных классов фосфорорганических соединений. Анализ известных данных позволит объективно оценить результаты собственных исследований, их актуальность, научную новизну и практическую значимость.

Особое внимание уделено анализу методов синтеза ациклических и циклических фосфитов и фосфатов, содержащих фторалкильные заместители.

## 1.1. Синтез органических фторсодержащих фосфитов и некоторые их свойства

В настоящем разделе проанализированы имеющиеся в литературе сведения о синтезе и свойствах фторсодержащих ациклических фосфитов и амидофосфитов с тремя органическими заместителями, а также фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфоланов и 1,3,2-диоксафосфоринанов. Поскольку работа, наиболее полно освещающая этот вопрос, относится к 1996 г. [38], в настоящем обзоре систематизируются и подробно обсуждаются данные, появившиеся в литературе за последние годы и коротко обсуждаются ключевые работы, опубликованные ранее.

### 1.1.1. Синтез фторсодержащих ациклических фосфитов

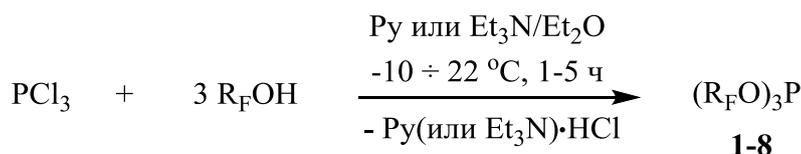
Классическим подходом к синтезу фторсодержащих ациклических фосфитов является фосфорилирование фторалканолов галогенидами фосфора (III). При этом

в качестве фосфорилирующего реагента обычно выступают трихлорид фосфора, органилдихлорфосфиты или диорганилхлорфосфиты.

#### 1.1.1.1. Реакции трихлорида фосфора с фторалканолами

Первый представитель фторсодержащих ациклических фосфитов трис(2-фторэтил)фосфит **1** был получен И. Л. Кнунянцем и сотр. в середине прошлого столетия из трихлорида фосфора и 2-фторэтанола ( $5 \div 22^\circ\text{C}$ , 5 ч, соотношение 1 : 3) в системе пиридин (Py)/Et<sub>2</sub>O, выход фосфита **1** в работе не указан (Схема 1.1) [39]. Позднее в аналогичных условиях (Py/Et<sub>2</sub>O,  $-10 \div 22^\circ\text{C}$ , 2.5 ч) синтезированы трис(полифторалкил)фосфиты **2-6** с выходом 65-90% (Схема 1.1) [40].

#### Схема 1.1



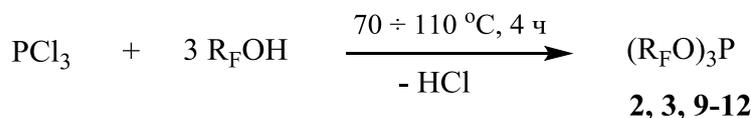
R<sub>F</sub> = FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**1** [39]), CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**2**, 90% [40]), (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (**3**, 90% [40], 92% [41]), CF<sub>3</sub>(Me)CH (**4**, 65% [40]), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(Me)CH (**5**, 90% [40]), CF<sub>3</sub>(Ph)CH (**6**, 90% [40]), C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**7**, 50% [42]), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**8** [43])

Заслуживает внимания сообщение о синтезе трис(гексафторизопропил)-фосфита **3** (выход 92%) из PCl<sub>3</sub> и гексафторизопропанола в системе Et<sub>3</sub>N/Et<sub>2</sub>O (Схема 1.1) [41]. В этой же системе из PCl<sub>3</sub> и тридекафтороктанола или пентафторбензилового спирта получены соответственно трис(тридекафтороктил)-фосфит **7** (выход 50%) [42] и трис(пентафторбензил)фосфит **8** [43], выход последнего в работе не указан (Схема 1.1).

Показано (Схема 1.2), что PCl<sub>3</sub> взаимодействует с полифторалканолами (трифторэтанол [27, 28, 44], гексафторизопропанол [45], 2,2-дифтор-2-нитроэтанол [46], гептафторбутанол [44]) без растворителя и катализатора ( $70-110^\circ\text{C}$ , 4 ч), образуя трис(полифторалкил)фосфиты **2, 3, 9, 10** с выходом 43-83%.

Авторы отмечают [45], что  $\text{PCl}_3$  не реагирует с третичными фторалканолами (гексафтор-2-метил-2-пропанол) без катализатора (Схема 1.2).

### Схема 1.2

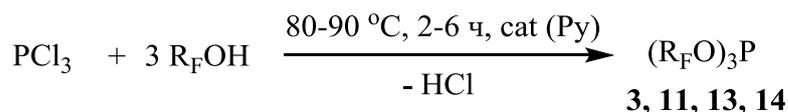


$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**2**, 65% [27], 78% [44]),  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$  (**3**, 70% [45]),  
 $\text{CF}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2$  (**9**, 43% [46]),  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**10**, 83% [44]),  
 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**11** [47]),  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**12** [47])

Кратко, без экспериментальных подробностей, сообщалось о синтезе трис(тетрафторпропил)-, трис(пентафторпропил)- и трис(гептафторбутил)-фосфитов **10-12** при нагревании  $\text{PCl}_3$  и соответствующих полифторалканолов (Схема 1.2) [47].

В работах [38, 47-49] показано, что результат взаимодействия  $\text{PCl}_3$  с полифторалканолами (Схема 1.2) зависит от соотношения исходных соединений и катализатора. Так, при соотношении  $\text{PCl}_3 : \text{R}_\text{F}\text{OH} = 1 : 1$  наряду с трис(полифторалкил)фосфитами (основными продуктами реакции) образуются побочные бис(полифторалкил)хлорфосфиты (данные ГЖХ) [47]. Выход целевых трис(полифторалкил)фосфитов возрастает, если исходный полифторалканол используется в 2-3-кратном избытке [38, 48]. Отмечалось, что в изучаемом процессе (Схема 1.2) часто наблюдается образование (до 10-15%) побочных бис(полифторалкил)-*H*-фосфонатов (результат взаимодействия трис(полифторалкил)фосфитов с  $\text{HCl}$ ) [38]. Добавление катализатора (пиридин [49], третичный амин [47]) ускоряет реакцию и улучшает выход трис(полифторалкил)фосфитов [38].

Разработан метод синтеза трис(полифторалкил)фосфитов из  $\text{PCl}_3$  и полифторалканолов в присутствии каталитических количеств пиридина (Схема 1.3). Процесс протекает без растворителя при нагревании реагентов ( $80\text{-}90^\circ\text{C}$ , 2-6 ч), препаративный выход фосфитов **3, 11, 13, 14** составляет 89-96% [49, 50].

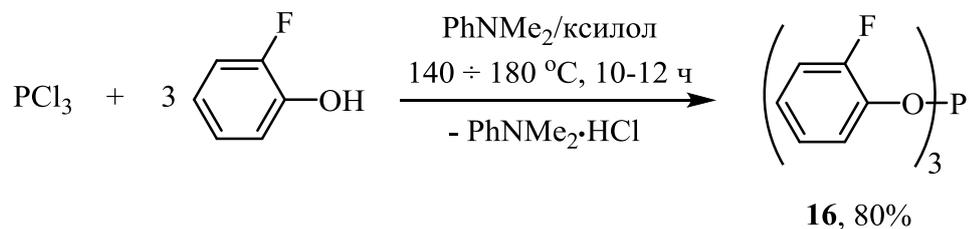
**Схема 1.3**

$\text{R}_\text{F} = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$  (**3**, 96% [50]),  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**11**, 92% [49]),  
 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**13**, 90% [49]),  $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2$  (**14**, 89% [49])

Показано [38], что  $\text{PCl}_3$  реагирует с пентафторфенолом при нагревании, образуя в зависимости от соотношения исходных реагентов преимущественно пентафтор-фенилдихлорфосфит или смеси бис(пентафторфенил)хлор- и трис(пентафтор-фенил)фосфита **15**, причем все соединения можно разделить перегонкой (Схема 1.4). Выход фосфита **15** не указан [38].

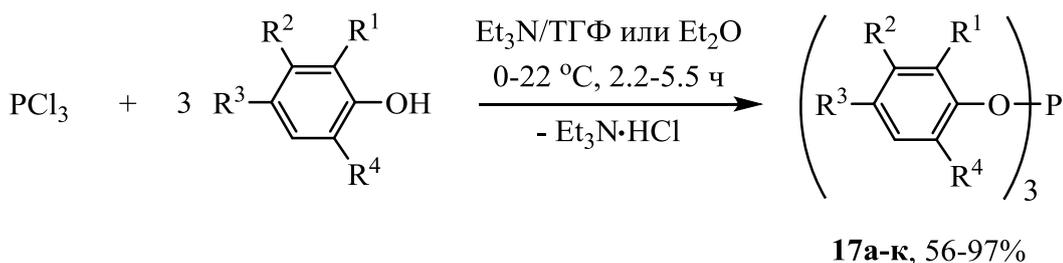
**Схема 1.4**

Взаимодействие  $\text{PCl}_3$  с 2-фторфенолом протекает в системе диметиланилин/ксилол (140-180°C, 10-12 ч) и приводит к трис(2-фторфенил)фосфиту **16** с выходом 80% (Схема 1.5) [40].

**Схема 1.5**

Полифторалкилзамещенные ароматические фосфиты **17a-e** получены из  $\text{PCl}_3$  и фторфенолов в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{ТГФ}$  (0 ÷ 22°C, 2.5-5.5 ч) с выходом 90-97% (Схема 1.6) [51, 52].

## Схема 1.6



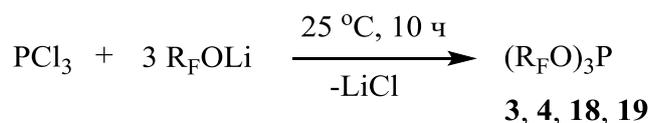
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_8\text{F}_{17}$  (**17а**, 95% [51]);  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_8\text{F}_{17}$  (**17б**, 90% [51]);  
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_8\text{F}_{17}$  (**17в**, 92% [51]);  $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_8\text{F}_{17}$  (**17г**, 92% [51]);  
 $\text{R}^1 = \text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$  (**17д**, 97% [52]);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2$  (**17е**, 97% [52]);  
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_6\text{F}_{13}$  (**17ж**, 56% [42]);  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$  (**17з**, 85% [53]);  
 $\text{R}^1 = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}(\text{O})$  (**17и**, 95% [53]);  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2, \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ , (**17к**, 93% [52])

Сообщается, что для синтеза фторфосфитов **17ж-к** (выход 56-95%) в качестве растворителя вместо ТГФ использован диэтиловый эфир (Схема 1.6) [42, 52, 53], при этом к последнему для фосфитов **17з-к** добавляют гептадекафтороктилбромид (соотношение растворителей 2 : 1) [52, 53].

## 1.1.1.2. Реакции трихлорида фосфора с алкоголями фторалканолов

Трис(фторалкил)фосфиты можно синтезировать по методу А.Е. Арбузова из  $\text{PCl}_3$  и алкоголей фторалканолов [33, 41, 45, 47, 54-57]. Так, при взаимодействии  $\text{PCl}_3$  с твердым алкогелем лития (приготовленным из  $n\text{-BuLi}$  и вторичных или третичных фторалканолов) получены фторфосфиты **3**, **4**, **18**, **19** с высоким выходом (Схема 1.7). Процесс протекает без растворителя (25°C, 10 ч) [45].

## Схема 1.7

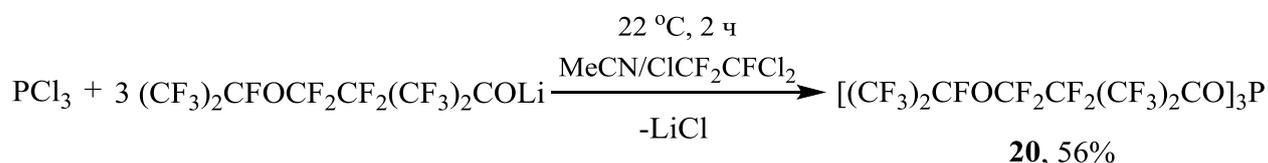


$\text{R}_\text{F} = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$  (**3**, 85% [54], 92% [45, 47]);  $\text{CF}_3\text{MeCH}$  (**4**, 90% [45]);  
 $(\text{CF}_3)_2\text{MeC}$  (**8**, 93% [45]);  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{C}$  (**19**, ~100% [45])

Следует отметить более позднюю работу [54], в которой сообщается, что трис(гексафторпропил)фосфит **3** синтезирован с препаративным выходом 85% из  $\text{PCl}_3$  и алкоголята Li (Схема 1.7) в эфире при комнатной температуре за 6 ч.

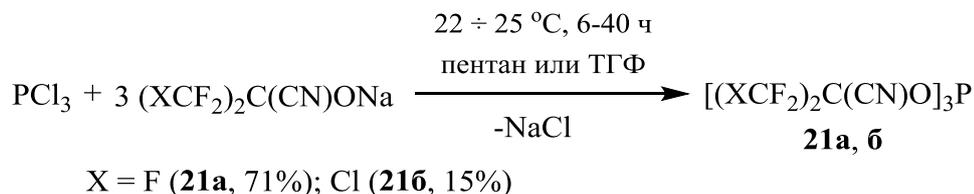
Сообщалось, что реакция  $\text{PCl}_3$  с алкогольатом лития (предварительно полученным из  $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Li}$  и гексафторацетона) протекает при комнатной температуре в смеси  $\text{MeCN}/\text{ClCF}_2\text{CFCl}_2$  за 2 ч и приводит к трис(полифторалкил)фосфиту **20** с препаративным выходом 56% (Схема 1.8) [55].

### Схема 1.8

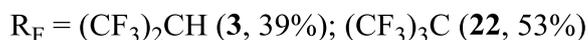
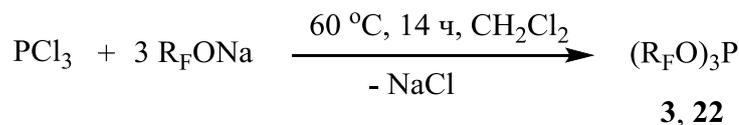


Для синтеза трис(фторалкил)фосфитов, содержащих в своем составе CN-группы, были использованы алкогольаты натрия [56, 57]. Так,  $\text{PCl}_3$  взаимодействует с алкогольатами натрия ( $22\text{-}25^\circ\text{C}$ , 6-40 ч, пентан или ТГФ) с образованием трис(полифторалкил)фосфитов **21a** [56] или **21б** [57] с выходом 71 и 15% соответственно (Схема 1.9).

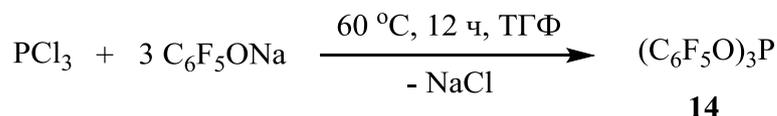
### Схема 1.9



Недавно [33] предложен метод синтеза фторфосфитов реакцией  $\text{PCl}_3$  с алкогольатами натрия в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $60^\circ\text{C}$ , 14 ч, соотношение 1 : 3.3). Полученные таким методом фторфосфиты **3**, **22** (выход 39-53%), по утверждению авторов, можно использовать как лиганды непосредственно в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (после фильтрования раствора от  $\text{NaCl}$ ) без дальнейшей очистки (Схема 1.10) [33].

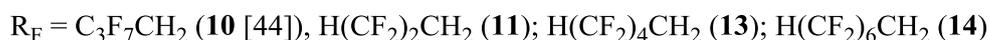
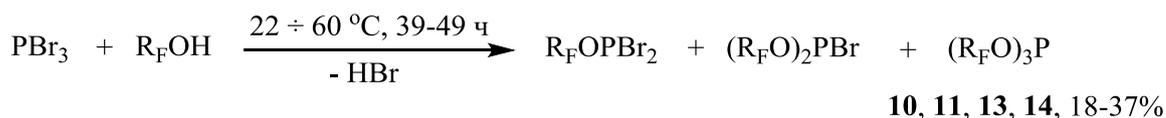
**Схема 1.10**

Реакцией  $\text{PCl}_3$  с фенолятом натрия (предварительно приготовленным из гидрида натрия и пентафторфенола в ТГФ) получен трис(пентафторфенил)фосфит **15** ( $60^\circ\text{C}$ , 12 ч, ТГФ) с выходом 92% (Схема 1.11) [58].

**Схема 1.11**

## 1.1.1.3. Реакции трибромида фосфора с фторалканолами

Известны работы [38, 44, 46, 59], посвященные взаимодействию фторалканолов с  $\text{PBr}_3$ , который взаимодействует легче чем  $\text{PCl}_3$ , но менее селективно. Так,  $\text{PBr}_3$  реагирует с фторалканолами без растворителя ( $22\text{-}60^\circ\text{C}$ , 39-49 ч, соотношение  $\text{PBr}_3 : \text{R}_\text{F}\text{OH} = 1 : 1$ ), образуя смесь соответствующих фторалкилдибром-, бис(фторалкил)бром- и трис(фторалкил)фосфитов, из которой удалось выделить трис(фторалкил)фосфиты **11**, **13**, **14** с выходом 18-37% (Схема 1.12) [46, 59].

**Схема 1.12**

Кратко без экспериментальных подробностей сообщалось, что при обработке гептафторбутанола трибромидом фосфора (без растворителя и катализатора) основным продуктом является трис(гептафторбутил)фосфит **10** (Схема 1.12) [44].

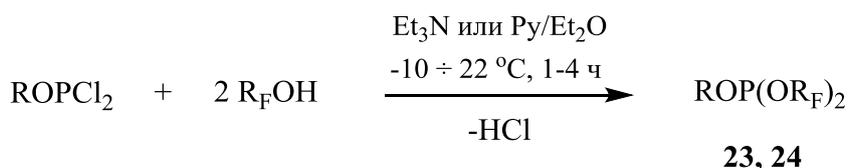
Рассматриваемый метод синтеза трис(фторалкил)фосфитов из  $PBr_3$  и фторалканолов не получил дальнейшего развития, хотя отмечалось [38], что при соотношении  $PBr_3 : R_FOH = 1 : 3$  в изучаемой реакции (Схема 1.12) выход трис(фторалкил)фосфитов увеличивается.

#### 1.1.1.4. Синтез смешанных фторорганилфосфитов на основе органилдихлорфосфитов

Смешанный бис(тетрафторпропил)этилфосфит **23** синтезирован из этилдихлорфосфита и тетрафторпропанола (соотношение 1 : 2) в системе  $Et_3N/Et_2O$  ( $0 \div 22^\circ C$ , 1 ч) с выходом 60% (Схема 1.13) [60].

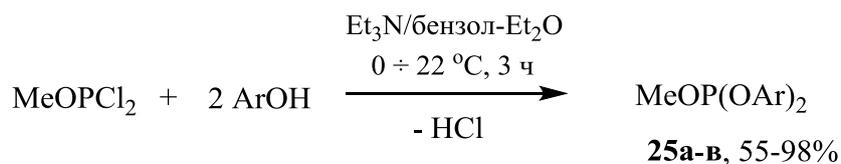
Сообщалось, что фенилдихлорфосфит взаимодействует с гексафторизопропанолом в системе  $Py/Et_2O$  ( $-10 \div 22^\circ C$ , 4 ч), образуя бис(гексафторизопропил)-фенилфосфит **24** (Схема 1.13). Выход фосфита **24** в работе не указан [40].

#### Схема 1.13



$R = Et, R_F = H(CF_2)_2CH_2$  (**23**, 60% [60]);  $R = Ph, R_F = (CF_3)_2CH$  (**24** [40])

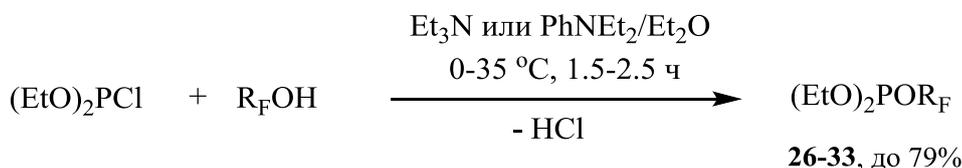
Бис(фторфенил)метилфосфиты **25a-в** получены с выходом 55-98% реакцией метилдихлорфосфита с фторзамещенными фенолами в присутствии триэтиламина (Схема 1.14). Процесс протекает при температуре  $0 \div 22^\circ C$  за 3 ч в органическом растворителе (смесь бензол : диэтиловый эфир = 1.5 : 1) [61].

**Схема 1.14**

Ar = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**25a**, 57%), 2,4-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**25б**, 55%) 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**25в**, 98%)

### 1.1.1.5. Синтез смешанных фторорганилфосфитов на основе диорганилхлорфосфитов

Диэтил(трифторэтил)фосфит **26** получен из диэтилхлорфосфита и трифторэтанол (соотношение 1 : 1) в системе диэтиланилин/диэтиловый эфир (0 ÷ 35°C, 2.5 ч) с выходом 79% (Схема 1.15) [62].

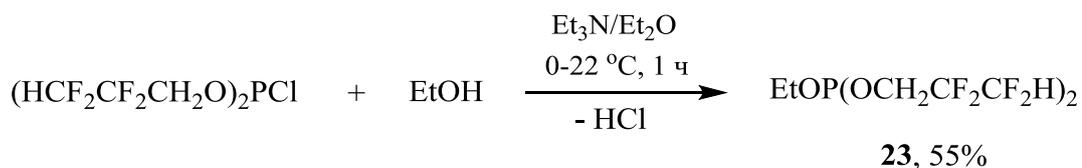
**Схема 1.15**

R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**26**, 79% [62-64]), R<sub>F</sub> = FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**27** [64]), R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C (**28** [64]),  
 R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeC (**29** [64]), R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CD<sub>3</sub>)C (**30** [64]), R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>C (**31** [64]),  
 R<sub>F</sub> = 2,4-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**32** [63]), R<sub>F</sub> = 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**33** [63])

Кратко сообщалось, что диэтилхлорфосфит взаимодействует с полифторалканолами [63, 64] или фторфенолами [63] в системе Et<sub>3</sub>N/Et<sub>2</sub>O (0 ÷ 22°C, 1.5 ч), образуя смешанные фторфосфиты **26-33** (Схема 1.15). Выходы фосфитов **26-33** в работах [63, 64] не указаны.

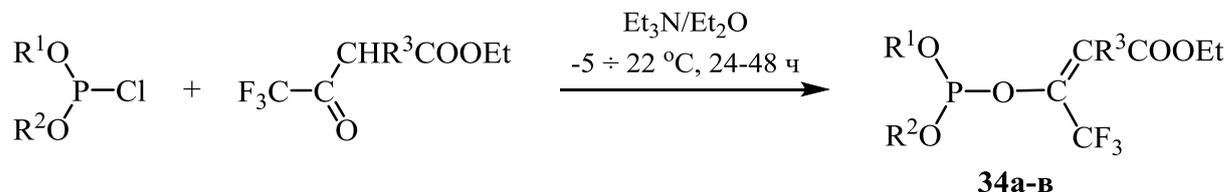
Система Et<sub>3</sub>N/Et<sub>2</sub>O (0 ÷ 22°C, 1 ч) оказалась подходящей для получения бис(тетрафторпропил)этилфосфита **23** (выход 55%) из бис(тетрафторпропил)-хлорфосфита и этанола (Схема 1.16) [60].

## Схема 1.16



Ненасыщенные фторфосфиты **34а-в** синтезированы из диорганилхлорфосфитов и трифторацетоуксусноэтилового эфира или его хлорпроизводного в системе триэтиламин/диэтиловый эфир с препаративным выходом 44-80% (Схема 1.17) [65, 66].

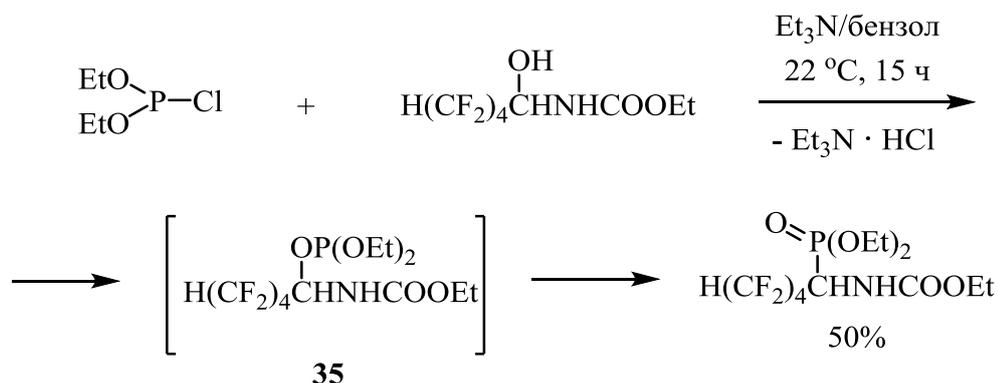
## Схема 1.17



$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Et}, \text{R}^3=\text{H}$  (**34а**, 80%);  $\text{R}^1=\text{Et}, \text{R}^2=\text{EtCOOCH}=\text{C}(\text{CF}_3), \text{R}^3=\text{H}$  (**34б**, 44%);  
 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Et}, \text{R}^3=\text{Cl}$  (**34в**, 60%)

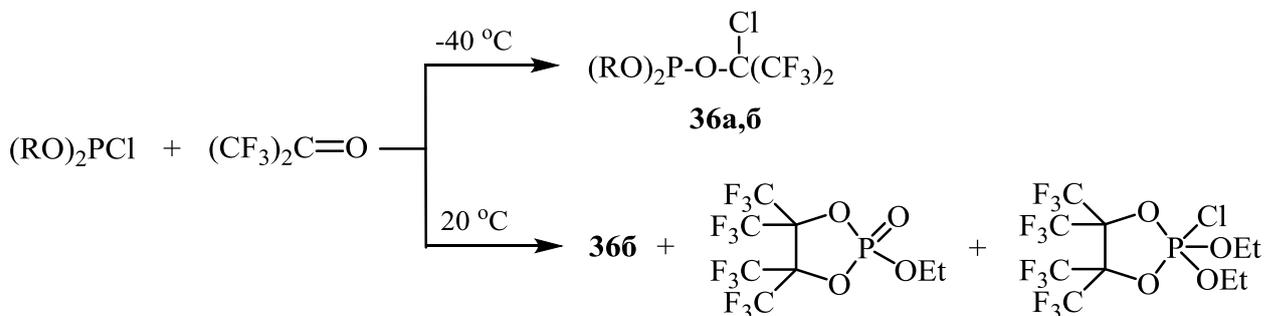
Сообщалось, что фосфорилирование диэтилхлорфосфитом этил-*N*-(1-гидроксиоктафторпентил)карбомата в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{C}_6\text{H}_6$  ( $22^\circ\text{C}$ , 15 ч) приводит к смешанному фторфосфиту **35**, который подвергается фосфит-фосфонатной перегруппировке, образуя соответствующий фосфонат с выходом 50% (Схема 1.18) [67].

## Схема 1.18



Реакция диалкилхлорфосфитов с гексафторацетоном, протекающая при низких температурах ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), приводит к образованию фторфосфитов **36a,б** с практически количественным выходом (Схема 1.19) [38, 68, 69].

Схема 1.19



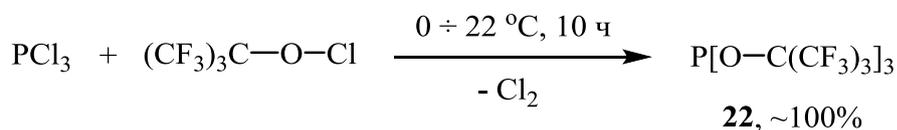
R = Me (**36a**); Et (**36б**)

Однако отмечалось, что при повышении температуры до  $20^{\circ}\text{C}$  образуется смесь продуктов (Схема 1.19) [38, 68, 69].

#### 1.1.1.6. Другие подходы к синтезу фторсодержащих ациклических фосфитов

Трис[2,2,2-трифтор-1,1-бис(трифторметил)этил]фосфит **22** синтезирован из  $\text{PCl}_3$  и 2,2,2-трифтор-1,1-бис(трифторметил)этилгипохлорита ( $0^{\circ}\text{C}$ , 10 ч) с количественным выходом (Схема 1.20) [70].

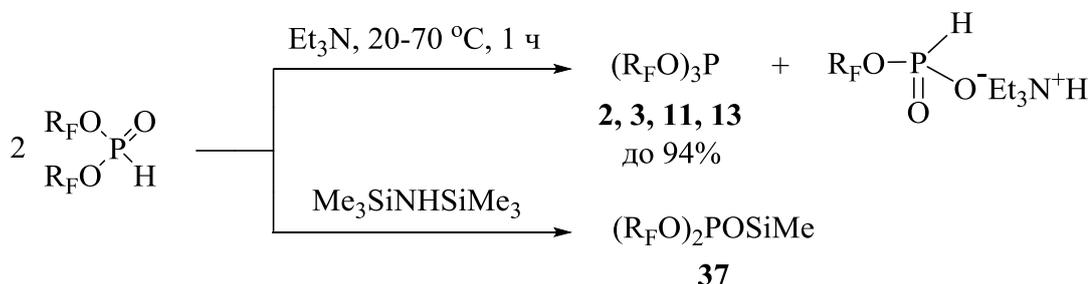
Схема 1.20



Попытки использовать этот подход (Схема 1.20) для получения  $(\text{CF}_3\text{O})_3\text{P}$  из  $\text{PCl}_3$  и  $\text{CF}_3\text{OCl}$  оказались неудачными [70].

Показано, что бис(фторалкил)-*H*-фосфонаты реагируют с триэтиламином ( $20-70^{\circ}\text{C}$ , 1 ч), образуя трис(фторалкил)фосфиты **2**, **3**, **11**, **13** (препаративный выход до 94%) и соли моно(фторалкил)фосфористых кислот (Схема 1.21) [71].

## Схема 1.21



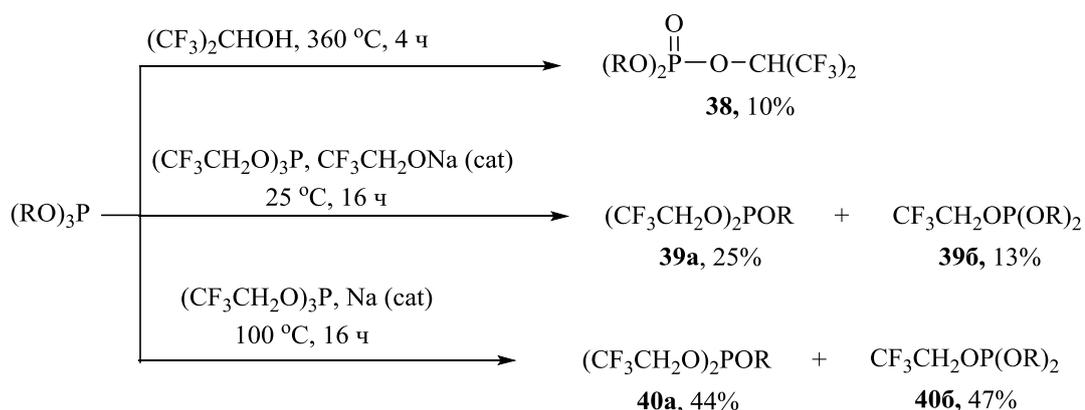
Кратко без экспериментальных подробностей сообщалось о синтезе бис(тетрафторпропил)триметилсилилфосфита **37** из гексаметилдисилазана и бис(тетрафторпропил)-*H*-фосфоната (Схема 1.21) [72].

Сообщалось, что при кипячении трифенилфосфита с гексафторизопропанолом (4 ч, соотношение 1 : 1) образуется смешанный гексафторизопропилдифенилфосфит **38** с препаративным выходом 10% (Схема 1.22) [40].

Смешанные бис(трифторэтил)фенил- и дифенил(трифторэтил)фосфиты **39а,б** получены из симметричных трифенилфосфита и трис(трифторэтил)фосфита **2** в присутствии катализатора (трифторэтилат натрия, 25°C, 16 ч) с препаративным выходом 13-25% (Схема 1.22) [73].

Нагревание симметричных триметил- и трис(трифторэтил)фосфитов в присутствии каталитических количеств металлического натрия (100°C, 16 ч) приводит к смеси исходных и смешанных фосфитов **40а,б** (Схема 1.22). Целевые смешанные фосфиты **40** из полученной смеси не были выделены, их выход (44-47%) рассчитан по данным спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  [73].

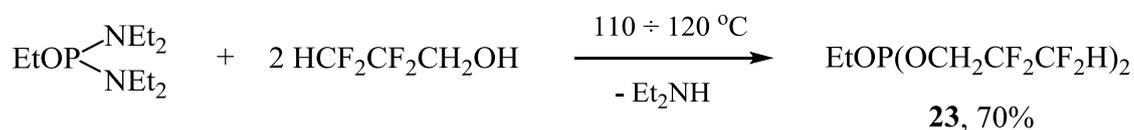
## Схема 1.22



R = Ph (**38** [40], **39a** [73], **39b** [73]); R = Me (**40a** [73], **40b** [73])

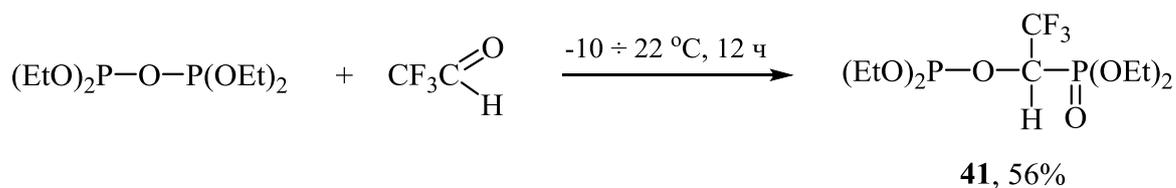
Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)этилфосфит **23** получен при нагревании диэтил(диэтиламино)фосфита и тетрафторпропанола (110-120°C) с выходом 70% (Схема 1.23) [60].

## Схема 1.23



Сообщалось, что тетраэтилпирофосфит взаимодействует с фторалем (-10 ÷ 22°C, 12 ч), образуя фторфосфит **41** с выходом 56% (Схема 1.24) [74].

## Схема 1.24

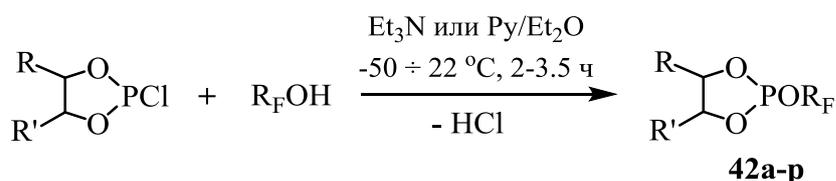
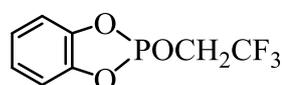
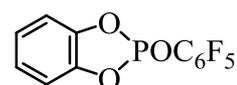
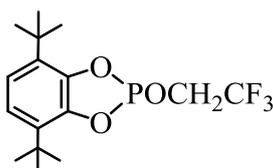
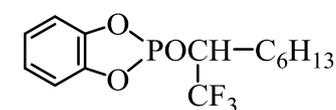
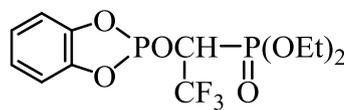
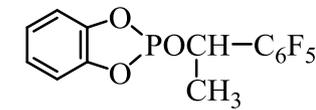
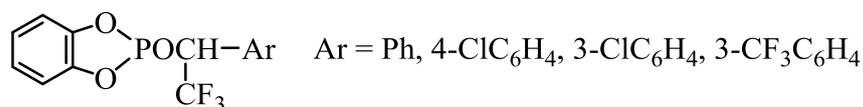


## 1.1.2. Синтез органических фторсодержащих циклических фосфитов

## 1.1.2.1. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфоланов

2-Полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы **42а-р** получены из 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов и фторированных спиртов в присутствии триэтиламина (Et<sub>2</sub>O, -20 ÷ 22°C) [75-78] или пиридина (Et<sub>2</sub>O, -50 ÷ 22°C [79, 80], Et<sub>2</sub>O : C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> = 1 : 4, -5 ÷ 22°C [81]) с препаративным выходом 24-93% (Схема 1.25).

Схема 1.25

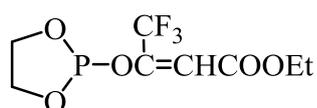
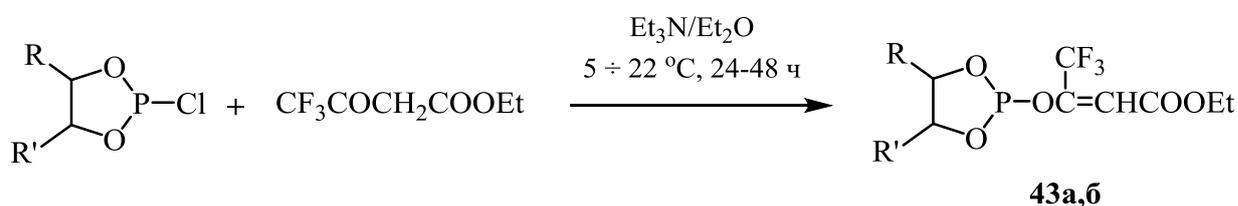
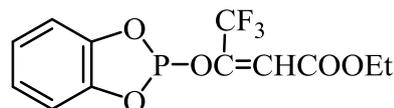
**42а**, 73% [75]**42б**, 24% [79]**42в**, 92% [75]**42г**, 72% [76]**42д**, 85% [75]**42е**, 81% [76]**42ж**, 74% [76]**42з**, 80% [77]**42и**, 65% [80]**42к**, 87% [78]**42л**, 91% [78]**42м**, 78% [81]**42н-р**, 61-93% [81]

Следует отметить, что 1,3,2-диоксафосфолан **42б** (выход 24%) синтезирован без выделения промежуточного 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана (Схема 1.25),

полученному на первой стадии реакции из  $\text{PCl}_3$  и этиленгликоля в системе  $\text{Py}/\text{Et}_2\text{O}$  ( $-30 \div 22^\circ\text{C}$ , 1.5 ч), после фильтрования реакционной смеси от гидрохлорида пиридина [79].

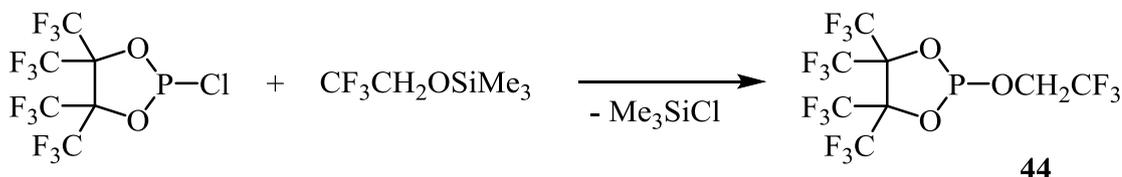
Сообщалось, что 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланы взаимодействуют с трифторацетоуксусноэтиловым эфиром в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  ( $5 \div 22^\circ\text{C}$ , 24-48 ч), образуя 1,3,2-диоксафосфоланы **43а,б**, содержащие ненасыщенные экзоциклические фрагменты, с выходом 46-61% (Схема 1.26) [66].

Схема 1.26

**43а**, 61%**43б**, 46%

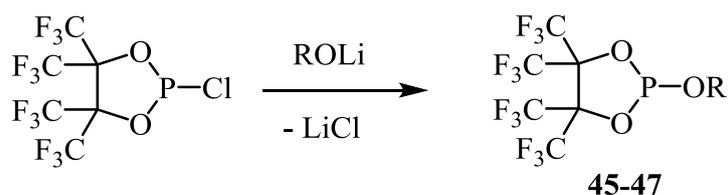
Для синтеза 2-трифторэтокси-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолана **44** предложено использовать реакцию 2-хлор-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолана с триметилсилилтрифторэтиловым эфиром (Схема 1.27) [38, 82].

Схема 1.27



Показано, что 2-хлор-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан взаимодействует с алкоголями лития, образуя 4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфоланы **45-47** с выходом 67-95% (Схема 1.28) [82].

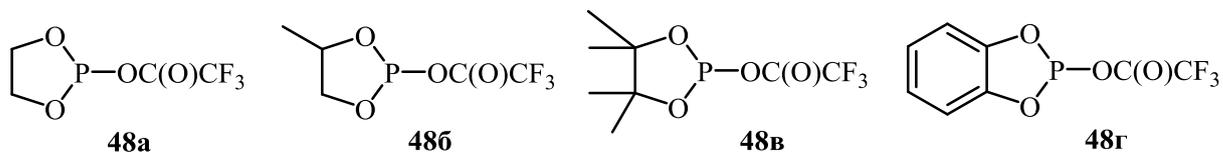
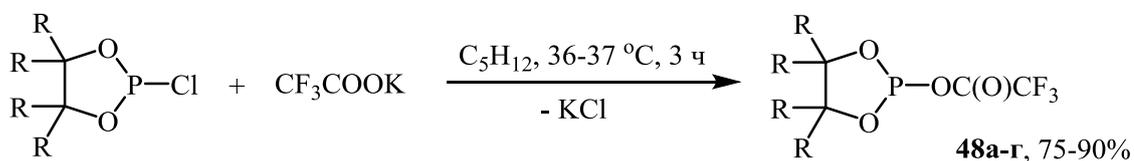
## Схема 1.28



R = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (**45**, 86%), Me<sub>3</sub>Si (**46**, 95%), CF<sub>3</sub>C(O)-, (**47**, 67%)

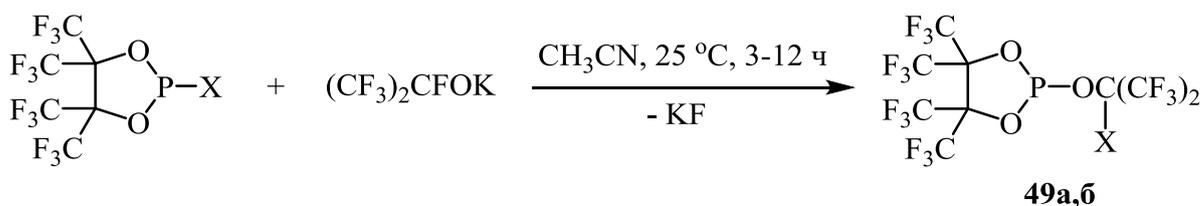
2-(Трифторацетилокси)-1,3,2-диоксафосфоланы **48а-г** синтезированы из 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов и трифторацетата калия (36-37°С, 3 ч, пентан) с выходом 75-90% (Схема 1.29) [83].

## Схема 1.29



Сообщалось, что основными продуктами реакции 2-хлор- или 2-бром-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфоланов с гептафторизопропиолатом калия (25°С, CH<sub>3</sub>CN, 3-12 ч) являются 2-[2,2,2-трифтор-1-галоген-1-(трифторметил)этокси]-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,2,3-диоксафосфоланы **49а,б** (Схема 1.30) [84].

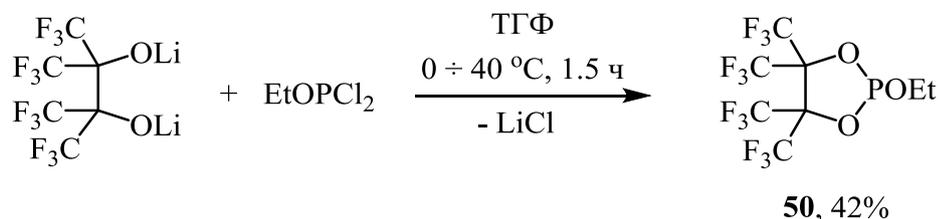
## Схема 1.30



X = Cl (**49а**), Br (**49б**)

Этилдихлорфосфит взаимодействует с диалкоголятом лития (ТГФ,  $0 \div 40^\circ\text{C}$ , 1.5 ч), образуя 2-этокси-4,4,5,5-тетраakis(трифторметил)-1,2,3-диоксафосфолан **50** с выходом 42% (Схема 1.31) [85].

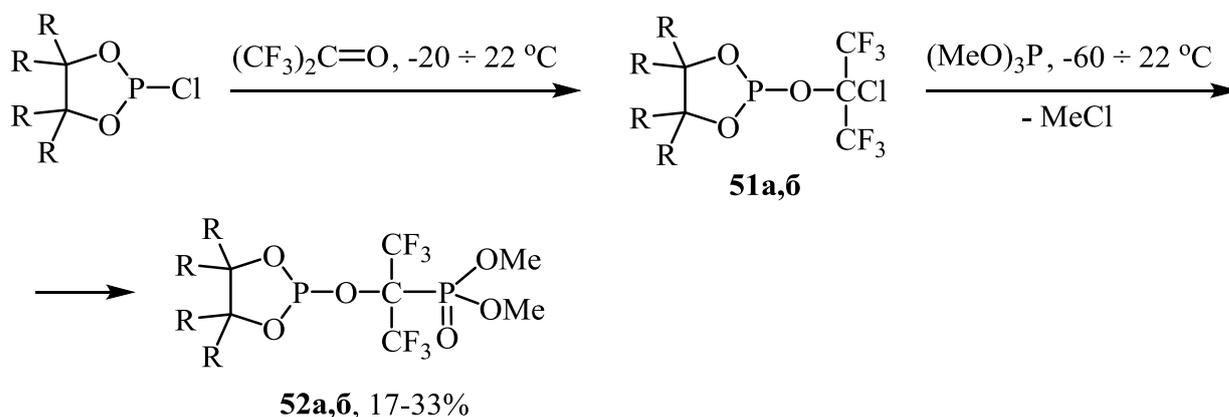
Схема 1.31



Следует отметить, что диалкоголят лития (Схема 1.31), предварительно полученный из гексафторацетона и лития (ТГФ,  $22^\circ\text{C}$ ), использован в вышеприведенном процессе без выделения [85].

Показано, что 2-хлор-1,2,3-диоксафосфоланы реагируют с гексафторацетоном ( $-20 \div 22^\circ\text{C}$ ) с образованием 2-[2,2,2-трифтор-1-хлор-1-(трифторметил)этокси]-1,2,3-диоксафосфоланов **51a,б**, взаимодействие которых с триметилфосфитом приводит к 1,2,3-диоксафосфоланам **52a,б** ( $-60 \div 22^\circ\text{C}$ ) с выходом 17-33% (Схема 1.32) [68, 69].

Схема 1.32

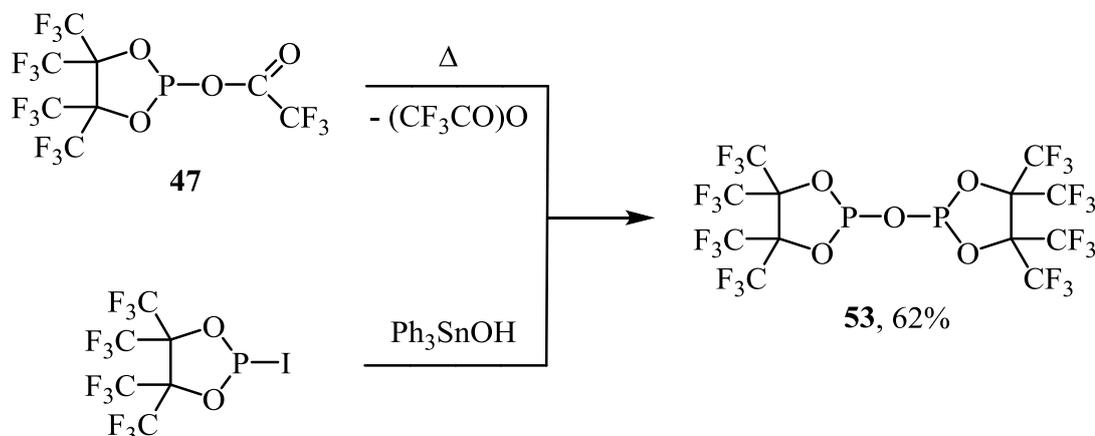


$\text{R}=\text{H}$  (**51a**, **52a**);  $\text{Me}$  (**51б**, **52б**)

При термоллизе 2-(трифторацетилокси)-4,4,5,5-тетраakis(трифторметил)-1,2,3-диоксафосфолана **47** образуется дифосфит **53** с двумя фосфолановыми кольцами (выход 62%), который также получен при взаимодействии 2-иод-4,4,5,5-тетраakis-

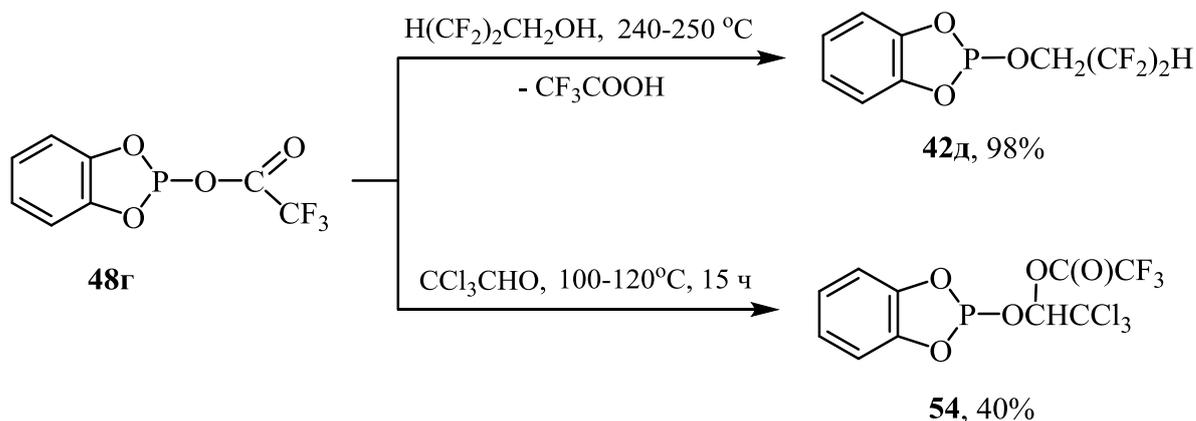
(трифторметил)-1,2,3-диоксафосфолана с трифенилгидроксиданном (Схема 1.33) [82].

Схема 1.33



При нагревании 2-(трифторацетилокси)-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолана **48г** с тетрафторпропанолом получен фосфолан **42д** (выход 98%) [86], а при взаимодействии этого же фосфита **48г** с хлоралем (100-120°C, 15 ч) происходит встраивание последнего в карбонильную связь трифторацетилокси-группы **48г** и образуется фосфолан **54** с выходом 40% (Схема 1.34) [35, 87].

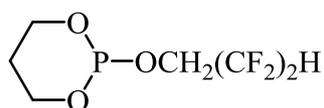
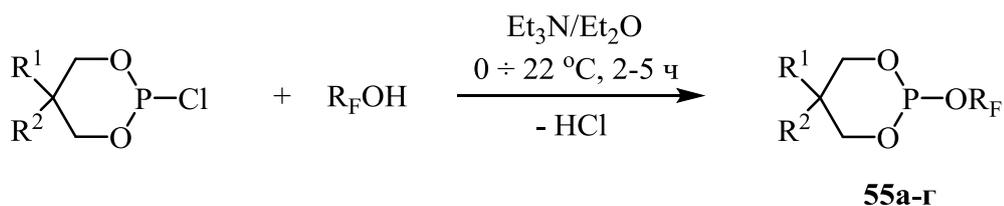
Схема 1.34



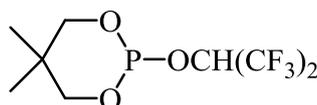
### 1.1.2.2. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфоринанов

2-Полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны **55а-г** синтезированы из 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанов и полифторалканолов в системе Et<sub>3</sub>N/Et<sub>2</sub>O (0 ÷ 22°C, 2-5 ч) с препаративным выходом 59-95% (Схема 1.35) [75, 88, 89].

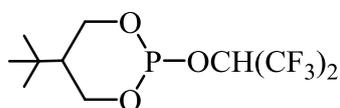
## Схема 1.35



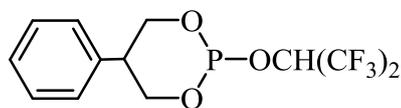
55а, 60% [75]



55б, 95% [88]



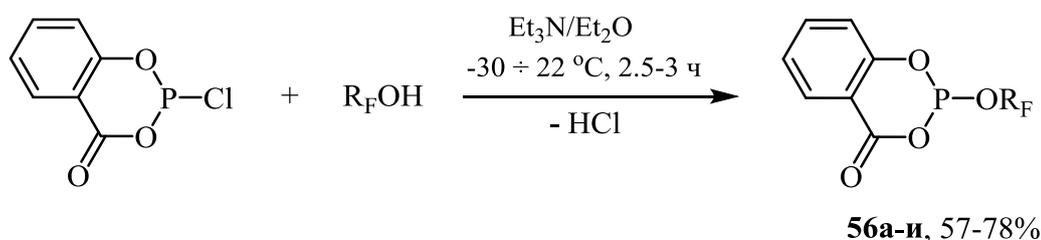
55в, 90% [88, 89]



55г, 59% [89]

В подобных условиях ( $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-30 \div 22^\circ\text{C}$ ) из 2-хлор-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринана и фторалканолов получены 2-полифторалкокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринаны **56а-и** с выходом 57-78% (Схема 1.36) [90, 91].

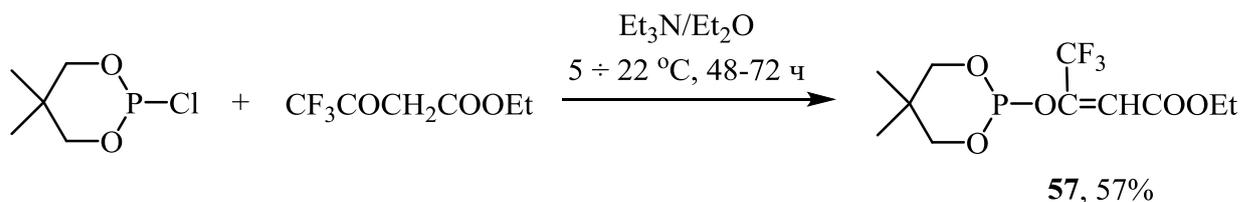
## Схема 1.36



$\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**56а**, 57% [90]);  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**56б**, 72% [90]);  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**56в**, 78% [90]);  
 $\text{CF}_3(\text{Ph})\text{CH}$  (**56г**, 65% [91]);  $\text{CF}_3(3\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{CH}$  (**56д**, 62% [91]);  
 $\text{CF}_3(3\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{CH}$  (**56е**, 58% [91]);  $\text{CF}_3(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}$  (**56ж**, 60% [91]);  
 $\text{C}_3\text{F}_7(\text{Ph})\text{CH}$  (**56з**, 65% [91]); *cyclo*- $\text{C}_6\text{F}_{11}(\text{Me})\text{CH}$  (**56и**, 71% [91]);

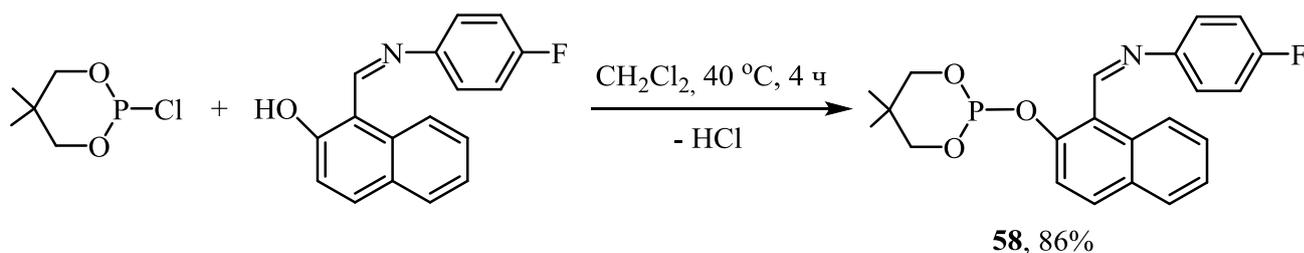
Система  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  ( $5 \div 22^\circ\text{C}$ , 48-72 ч) оказалась подходящей для синтеза 2-(1-трифторметил-2-этоксикарбонилвинилокси)-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана **57** (выход 57%) из 2-хлор-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана и трифторацетоуксусноэтилового эфира (Схема 1.37) [65, 66].

## Схема 1.37



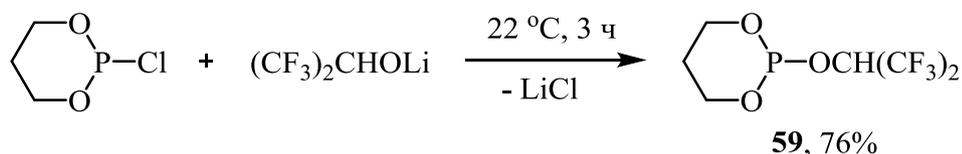
Недавно сообщалось [92] о реакции 2-хлор-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана с 1-[(4-фторфенил)имино]метил-2-нафтолом, протекающей в дихлорметане (40°C, 4 ч) без акцептора хлористого водорода и приводящей к циклическому фосфиту **58** с выходом 86% (Схема 1.38).

## Схема 1.38



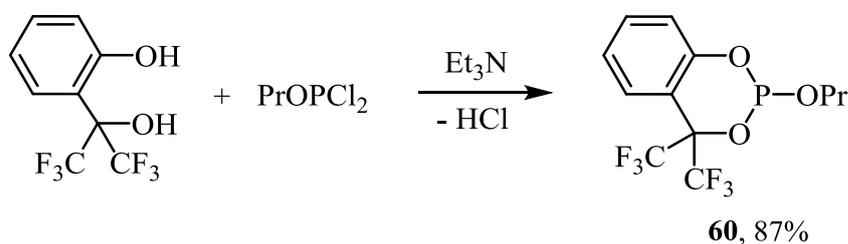
Показано, что 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринан взаимодействует с изопропиолом лития (22°C, 3 ч), образуя 2-гексафторизопропокси-1,3,2-диоксафосфоринан **59** с выходом 76% (Схема 1.39) [93].

## Схема 1.39



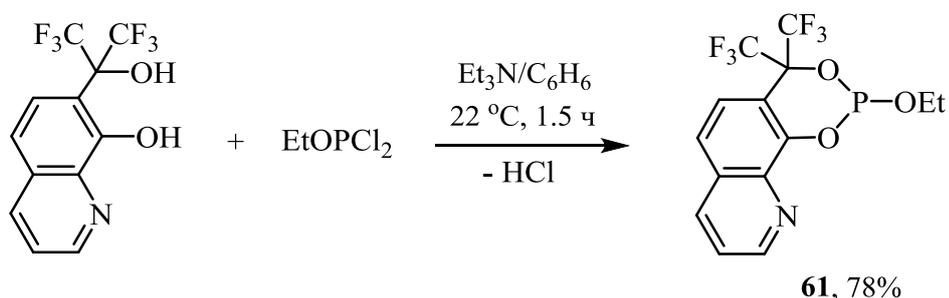
Реакцией пропилдихлорфосфита с 2-(гидроксигексафторизопропил)фенолом в присутствии триэтиламина синтезирован 1,3,2-диоксафосфоринан **60** с выходом 87% (Схема 1.40) [94].

## Схема 1.40



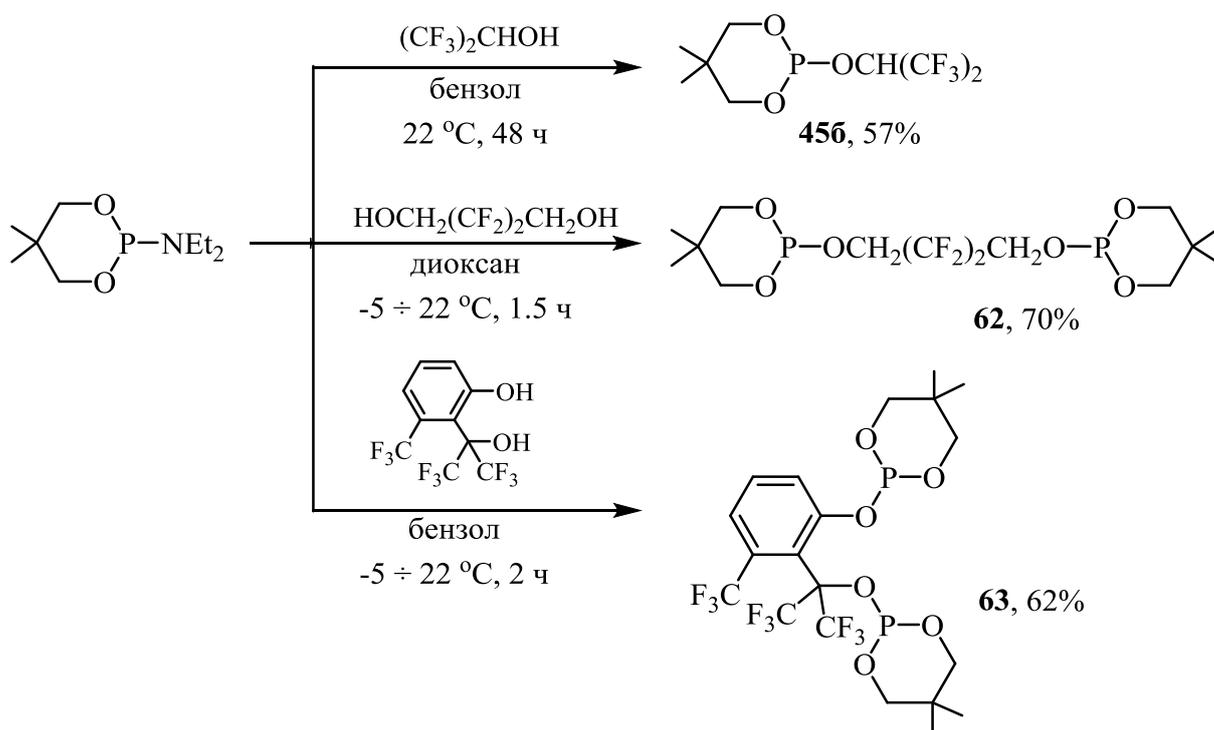
Первый представитель хинолино-1,3,2-диоксафосфоринанов **61** получен из этилдихлорфосфита и 7-(гидроксигексафторизопропил)-8-хинолинола в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{C}_6\text{H}_6$  ( $22^\circ\text{C}$ , 1.5 ч) с выходом 78% (Схема 1.41) [95].

## Схема 1.41



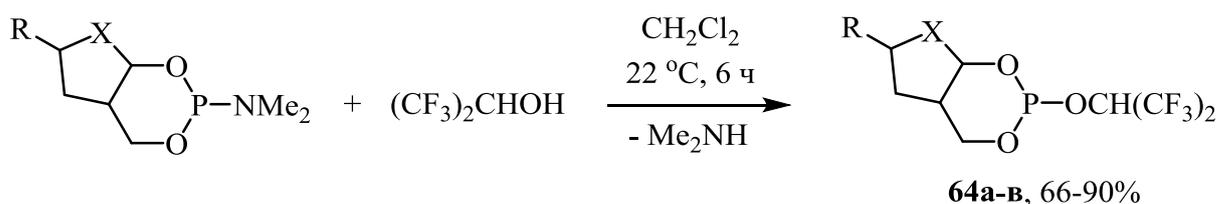
Предложен синтез (Схема 1.42) 2-гексафторизопропокси-4,5-диметил-1,3,2-фосфоринана **456** (выход 57%) и дифосфитов **62**, **63** (выход 62-70%) реакциями 2-(диэтиламидо)-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана с гексафторизопропанолом или диолами. Процесс протекает в органическом растворителе (бензол, диоксан) при температуре  $-5 \div 22^\circ\text{C}$  в течение 1.5-48 ч [96].

## Схема 1.42



Подобным образом (Схема 1.42) из соответствующих 2-(диметилами́до)-1,3,2-диоксафосфоринанов и гексафторизопропанола ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 22 °C, 6 ч) получены 2-гексафторизопропокси-1,3,2-фосфоринаны **64а-в** с выходом 66-90% (Схема 1.43) [89].

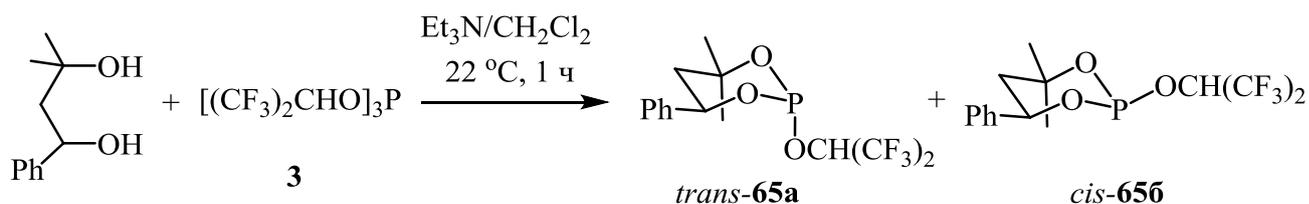
## Схема 1.43



R = H, X = O (**64а**, 66%); R = тимин-1-ил, X = O (**64б**, 90%); R = H, X =  $\text{CH}_2$  (**64в**, 68%)

Трис(гексафторизопропил)фосфит **3** взаимодействует с 3-метил-1-фенил-1,3-бутандиолом в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (22 °C, 1 ч) образуя 4,4-диметил-6-фенил-2-гексафторизопропил-1,3,2-диоксафосфоринан **65** (в виде смеси *транс*- и *цис*-изомеров, соотношение 1 : 2) с выходом 89% (Схема 1.44) [37].

## Схема 1.44



Авторы отмечают (Схема 1.44) [37], что соотношение *транс*- и *цис*-изомеров зависит от температуры и растворителя: при проведении реакции в дихлорметане при более низкой температуре ( $-78 \div 22^\circ\text{C}$ ) или в ацетонитриле ( $22^\circ\text{C}$ ) возрастает доля *цис*-изомера (соотношение *транс*- : *цис*- = 1 : 3.3), в случае ТГФ ( $22^\circ\text{C}$ ), преобладает *транс*-изомер (соотношение *транс*- : *цис*- = 1 : 0.8).

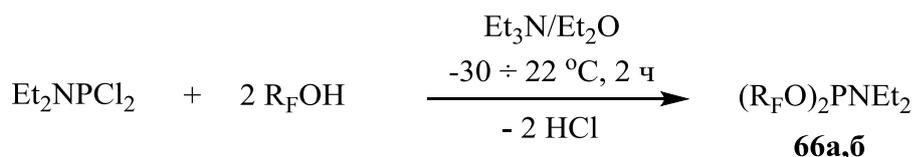
## 1.1.3. Синтез органических фторсодержащих амидофосфитов

В данном разделе рассмотрены основные подходы к синтезу ациклических и циклических фторсодержащих амидо- и диамидофосфитов с тремя органическими заместителями.

## 1.1.3.1. Синтез фторсодержащих амидофосфитов

Дихлордиэтиламидофосфит взаимодействует с трифторэтанолом или пентафторфенолом в системе  $\text{Et}_3\text{N/Et}_2\text{O}$  ( $-30 \div 22^\circ\text{C}$ , 2 ч), образуя бис(трифторэтил)- или бис(пентафторфенил)амидофосфиты **66a,б** с выходом до 87% (Схема 1.45) [97, 98].

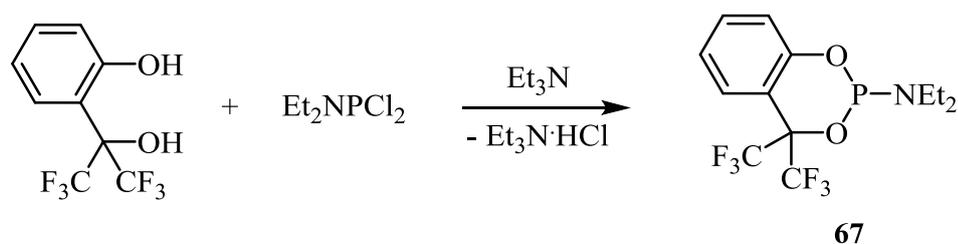
## Схема 1.45



$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**66a**, [98]),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**66b**, 87% [97])

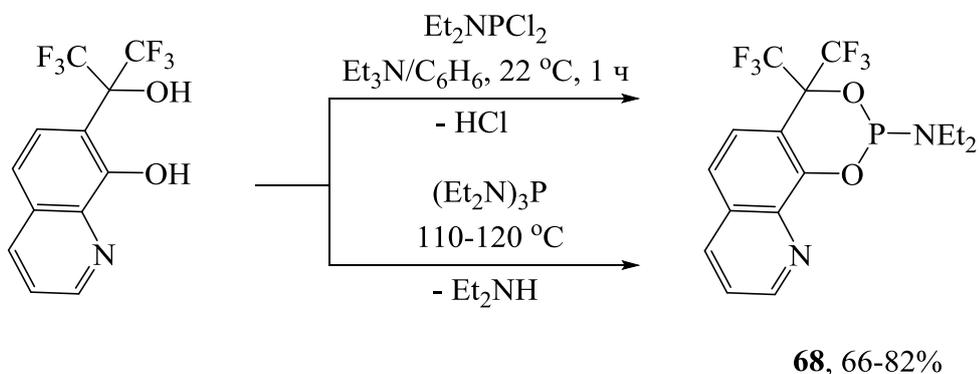
Кратко сообщалось, что фосфорилирование 2-(гидроксигексафторизопропил)-фенола дихлордиэтиламинофосфитом в присутствии триэтиламина приводит к образованию 2-амидо-1,3,2-диоксафосфоринана **67** (Схема 1.46) [94].

Схема 1.46



Хинолино-1,3,2-диоксафосфоринан **68** с экзоциклической диэтиламиногруппой получен из дихлордиэтиламинофосфита и 7-(гидроксигексафторизопропил)-8-хинолинола в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{C}_6\text{H}_6$  ( $22^\circ\text{C}$ , 1 ч) с выходом 82% (Схема 1.47) [95].

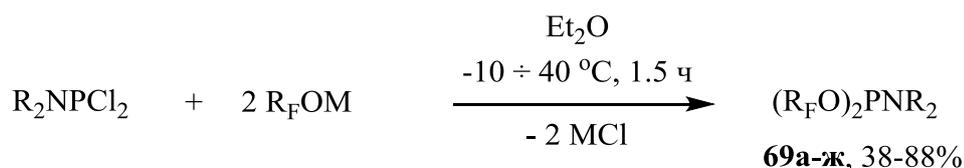
Схема 1.47



Фосфоринан **68** (выход 66%) синтезирован также фосфорилированием 7-(гидроксигексафторизопропил)-8-хинолинола гексаэтилтриаминофосфитом при  $110-120^\circ\text{C}$  (Схема 1.47) [95].

Бис(полифторалкил)амидофосфиты **69а-ж** получены из дихлорамидофосфитов и полифторалкоголятов натрия ( $-10 \div 22^\circ\text{C}$ , 1.5 ч) [99] или лития ( $0 \div 40^\circ\text{C}$ , 1-2 ч) [100, 101] с выходом 38-88% (Схема 1.48).

## Схема 1.48

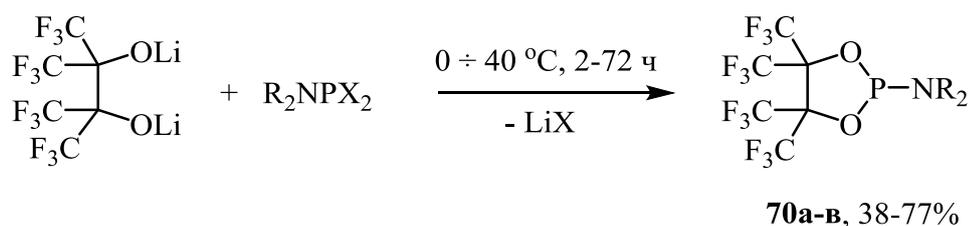


- R = Et, R<sub>F</sub> = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, M = Na (**69а**, 74% [99]);  
 R = Et, R<sub>F</sub> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>, M = Na (**69б**, 67% [99]);  
 R = Me, R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, M = Li (**69в**, 84% [100]);  
 R = Et, R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, M = Li (**69г**, 85% [100]);  
 R = SiMe<sub>3</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, M = Li (**69д**, 81% [101]);  
 R = SiMe<sub>3</sub>, R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, M = Li (**69е**, 38% [100]);  
 R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, M = Li (**69ж**, 88% [100])

Следует отметить, что для синтеза бис(трифторэтил)амидофосфита **69д** исходные бис(триметилсилил)дихлорамидофосфит, полученный из гесаметилдисилазана, *n*-BuLi и PCl<sub>3</sub> (-78 ÷ 22°C, 2 ч, Et<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), и трифторэтилат лития, приготовленный из *n*-BuLi и трифторэтанола (0 ÷ 22°C, 1 ч, Et<sub>2</sub>O), использовались без выделения (Схема 1.48) [101].

Взаимодействием дигалогенамидофосфитов с дилитийалкоголятом (0 ÷ 40°C, 2-72 ч) получены 2-амидо-4,4,5,5-трифторметил-1,3,2-диоксафосфоланы **70а-в** с выходом 38-77% (Схема 1.49) [85, 102].

## Схема 1.49



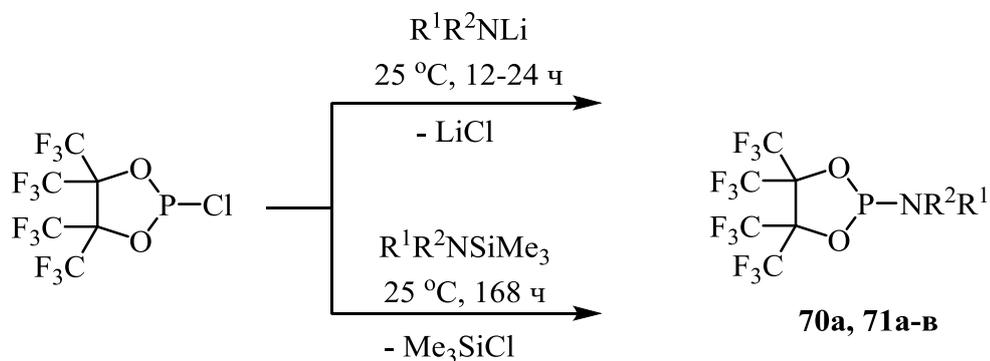
- R = H, X = F (**70а**, 68% [102]); R = Me, X = Cl (**70б**, 77% [102]);  
 R = Et, X = Cl (**70в**, 38% [85]);

Авторы отмечают [85], что для 2-амидо-1,3,2-диоксафосфолана **70в** исходный диалкоголят лития (Схема 1.49), приготовленный из гексафторацетона и лития в ТГФ (22°C), использовался без выделения [85].

Показано, что 2-хлор-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан реагирует с амидами лития (такими как H<sub>2</sub>NLi [103] и (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi [102]) или с

аминосиланами [102], образуя 2-амидо-1,3,2-диоксафосфоланы **70а**, **71а-в** с выходом 69-100% (Схема 1.50).

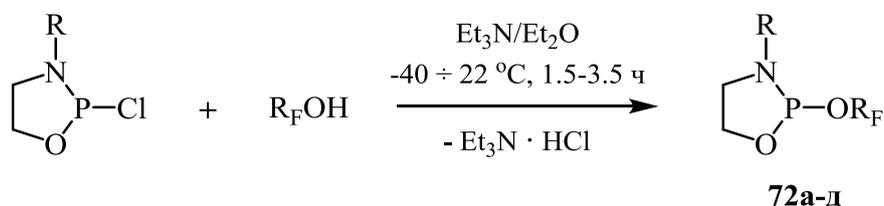
### Схема 1.50



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  (**70а**, 69% [103]);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}$  (**71а**, ~100% [102]);  
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = t\text{-Bu}$  (**71б**, 77% [102]);  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}_3\text{Si}$  (**71в**, ~100% [102])

2-Полифторалкокси-1,3,2-оксазафосфолидины **72а-д** синтезированы из 2-хлор-1,3,2-оксазофосфолидинов и фторированных спиртов в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  ( $-40 \div 22^\circ\text{C}$ , 1.5-3.5 ч) с выходом 43-90% (Схема 1.51) [78, 104].

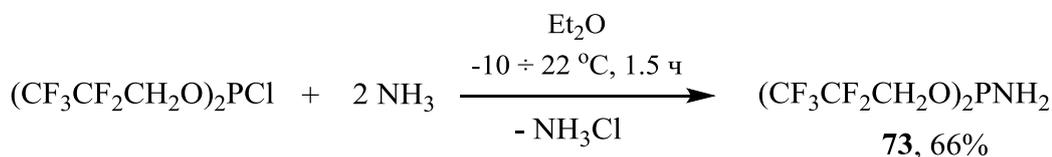
### Схема 1.51



$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R} = \text{H}$  (**72а**, 43% [104]);  $\text{R}_\text{F} = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{R} = \text{H}$  (**72б**, 62% [104]);  
 $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (**72в**, 90% [78]);  $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})]\text{CH}$ ,  
 $\text{R} = \text{Me}$  (**72г**, 85% [78]);  $\text{R}_\text{F} = \text{Me}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{CH}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (**72д**, 82% [78])

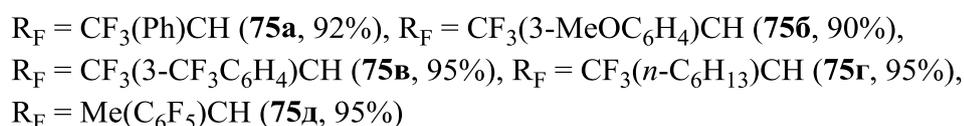
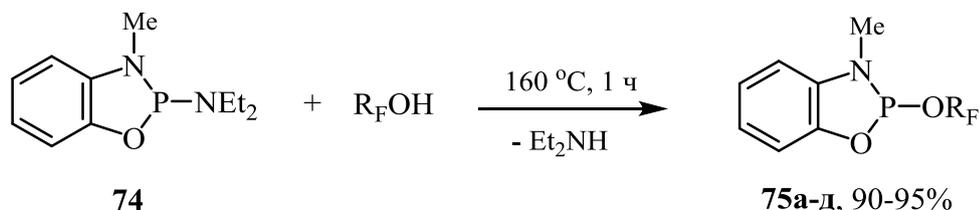
Взаимодействие (пентафторпропил)хлорфосфита с аммиаком ( $-10 \div 22^\circ\text{C}$ , 1.5 ч, соотношение 1 : 2) приводит к бис(пентафторпропил)амидофосфиту **73** с выходом 66% (Схема 1.52) [99].

### Схема 1.52



При нагревании (160°C, 1 ч) 2-диэтиламино-4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолидина **74** с фторированными вторичными спиртами образуются 2-полифторалкокси-4,5-бензо-1,3,2-оксазофосфолидины **75а-д** с высоким выходом (Схема 1.53) [78].

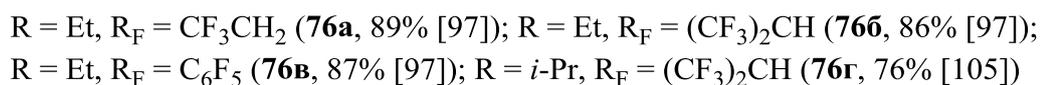
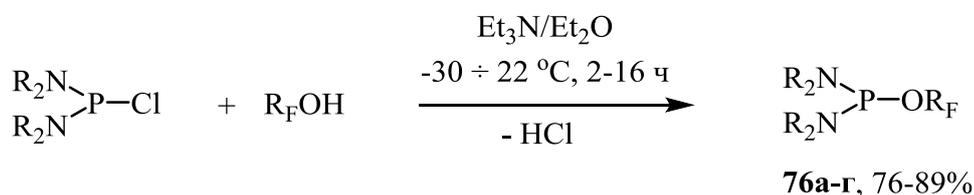
Схема 1.53



### 1.1.3.2. Синтез фторсодержащих диамидофосфитов

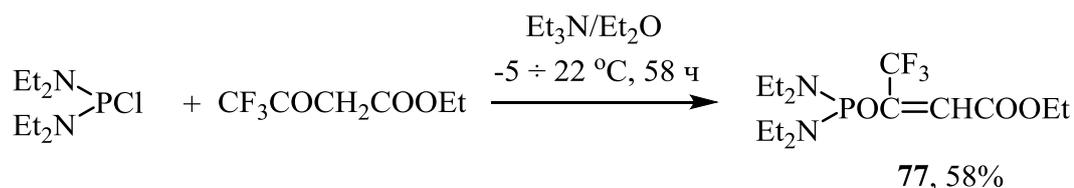
Бис(диалкиламино)хлорфосфиты реагируют с фторированными спиртами в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  (-30 ÷ 22°C, 2-16 ч) с образованием фторсодержащих диамидофосфитов **76а-г** с выходом 76-89% (Схема 1.54) [97, 105].

Схема 1.54



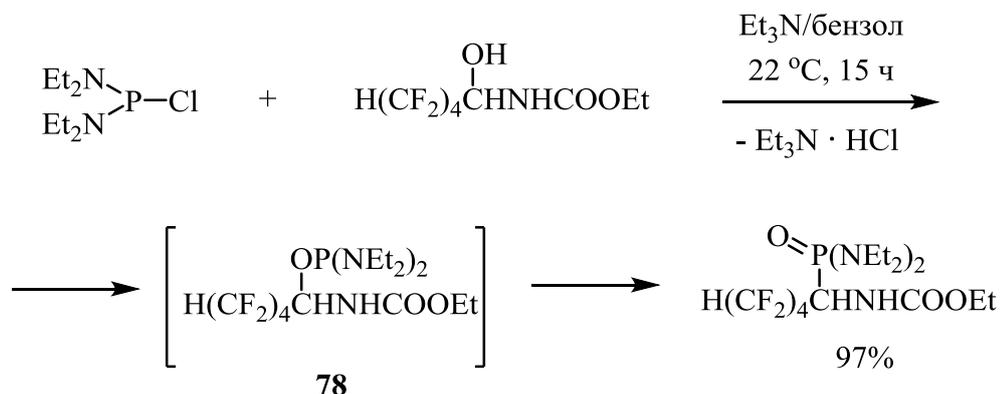
Диамидофосфит **77** с фторированным ненасыщенным заместителем получен из диэтиламинохлорфосфита и трифторацетоуксусноэтилового эфира в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  (-5 ÷ 22°C, 58 ч) с препаративным выходом 58% (Схема 1.55) [66].

## Схема 1.55



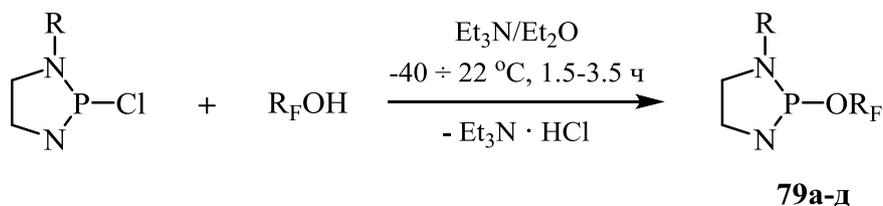
Фосфорилирование бис(диэтиламино)хлорфосфитом этил-*N*-(1-гидроксиоктафторпентил)карбомата в системе Et<sub>3</sub>N/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (22°C, 15 ч) приводит к промежуточному диамидофосфиту **78**, который подвергается фосфит-фосфонатной перегруппировке до соответствующего диамидофосфоната с выходом 97% (Схема 1.56) [67].

## Схема 1.56



2-Полифторалкокси-1,3,2-диазафосфолидины **79а-д** получены из 2-хлор-1,3,2-оксазофосфолидинов и фторированных спиртов в системе Et<sub>3</sub>N/Et<sub>2</sub>O (-40 ÷ 22°C, 1.5-2 ч) с выходом 60-98% (Схема 1.57) [78, 104].

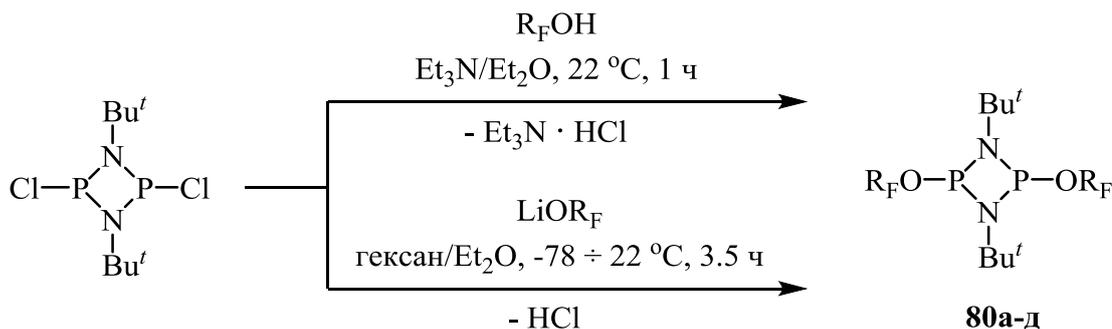
## Схема 1.57



R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R = H (**79а**, 60% [104]); R<sub>F</sub> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, R = H (**79б**, 65% [104]);  
 R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>(Ph)CH, R = Me (**79в**, 88% [78]); R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>[(EtO)<sub>2</sub>P(O)]CH,  
 R = Me (**79г**, 96% [78]); R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>(*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)CH, R = Me (**79д**, 98% [78])

Показано, что 1,3-ди(*t*-бутил)-2,4-дихлор-1,3,2,4-диазидифосфетидины взаимодействуют с полифторалканолами ( $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $22^\circ\text{C}$ , 1 ч) [106] или с фторалкоголями лития ( $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-78 \div 22^\circ\text{C}$ , 3.5 ч) [107, 108], образуя 1,3-ди(*t*-бутил)-2,4-ди(полифторалкокси)-1,3,2,4-диазидифосфетидины **80а-д** с выходом 40-78% (Схема 1.58).

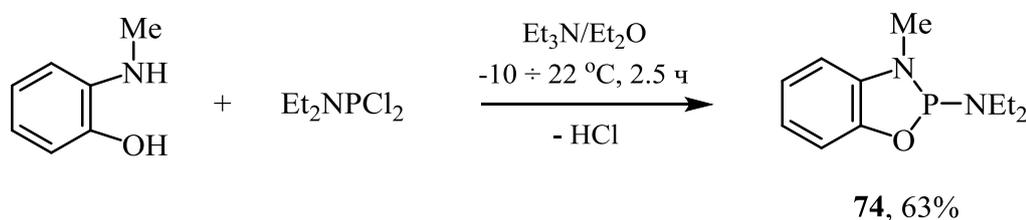
Схема 1.58



$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**80а**, 65% [106]);  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$  (**80б**, 75% [108]);  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**80в**, 50% [108]);  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**80г**, 78% [107], 70% [108]);  
 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$  (**80д**, 40% [108])

Система  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  ( $-10 \div 22^\circ\text{C}$ , 2.5 ч) оказалась подходящей для синтеза 2-диэтиламино-4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолидина **74** (выход 63%) из дихлордиэтиламинофосфита и 2-метиламинофенола (Схема 1.59) [78].

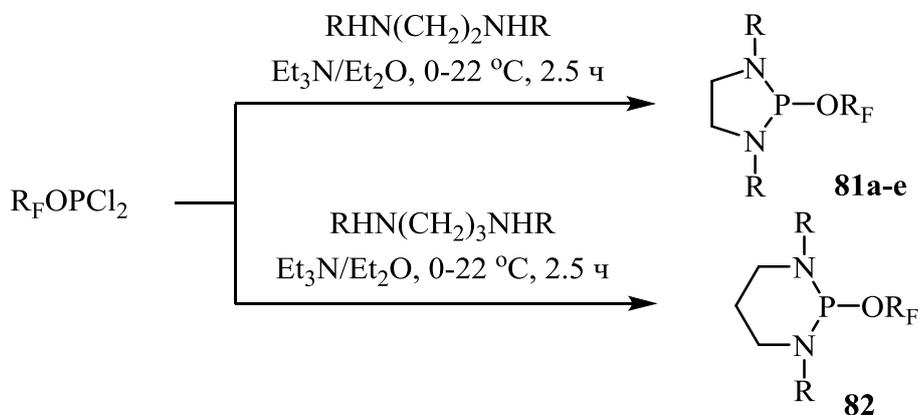
Схема 1.59



Реакция фторалкированных дихлорфосфитов с диаминами, такими как 1,2-этанdiamин или 1,3-пропандiamин, в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  ( $0 \div 22^\circ\text{C}$ , 2.5 ч) приводит

к образованию циклических диамидофосфитов **81a-e**, **82** с выходом 75-87% [78] (Схема 1.60).

Схема 1.60



R = *i*-Pr, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>(Ph)CH (**81a**, 87%); R = *i*-Pr, R<sub>F</sub> = Me(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)CH (**81б**, 80%);  
 R = *t*-Bu, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>(Ph)CH (**81в**, 84%); R = *t*-Bu, R<sub>F</sub> = Me(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)CH (**81г**, 86%);  
 R = Ph, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>(Ph)CH (**81д**, 83%); R = Ph, R<sub>F</sub> = Me(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)CH (**81е**, 75%);  
 R = *i*-Pr, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>(Ph)CH (**82**, 84%)

#### 1.1.4. Некоторые практически полезные свойства органических фторсодержащих фосфитов

В последние годы органические фторсодержащие фосфиты нашли применение как антипиреновые и окислительные добавки в электролиты литий-ионных батарей [19, 20, 22, 23, 109]. Показано, что эффективными добавками являются симметричные трис(полифторалкил)фосфиты, такие как трис(трифторэтил)фосфит [22, 23, 109] и трис(гексафторизопропил)фосфит [20], а также циклические фосфиты, например 2-октафторпентилокси-1,3,2-диоксафосфоринан [19]. В патентах последнего десятилетия [110-115] в качестве добавок к электролитам предлагалось использовать симметричные трис(полифторалкил)фосфиты [110], смешанные алкилбис(полифторалкил)-фосфиты [111], 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы [110] и фосфоринаны [112], а также ациклические амидофосфиты [113] и диамидофосфиты [114, 115] с полифторалкильными заместителями.

Следует отметить обзоры [11, 17] и работы последних лет [18, 116], в которых имеются сведения о применении симметричных и смешанных фторированных

фосфитов в качестве антипиренов, в частности для текстильной промышленности и химии полимеров.

Традиционно фосфиты применяются как лиганды для металлокомплексов различного назначения. На основе органических фторсодержащих фосфитов получены комплексы железа [57], никеля [40], рутения [30, 32, 33], родия [14, 78, 81, 117-120], вольфрама [33], иридия [29], золота [31], палладия [32], платины [58], золота [31, 34]. В качестве лигандов использовались симметричные трис(фторалкил)фосфиты [14, 29-33, 40, 57, 117-120], трис(фторарил)фосфиты [29, 40, 52, 58], смешанные фенил- и дифенилфосфиты с гексафторизопропильным заместителем [40], 1,3,2-диоксафосфоланы с фторсодержащим экзоциклическим заместителем [78, 81], циклические амидо- и диамидофосфиты [78]. Показано, что синтезированные металлокомплексы являются эффективными катализаторами реакций циклодимеризации изопрена [40], циклоизомеризации диенов [118], циклопропанирования стиролов [31], циклизации [31, 32], гидроарилрования [31], C-H арилрования [117, 119], C-H сочетания аренов и иодаренов [14, 120], гидроформилирования [14, 52, 78, 81], гидросилилирования [29], а также процесса отверждения силиконового каучука [58].

Органические фторсодержащие фосфиты и амидофосфиты широко используются как прекурсоры лекарственных средств [8, 24-28, 38, 54, 105, 121, 122]. Среди исследований в этой области следует отметить обзоры [8, 24, 38] и работы последнего десятилетия [25-28].

Трис(полифторалкил)фосфиты являются исходными соединениями для получения фосфонатов с полифторалкильными заместителями, последние, в частности, обладают противовирусной активностью [25, 27] и являются ферментативными ингибиторами [26, 28]. Сообщалось, что трис(гексафторизопропил)фосфит [54, 121], бис(трифторэтил)триметилсилилфосфит [122], и бис(диизопропиламида)гексафторизопропилфосфит [105] оказались мягкими фосфорилирующими агентами в синтезе нуклеотидов.

Следует отметить ряд работ [24, 25, 27, 28, 35-38, 63, 65, 66, 73], демонстрирующих применение органических фторсодержащих ациклических и

циклических фосфитов в качестве реакционноспособных строительных блоков для органического синтеза. Имеются патентные данные [123-125] об использовании симметричных и смешанных фторсодержащих ациклических фосфитов как исходных соединений для синтеза фосфазенов.

По патентным данным фторсодержащие циклические фосфиты и дифосфиты с 1,3,2-диоксафосфолановыми кольцами применяются в качестве смазочных материалов для оптоэлектроники [126].

## 1.2. Синтез органических фторсодержащих фосфатов и некоторые их свойства

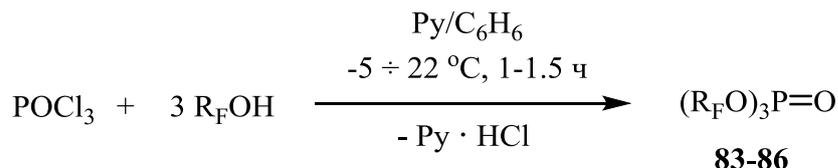
В настоящем разделе рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о синтезе и практически полезных свойствах фторсодержащих ациклических фосфатов с тремя органическими заместителями, а также фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов.

### 1.2.1. Синтез фторсодержащих ациклических фосфатов

Традиционным подходом к синтезу фторсодержащих ациклических фосфатов являются реакции фосфорилирования фторалканолов галогенидами фосфора (III), такими как  $\text{POCl}_3$ , органилдихлорфосфиты или диорганилхлорфосфиты.

#### 1.2.1.1. Реакции $\text{POCl}_3$ с фторалканами

Простейшие представители симметричных фторалкилфосфатов трис(2-фторэтил)фосфат **83** и трис(2,2,2-трифторэтил)фосфат **84** были получены из  $\text{POCl}_3$  и фторалканолов ( $5 \div 22^\circ\text{C}$ , 1-1.5 ч) в системе  $\text{Ru}$ /бензол в середине прошлого столетия (Схема 1.61) [39, 44].

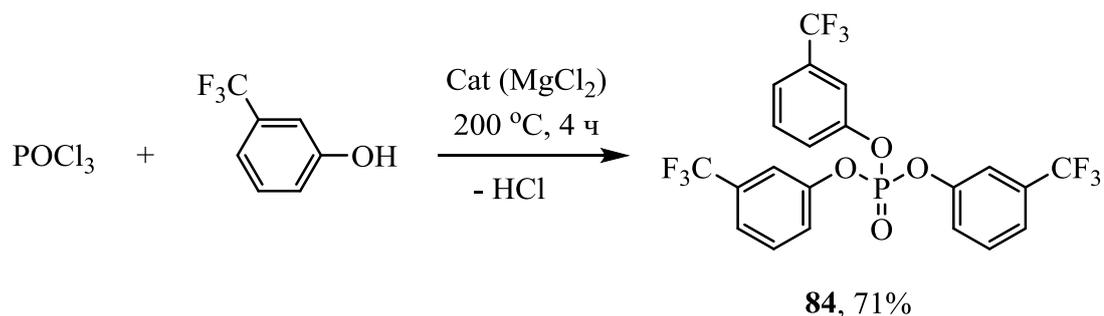
**Схема 1.61**

$\text{R}_F = \text{FCH}_2\text{CH}_2$  (**83**, 60%) [39];  $\text{CF}_3\text{CH}_2$  (**84**, 68%) [44];

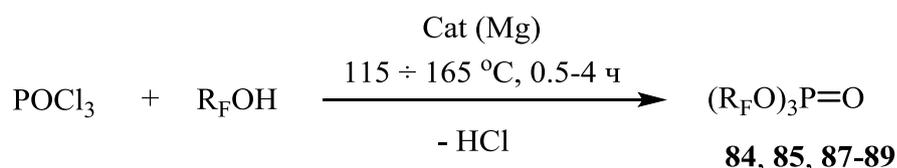
$\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**85**, 44%) [127];  $\text{R} = m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**86**, 81%) [127]

Позднее в аналогичных условиях (Схема 1.61) синтезированы трис(гептафторбутил)фосфат **85** (выход 44%) и трис(*m*-трифторметилфенил)-фосфат **86** (выход 81%), причем для получения последнего требуется дополнительное нагревание реакционной смеси (80-85°, 0.5 ч) [127].

По патентным данным [128] нагревание  $\text{POCl}_3$  с *m*-трифторметилфенолом в присутствии  $\text{MgCl}_2$  (200°C, 4 ч) приводит к трис(*m*-трифторметилфенил)фосфату **86** с выходом 71% (Схема 1.62) [128].

**Схема 1.62**

Каталитический метод фосфорирования полифторалканолов  $\text{POCl}_3$  (115-165°C, Mg), разработанный М. И. Кабачником и сотр., привел к синтезу ряда трис(полифторалкил)фосфатов **84**, **85**, **87-89** с выходом 68-84% (Схема 1.63) [129].

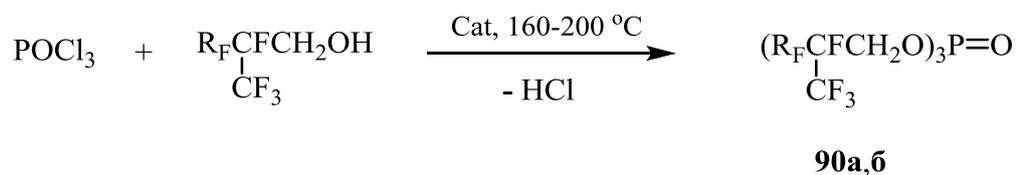
**Схема 1.63**

$\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**84**, 84%);  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**85**, 84% [129], 95% [130]);  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**87**, 80%);  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  (**88**, 68%);  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**89**, 80%)

Изучена эффективность катализаторов фосфорилирования гептафторбутанола хлорокисью фосфора при 160°C (Схема 1.63) [129, 130]. В качестве катализаторов исследованы Be, Mg, Ca, Al, соли металлов I-III групп, соли аммония и фосфония, амиды карбоновых и фосфорных кислот, эфиры фосфоновых и фосфиновых кислот, третичные фосфиноксиды (в том числе три последних класса фосфорорганических соединений содержали полифторалкильные заместители), диметилсульфоксид и органические соли лития (в том числе фосфорные соли лития с полифторалкильными заместителями). Показано, что наиболее эффективными и удобными катализаторами изучаемого процесса являются Mg и CaCl<sub>2</sub>, при этом максимальный выход фторфосфата **85** достигает 95% [130], а без катализатора выход **85** не превышает 16% (Схема 1.63) [129].

Реакцией POCl<sub>3</sub> с полифторалканолами, имеющими разветвление в β-положении цепи полифторалкильного радикала, в присутствии катализатора (160-200°C) получены трис(полифторалкил)фосфаты **90а,б** с выходом 90-94% (Схема 1.64) [130].

#### Схема 1.64

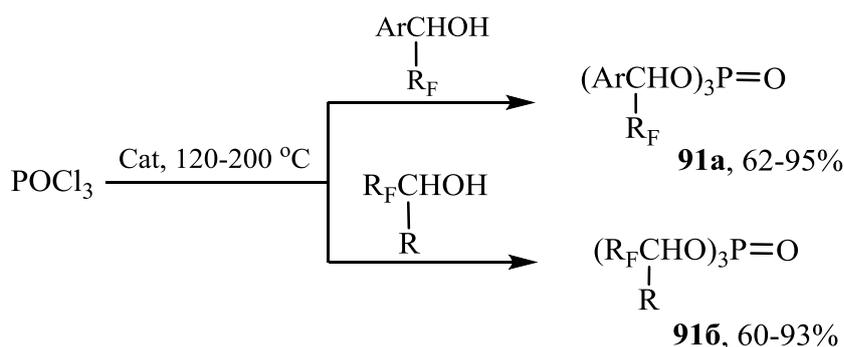


R<sub>F</sub> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O (**90а**, 90%); C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O (**90б**, 94%);

Cat = LiCl, Mg, Ph<sub>3</sub>PO, (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>P(O)OLi

Сообщалось о распространении метода каталитического фосфорилирования на полифторалканолы вторичной структуры, такие как α-полифторалкилбензиловые спирты и алкил(полифторалкил)карбинолы, в результате синтезированы фторфосфаты **91а,б** с выходом 60-95% (Схема 1.65) [130].

## Схема 1.65

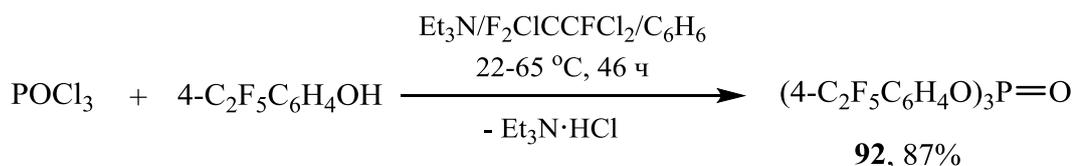


$\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{cyclo-C}_6\text{F}_{11}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$

$\text{Cat} = \text{Mg}, \text{CaCl}_2, \text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{HCO}_2\text{Li}, [\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{OLi}$

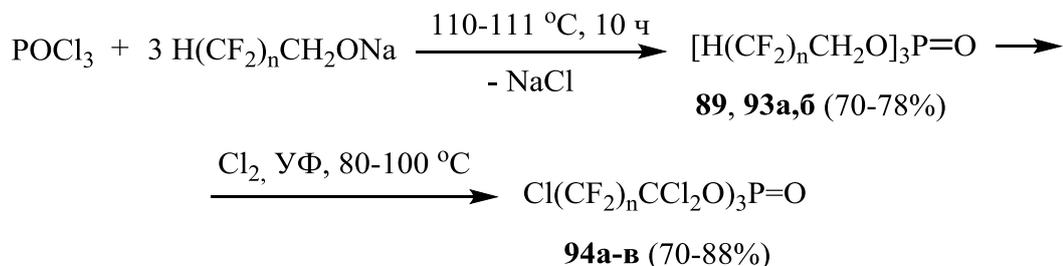
Трис(4-пентафторэтил)фенилфосфат **92** получен из  $\text{POCl}_3$  и 4-пентафторэтилфенола в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{бензол}/1,1,2\text{-трифтор-}1,2,2\text{-трихлорэтан}$  (фреон-113) с выходом 87% (Схема 1.66) [131].

## Схема 1.66

1.2.1.2. Реакции  $\text{POCl}_3$  с алкоголями фторалканолов

Трис(полифторалкил)фосфаты **89, 93а,б** (выход 70-78%) синтезированы из  $\text{POCl}_3$  и фторалкоголей натрия (приготовленных из соответствующих спиртов-теломеров  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $n = 1\text{-}3$ ) в кипящем толуоле за 10 ч (Схема 1.67) [132].

## Схема 1.67

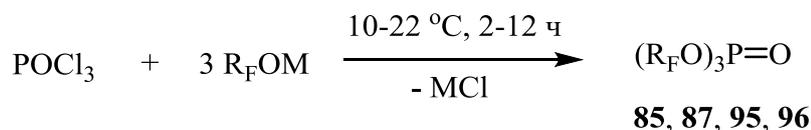


$n = 2$  (**93а, 94а**),  $4$  (**89, 94б**),  $6$  (**93б, 94в**)

Показано, что хлорирование фторалкилфосфатов **89**, **93а,б** ( $\text{Cl}_2$ , УФ-облучение,  $80\text{-}100^\circ\text{C}$ ) приводит к трис(трихлорполифторалкил)фосфатам **94а-в** с выходом  $70\text{-}88\%$  (Схема 1.67) [132].

При взаимодействии  $\text{POCl}_3$  с фторалкоголями лития [41] или натрия [129] в диэтиловом эфире ( $22^\circ\text{C}$ , 2-12 ч) образуются симметричные трис(полифторалкил)фосфаты **83**, **85**, **95** с выходом  $48\text{-}90\%$  (Схема 1.68).

### Схема 1.68



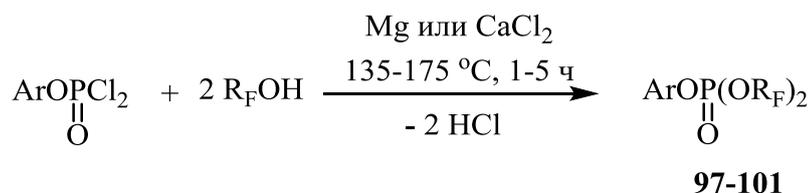
$\text{R}_F = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$ ,  $\text{M} = \text{Na}$  (**85**,  $48\%$  [129]);  $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{M} = \text{Na}$  (**87**,  $60\%$  [129]);  
 $\text{R}_F = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{M} = \text{Li}$  (**95**,  $90\%$  [41]);  $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{M} = \text{K}$  (**96**, [43])

Сообщалось о получении трис(пентафторфенил)фосфата **96** из  $\text{POCl}_3$  и пентафторфенолята калия ( $10\text{-}22^\circ\text{C}$ , 12 ч) в ацетоне (Схема 1.68) [43]. Выход фосфата **96** не указан.

#### 1.2.1.3. Синтез смешанных фторорганилфосфатов на основе органилдихлорфосфатов

Смешанные бис(полифторалкил)арилфосфаты **97-100** синтезированы из арилдихлорфосфатов и полифторалканолов ( $135\text{-}175^\circ\text{C}$ , 1-5 ч) в присутствии каталитических количеств  $\text{Mg}$  или  $\text{CaCl}_2$  (Схема 1.69) [129].

### Схема 1.69

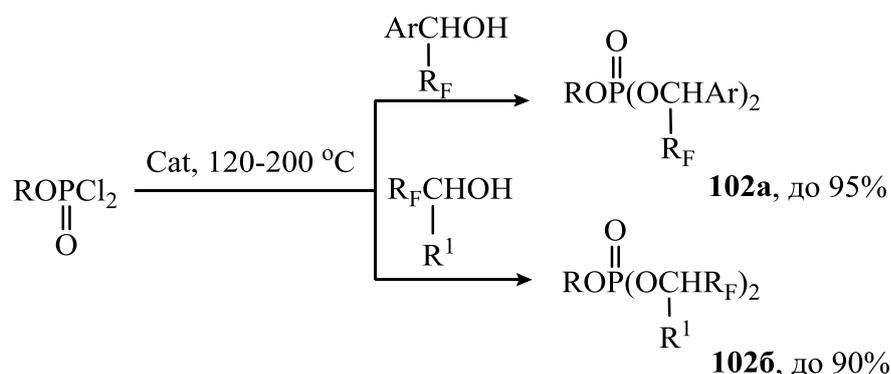


$\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**97**,  $86\%$ );  $\text{Ar} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**98**,  $92\%$ );  
 $\text{Ar} = m\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**99**,  $90\%$ );  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  (**100**,  $70\%$ );  
 $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_F = (\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CF}_2$  (**101**,  $76\%$ )

Отмечалось, что при введении в реакцию с фенилдихлорфосфатом (Схема 1.69) фторалканола, имеющего разветвление в  $\beta$ -положении цепи полифторалкильного радикала, процесс протекает при 200°C с использованием в качестве катализатора  $\text{HCO}_2\text{Li}$ . Выход целевого фторфосфата **101** 76%. [130].

Каталитическим фосфорилированием  $\alpha$ -полифторалкилбензиловых спиртов или алкил(полифторалкил)карбинолов органилдихлорфосфатами (120-200°C, катализатор) получен широкий ряд смешанных фторфосфатов **102а,б** (Схема 1.70) [130].

Схема 1.70

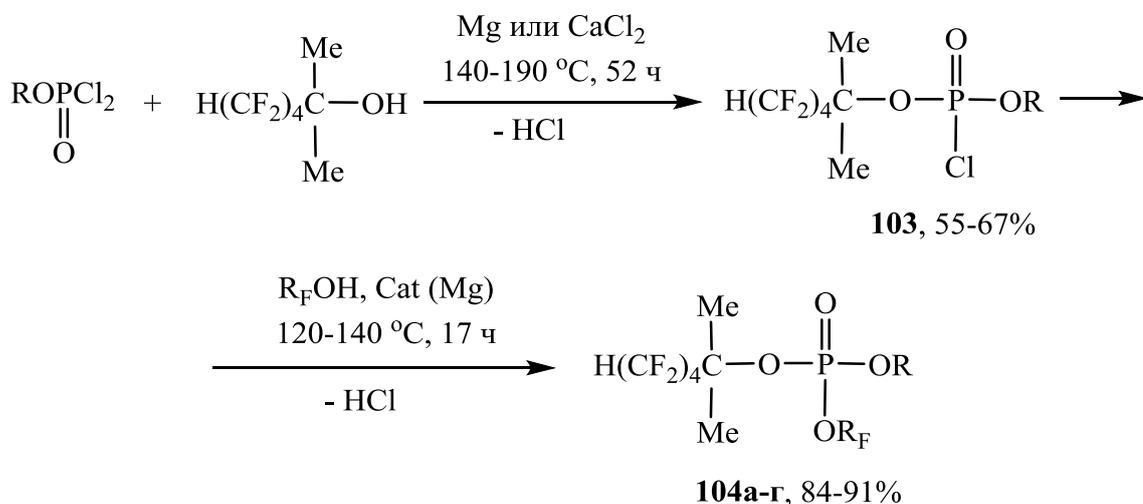


$\text{R} = \text{Ar}^1, \text{R}_F^1\text{CH}_2$ ;  $\text{R}_F, \text{R}_F^1 =$  полифторалкил;  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Bu}$ ;

$\text{Cat} = \text{Mg}, \text{CaCl}_2, \text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{HCO}_2\text{Li}, [\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{OLi}$

Показано, что метод каталитического фосфорилирования фторалканолов дихлорфосфатами применим и для третичных полифторалканолов [130, 133]. Так, при взаимодействии фенил- или трифторэтилдихлорфосфата с диметилгексафторпентанолом (140-190°C, 52 ч, катализатор) образуются смешанные монохлорфосфаты **103** (выход 55-67%), которые далее взаимодействуют с полифторалканами (120-140°C, Mg), давая смешанные фторфосфаты **104а-г** с выходом 84-91% (Схема 1.71).

## Схема 1.71



R = Ph, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**104a**, 86%); R = Ph, R<sub>F</sub> = C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub> (**104б**, 91%);

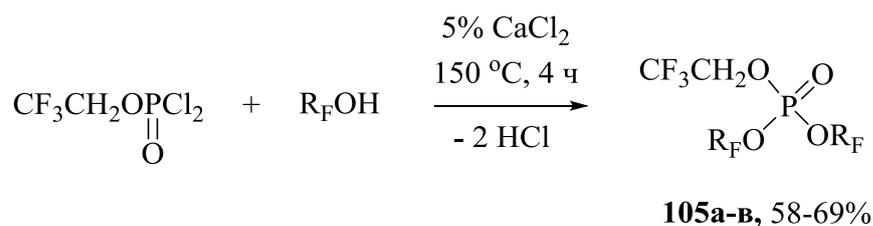
R = R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**104в**, 91%); R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub> (**104г**, 91%)

Авторы отмечают, что каталитическое фосфорилирование диметилгексафторпентанола (Схема 1.71) хлорокисью фосфора и бис(полифторалкил)хлорфосфатами не привело к образованию желаемых продуктов [130].

При нагревании трифторэтилдихлорфосфата с первичными фторалканолами (150°C, 4 ч) в присутствии каталитических количеств CaCl<sub>2</sub> (5%) синтезированы с хорошим выходом (58-69%) смешанные фосфаты **105a-в** с тремя полифторалкильными заместителями (Схема 1.72) [134].

Оказалось, что вторичный гексафторизопропанол, а также третичные фторалканола (такие как Me<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)COH и Me(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH) не реагируют с трифторэтилдихлорфосфатом в аналогичных условиях (Схема 1.72) [134].

## Схема 1.72

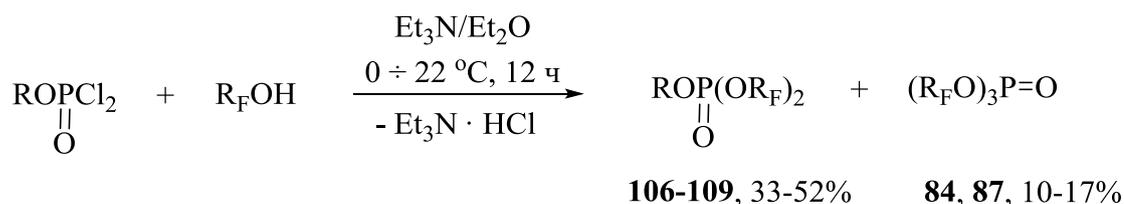


$\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**105a**, 69%);  $\text{R}_F = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**105b**, 58%);

$\text{R}_F = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**105в**, 65%);

Исследованы реакции алкилдихлорфосфатов с фторалканолами в системе триэтиламин/диэтиловый эфир ( $0 \div 22^\circ\text{C}$ , 12 ч), в результате выделены бис(полифторалкил)алкилфосфаты **106-109** с выходом 33-52% (Схема 1.73) [135].

## Схема 1.73



$\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**106**, 33%);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**107**, 40%);

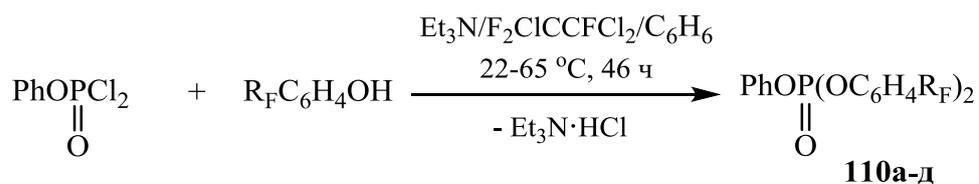
$\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**108**, 52%);  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**109**, 35%)

Следует отметить, что при взаимодействии метилдихлорфосфата с трифторэтанолом или пентафторпропанолом (Схема 1.73) наряду с несимметричными фосфатами **106**, **107** образуются симметричные трис(полифторалкил)-фосфаты **84**, **87**, причем смеси указанных фосфатов не удается разделить перегонкой.

В то же время из этилдихлорфосфата и полифторалканолов образуются исключительно смешанные фосфаты **108**, **109** (Схема 1.73) [135].

Сообщалось о получении бис(4-полифторалкилфенил)фенилфосфатов **110a-d** (выход 38-88%) из фенилдихлорфосфата и 4-полифторалкилзамещенных фенолов ( $22-65^\circ\text{C}$ , 46 ч) в системе  $\text{Et}_3\text{N}$ /фреон-113/бензол (Схема 1.74) [131].

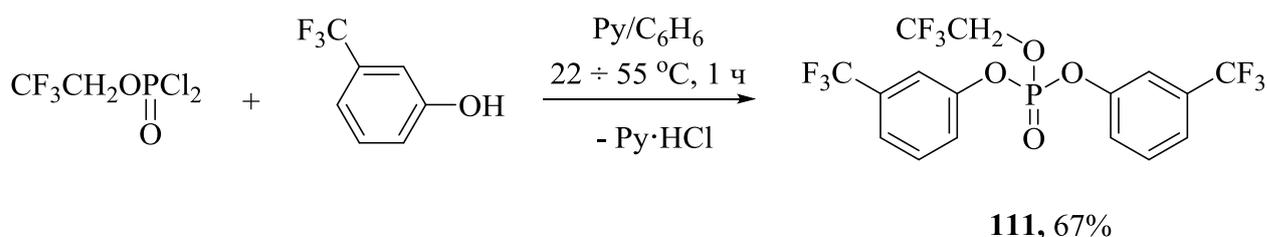
## Схема 1.74



$\text{R}_F = 4\text{-C}_2\text{F}_5$  (**110а**, 88%),  $4\text{-}\{\text{C}_3\text{F}_7[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_2\}$  (**110б**, 79%),  $4\text{-}\{\text{C}_3\text{F}_7[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_3\}$  (**110в**, 82%),  $4\text{-}\{\text{C}_3\text{F}_7[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_4\}$  (**110г**, 38%),  $4\text{-C}_8\text{F}_{17}$  (**110д**, 38%)

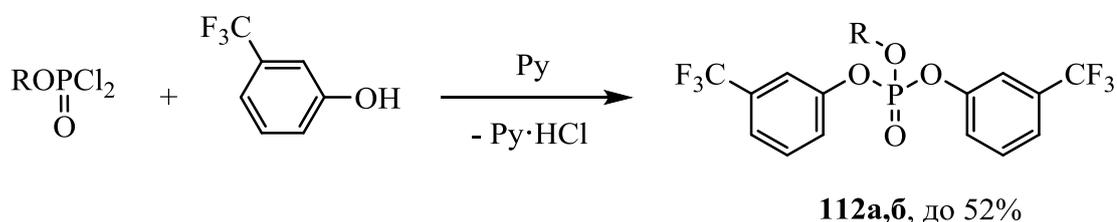
Реакция трифторэтилдихлорфосфата с 3-трифторметилфенолом в системе пиридин/бензол ( $22 \div 55^\circ\text{C}$ , 1 ч) приводит к бис(3-трифторметилфенил)-трифторэтилфосфату **111** с выходом 67% (Схема 1.75) [127].

## Схема 1.75



По патентным данным [128] нагревание арилдихлорфосфатов с 3-трифторметилфенолом в пиридине приводит к смешанным арилфосфатам **112а,б** с выходом до 52% (Схема 1.76).

## Схема 1.76

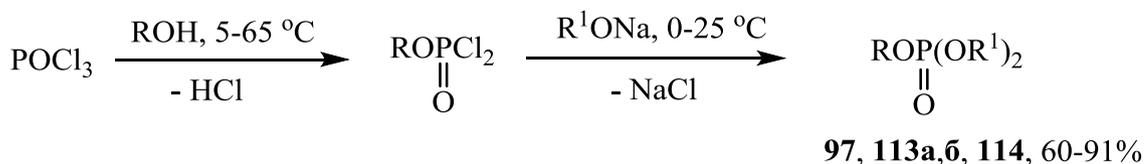


$\text{R} = \text{Ph}$  (**112а**),  $4\text{-PhC}_6\text{H}_4$  (**112б**)

В патентах [136, 137] показано, что алкилдихлорфосфаты или фенилдихлорфосфат взаимодействуют с гептафторбутилатом натрия ( $0\text{-}25^\circ\text{C}$ ),

образуя соответственно бис(гептафторбутил)алкилфосфаты **113а,б** или бис(гептафторбутил)фенилфосфат **97** с выходом 60-91% (Схема 1.77).

### Схема 1.77



R = *n*-Bu, R<sup>1</sup> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**113а** [136]); R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**113б**, [136]);  
R = Ph, R<sup>1</sup> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**97**, [137]); R = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = Ph (**114**, [137])

Следует отметить, что дихлорфосфаты, синтезированные из POCl<sub>3</sub> и спиртов на первой стадии процесса, были введены далее в реакцию с гептафторбутилатом натрия без выделения (Схема 1.77) [136, 137].

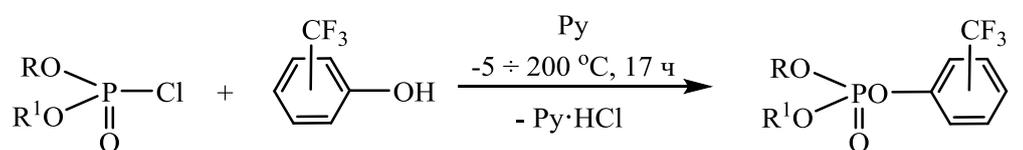
Оказалось, что в реакции фенилдихлорфосфата (получен из POCl<sub>3</sub> и фенола по Схеме 1.77) с гептафторбутилатом натрия наряду с целевым бис(гептафторбутил)фенилфосфатом **97** образуются симметричные трифенилфосфат (~ 10%) и трис(гептафторбутил)фосфат **85** (~ 10%), а также смешанный дифенил(гептафторбутил)фосфат **114** (~ 20%) [137]. При использовании на первой стадии реакции (Схема 1.77) гептафторбутилового спирта, а на второй фенола также образуется смесь несимметричных и симметричных фосфатов, среди которых основным (~ 60%) является дифенил(гептафторбутил)фосфат **114** [137].

Образование смеси симметричных и смешанных фосфатов в реакциях фенилдихлорфосфата с гептафторбутилатом натрия или гептафторбутилдихлорфосфата с фенолятом натрия (Схема 1.77) свидетельствует о перераспределении эфирных радикалов в этом процессе [129, 137].

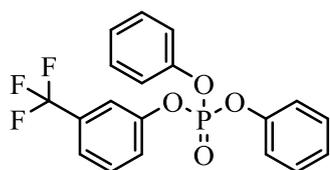
### 1.2.1.4. Синтез смешанных фторорганилфосфатов на основе диорганилхлорфосфатов

Смешанные фторсодержащие арилфосфаты **115a-e** (выход до 63%) получены (-5 ÷ 200°C, 17 ч) из дифенилхлорфосфата или несимметричных диарилхлорфосфатов и трифторметилфенолов в пиридине (Схема 1.78) [128].

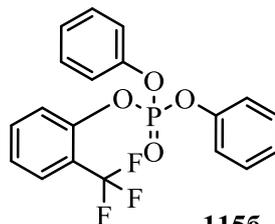
Схема 1.78



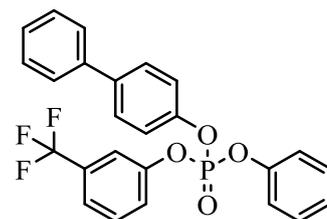
**115a-e**, до 63%



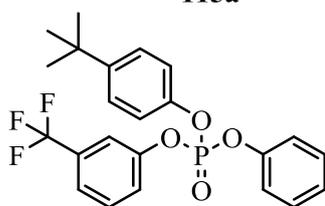
**115a**



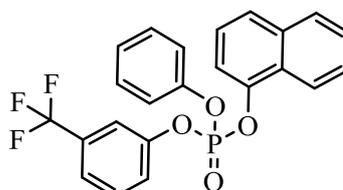
**115b**



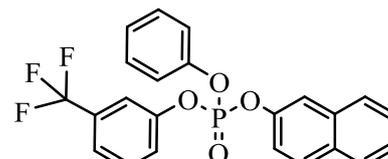
**115c**



**115d**



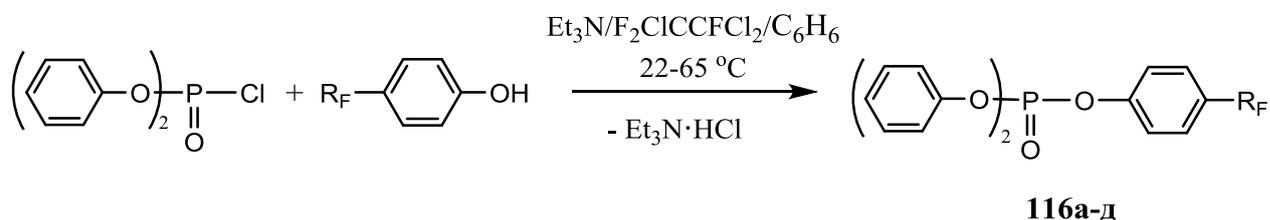
**115e**



**115f**

Взаимодействие дифенилхлорфосфата с 4-полифторалкилфенолами в системе Et<sub>3</sub>N/фреон-113/бензол (22-65°C) приводит к 4-полифторалкилфенил-дифенилфосфатам **116a-d** с выходом 57-94% (Схема 1.79) [131].

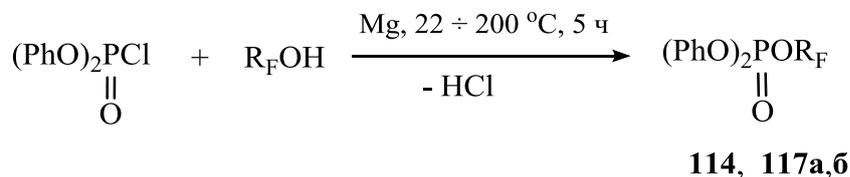
## Схема 1.79



$\text{R}_\text{F} = \text{C}_2\text{F}_5$  (**116a**, 75%);  $\text{C}_3\text{F}_7[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_2$  (**116б**, 94%);  $\text{C}_3\text{F}_7[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_4$  (**116в**, 74%),  $\text{C}_3\text{F}_7[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_6$  (**116г**, 87%),  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  (**116д**, 57%)

Полифторалкилдифенилфосфаты **114**, **117a,б** синтезированы (22 ÷ 200°C, 5 ч) из дифенилхлорфосфата и полифторалканолов в присутствии каталитических количеств Mg с выходом 71-87% (Схема 1.80) [129, 130].

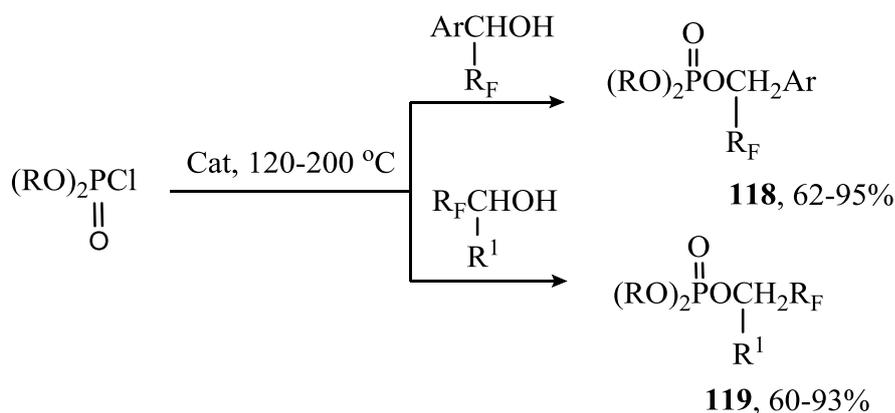
## Схема 1.80



$\text{R}_\text{F} = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**114**, 87% [129]);  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**117a**, 71% [129]);  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCHFCF}(\text{CF})\text{CH}_2$  (**117б**, 81% [130])

Показано, что каталитическом фосфорилировании  $\alpha$ -полифторалкилбензиловых спиртов и алкил(полифторалкил)карбинолов диорганилхлорфосфатами (120-200°C, катализатор) образуются смешанные фторфосфаты **118** и **119** с выходом 60-95% (Схема 1.81) [130].

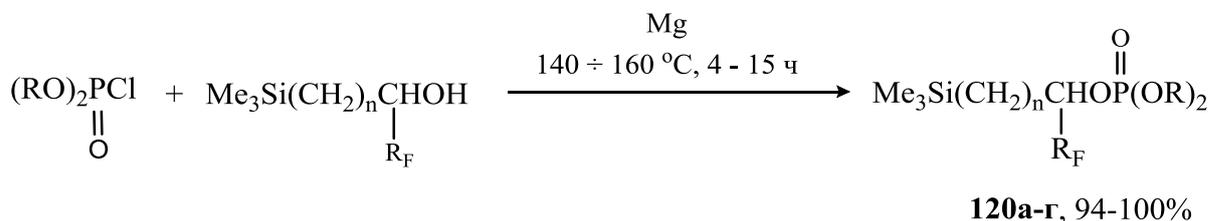
## Схема 1.81



R = Ar<sup>1</sup>, R<sub>F</sub><sup>1</sup>CH<sub>2</sub>; R<sub>F</sub>, R<sub>F</sub><sup>1</sup> = полифторалкил; R<sup>1</sup> = Me, Bu  
 Cat = Mg, CaCl<sub>2</sub>, LiCl, NaCl, KCl, HCO<sub>2</sub>Li, [H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>Li

Сообщалось, что реакция (Схема 1.82) диарил- или бис(полифторалкил)-хлорфосфатов с алкил(полифторалкил)карбинолами, содержащими кремний в

## Схема 1.82

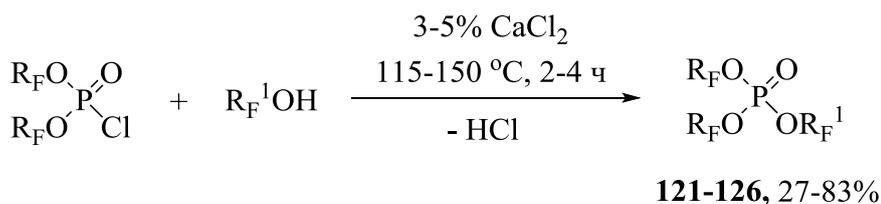


R = Ph, R<sub>F</sub> = C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, n = 1 (**120a**); R = Ph, R<sub>F</sub> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, n = 2 (**120б**); R = Ph, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, n = 3 (**120в**);  
 R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, n = 3 (**120r**)

нефторированном алкильном радикале, протекает в присутствии каталитических количеств Mg при 140-160<sup>o</sup>C и приводит к кремнийсодержащим фторфосфатам **120a-г** с выходом по данным ЯМР <sup>31</sup>P близким к количественному [138].

Смешанные фторфосфаты **121-126** с тремя полифторалкильными заместителями (выход 27-83%) синтезированы при нагревании (115-150<sup>o</sup>C, 2-4 ч) бис(полифторалкил)хлорфосфатов и первичных фторалканолов в присутствии каталитических количеств CaCl<sub>2</sub> (Схема 1.83) [134, 139].

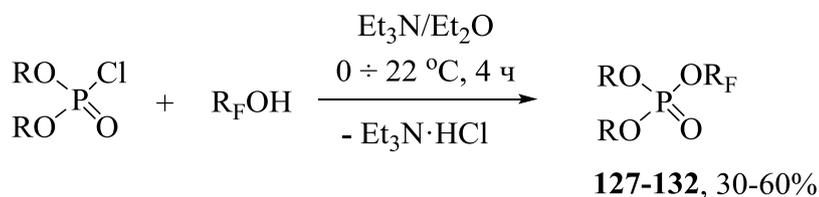
## Схема 1.83



$\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F^1 = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**121**, 68%);  $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F^1 = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**122**, 46%);  
 $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F^1 = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**123**, 55%);  $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F^1 = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**124**, 83%);  
 $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F^1 = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**125**, 80%);  $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F^1 = \text{HCF}_2\text{CH}_2$  (**126**, 27% [139])

В работе [140] на примере диэтилхлорфосфата и гексафторизопропанола показано, что смешанные фторалкилфосфаты можно получать из диалкилхлорфосфатов и фторалканолов в системе триэтиламин/диэтиловый эфир (Схема 1.84). Позднее эта реакция была подробно исследована, в результате были синтезированы диметил- и диэтилполифторалкилфосфаты **127-132** с выходом 30-60% (Схема 1.84) [141].

## Схема 1.84



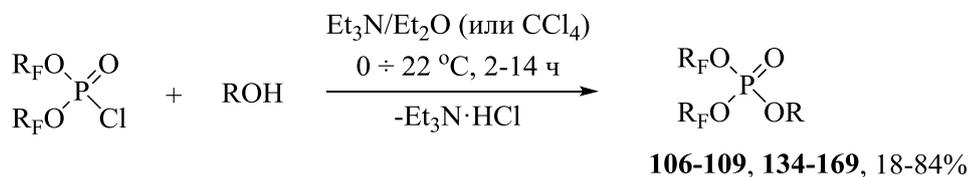
$\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**127**, 40%);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}_F = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$  (**128**, 39%);  
 $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**129**, 30%);  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**130**, 39%);  
 $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_F = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$  (**131**, 60% [141], 53% [140]);  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_F = \text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**132**, 41%)

Следует отметить, что диэтил(2-фторэтил)фосфат **133** - первый представитель смешанных фосфатов, содержащих фторалкильные группы, получен с выходом 30% в 1945 подобным образом (Схема 1.84) при взаимодействии диэтилхлорфосфата с 2-фторэтанолом в диэтиловом эфире в присутствии пиридина [142].

Реакцией бис(фторалкил)хлорфосфатов с алканами (в том числе с аллиловым спиртом [143] и 2-галогенэтанолами [139]) в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$  [135,

139] или Et<sub>3</sub>N/CCl<sub>4</sub> [143] (0 ÷ 22°C, 2-14 ч) синтезирован широкий ряд смешанных бис(фторалкил)алкилфосфатов **106-109**, **134-169** с выходом 18-84% (Схема 1.85) [135, 139, 143].

### Схема 1.85



R = Me, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**106**, 44% [135]), HCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (**134**, 61% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**135**, 66% [139], 78% [143]), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**107**, 84% [135]), (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH (**136**, 29% [139]), (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (**137**, 64% [139]), Me<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)C (**138**, 54% [139]), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**139**, 61% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, (**140**, 51% [139], 78% [143]);

R = Et, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**108**, 60% [135]), HCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**141**, 48% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**142**, 60% [139]), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**109**, 50% [135]), (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH (**143**, 31% [139]), (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (**144**, 62% [139]), Me<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)C (**145**, 54% [139]), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**146**, 61% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**147**, 63% [139]);

R = *n*-Pr, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**148**, 70% [135]), HCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**149**, 53% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**150**, 60% [139]), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**151**, 73% [139]), (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH (**152**, 33% [139]), (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (**153**, 67% [139]), Me<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)C (**154**, 37% [139]), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**155**, 66% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**156**, 60% [139]);

R = *i*-Pr, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**157**, 38% [135]), HCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**158**, 75% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**159**, 36% [139]), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**160**, 36% [139]), (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH (**161**, 18% [139]), (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (**162**, 64% [139]), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**163**, 51% [139]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**164**, 32% [139]);

R = All, R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**165**, 73% [143]), H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**166**, 83% [143]);

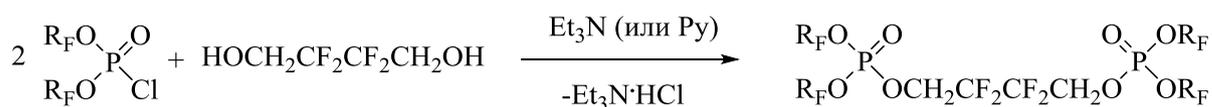
R = BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**167**, 66% [139]); R = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**168**, 67% [139]); R = FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**169**, 67% [139])

Наиболее подробно взаимодействие бис(фторалкил)хлорфосфатов с алканами (Схема 1.85) изучено в работах К. М. Тимперли и сотр., где в частности показано, что при использовании бис(фторалкил)хлорфосфатов с вторичными и третичными фторалкильными группами или в случае длинноцепочечного октафторпентанола требуется дополнительный нагрев реакционной смеси (5-10 ч) и наличие катализатора (4-диметиламинопиридина) [139]. Авторы отмечают также низкую реакционную способность бис(пентафторпентил)хлорфосфата с более длинным фторалкильным заместителем, и что реакция бис(фторалкил)хлорфосфатов с изопропанолом протекает медленнее, чем с алканами первичной структуры [139].

Интересно отметить, что соединения **106-109** были получены этими же исследователями из соответствующих алкилдихлорфосфов и полифторалканолов в аналогичных условиях (Схема 1.73) с более низкой селективностью и эффективностью [135].

Показано [127], что бис(трифторэтил)хлорфосфат взаимодействует с 2,2,3,3-тетрафторбутан-1,4-диолом в системе Py/бензол (80°C, 1.5 ч), образуя фторированный дифосфат **170** с выходом 87% (Схема 1.86). Позднее [139] эта реакция была распространена на бис( $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфторалкил)хлорфосфаты и проведена в системе Et<sub>3</sub>N/Et<sub>2</sub>O (0-22°C, 6 ч), что привело к синтезу фторированных дифосфатов **171-173** с выходом 22-65% (Схема 1.86).

Схема 1.86

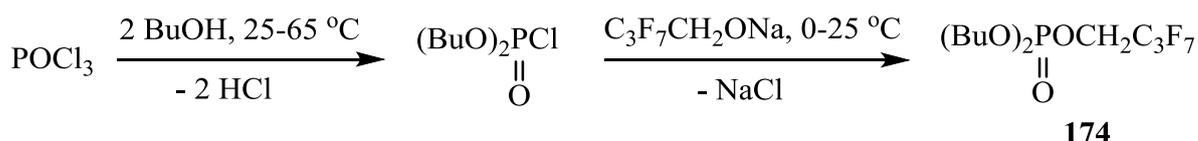


**170-173**, 22-87%

R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**170**, 87% [127]); R<sub>F</sub> = HCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**171**, 65% [139]);  
R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**172**, 41% [139]); R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**173**, 22% [139])

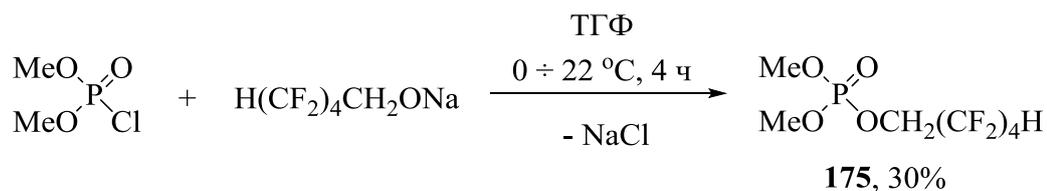
По патентным данным [136] дибутилхлорфосфат реагирует с гептафторбутилатом натрия (0-25°C) с образованием дибутил(гептафторбутил)-фосфата **174** (выход не указан). Причем авторы сообщают, что исходный дибутилхлорфосфат, синтезированный из POCl<sub>3</sub> и бутанола на первой стадии процесса, использован далее без выделения (Схема 1.87) [136].

Схема 1.87



Смешанный диметил(октафторпентил)фосфат **175** синтезирован с выходом 30% из диметилхлорфосфата и октафторпентилата натрия в ТГФ (Схема 1.88) [141].

## Схема 1.88

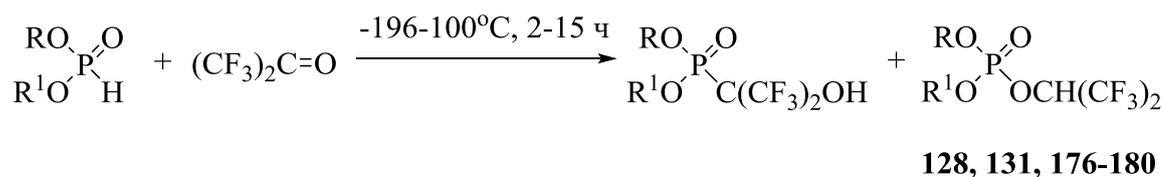


Авторы отмечают, что для соединения **175** метод синтеза с участием диметилхлорфосфата и октафторпентилата натрия (Схема 1.88) предпочтительнее методу синтеза из диметилхлорфосфата и октафторпентанола в системе Et<sub>3</sub>N/Et<sub>2</sub>O (Схема 1.84) [141].

### 1.2.1.5. Синтез смешанных фторорганилфосфатов на основе диорганил-*H*-фосфонатов

Смешанные диалкил(гексафторизопротил)фосфаты **128**, **131**, **176-180** получены из диалкил-*H*-фосфонатов и гексафторацетона (-196-100°C, 2-15 ч) с выходом 61-93% (Схема 1.89) [139, 144, 145].

## Схема 1.89

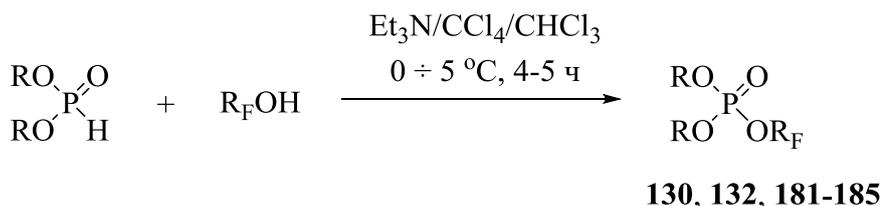


R = R<sup>1</sup> = Me (**128**, 63% [139], 93% [145]); R = R<sup>1</sup> = Et (**131**, 73% [139], 86% [145]);  
 R = R<sup>1</sup> = *i*-Pr (**176**, 61% [139]); R = R<sup>1</sup> = *n*-Bu (**177** [145]); R = R<sup>1</sup> = Ph (**178** [144]);  
 R = R<sup>1</sup> = Me<sub>3</sub>Si (**179** [144]); R = Et, R<sup>1</sup> = Me<sub>3</sub>Si (**180** [144])

Следует отметить, что проведение реакции (Схема 1.89) при более низкой температуре (-196-22°C) обычно приводит к смеси диалкил(гексафторизопротил)-фосфатов и диалкил[трифтор-1-гидрокси-1-(трифторметил)этил]фосфонатов, в этом случае для полной конверсии последних в целевые фосфаты **128**, **131**, **176-180** требуется дополнительное нагревание реакционной смеси (40-50°C [139], 80-100°C [144]) или добавление катализатора (1,4-диазабцикло(2,2,2)октан [144]).

Разработан метод синтеза диалкил(фторалкил)фосфатов **130**, **181-183** взаимодействием диалкил-*H*-фосфонатов с фторалканолами,  $\text{CCl}_4$  и триэтиламином в хлороформе (Схема 1.90) [141]. Этот метод представляет собой модифицированную процедуру реакции Тодда-Атертона [146], в которой промежуточно образующийся диалкилхлорфосфат взаимодействует с фторалканолом.

### Схема 1.90

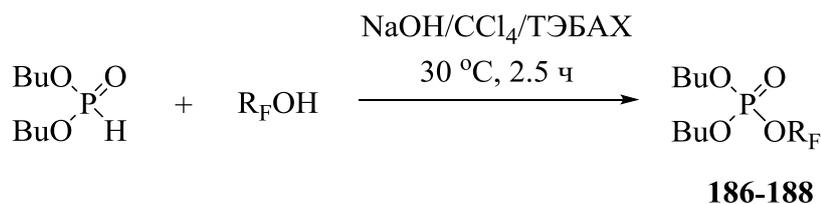


R = Me, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**181**, 54% [141]); R = Et, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**182**, 30% [141]);  
 R = Et, R<sub>F</sub> = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**130**, 49% [141]); R = Et, R<sub>F</sub> = C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub> (**183**, 56% [141]);  
 R = Et, R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**132**, 70% [26]); R = *i*-Pr, R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**184**, 65% [26]);  
 R = *i*-Pr, R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**185**, 74% [26])

Позднее [26] подобным образом (Схема 1.90) по реакции Тодда-Атертона из диалкил-*H*-фосфонатов и фторалканолов в системе Et<sub>3</sub>N/CCl<sub>4</sub> (10-40°C, 2.5 ч) получены диалкил(фторалкил)фосфаты **132**, **184**, **185**.

Удобным в препаративном отношении оказался вариант реакции Тодда-Атертона с использованием межфазного катализа [147]. Так, при взаимодействии дибутил-*H*-фосфоната с фторалканолами в системе 40%-ный водный раствор NaOH/CCl<sub>4</sub> в присутствии 0.5 моль% триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) образуются дибутилфторфосфаты **186-188** с высоким выходом (Схема 1.91) [147].

### Схема 1.91

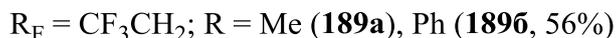
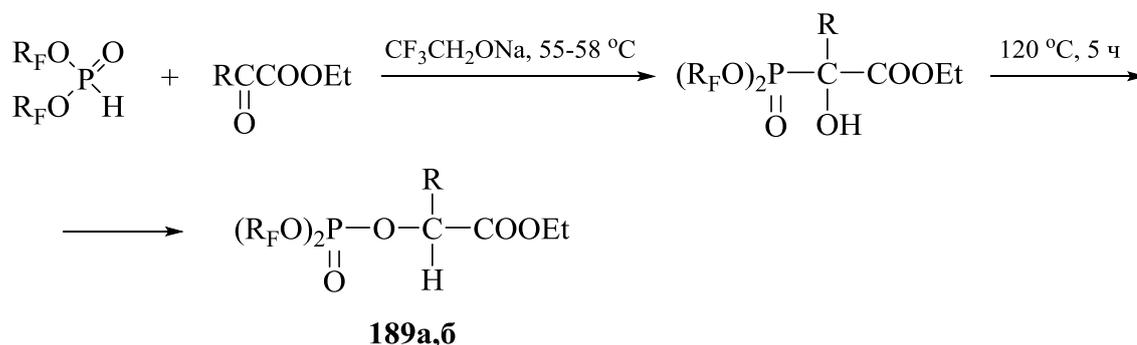


R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**186**, 85%), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**187**, 90%), CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**188**, 88%)

Следует отметить, что третичные полифторалканола не вступают в реакцию Тодда-Атертона в этих условиях (Схема 1.91) [147].

Сообщалось о реакции бис(трифторэтил)-*H*-фосфоната с эфирами  $\alpha$ -кетокислот в присутствии спиртового раствора трифторэтилата натрия, приводящей к 1-гидроксифосфонатам, последние подвергаются далее фосфонат-фосфатной перегруппировке, давая фторфосфаты **189а,б** (Схема 1.92) [148].

Схема 1.92



Авторы указывают, что с эфиром пировиноградной кислоты выделена смесь фосфата **189а** и соответствующего 1-гидроксифосфоната (общий выход 53%), а в случае эфира бензоилмуравьиной кислоты образуется только продукт фосфонат-фосфатной перегруппировки **189б** (выход 56%) [148].

#### 1.2.1.6. Другие подходы к синтезу фторсодержащих ациклических фосфатов

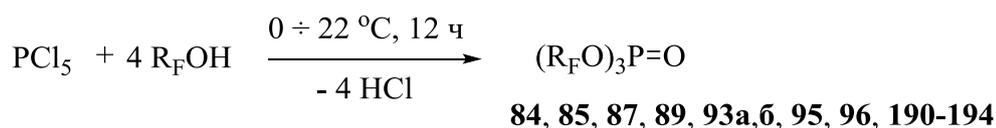
Известен метод получения симметричных трис(фторалкил)фосфатов из пентахлорида [134, 149] или пентабромиды фосфора [150] и фторалканола. Так, этим методом в начале прошлого столетия [150] осуществлен синтез трис(2,2-дифторэтил)фосфата **190** - первой молекулы фосфора, содержащей фторалкоксильную группу. Процесс протекает при взаимодействии  $\text{PBr}_5$  с 2,2-дифторэтанолом в соотношении 1 : 4, при этом наряду с целевым фосфатом **190** (выход не указан) образуется 2,2-дифторэтилбромид и  $\text{HBr}$  (Схема 1.93) [150].

## Схема 1.93



Кратко, без экспериментальных подробностей, сообщалось [149] о получении трис(полифторалкил)фосфатов **84**, **85**, **89**, **93а,б**, **191** из  $\text{PCl}_5$  и первичных фторалканолов. Позднее [134] эта реакция была подробно исследована и показано, что пентахлорид фосфора реагирует с первичными полифторалканолами (0-22°C, 12 ч, соотношение 1 : 4), образуя фторфосфаты **84**, **85**, **87**, **93а** с выходом 66-76% (Схема 1.94).

## Схема 1.94



$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**84**, 73%);  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$  (**85**, 76%);  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2$  (**87**, 69%);  
 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**89** [149]);  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**93а**, 66%);  $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2$  (**93б** [149]);  
 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$  (**95**, 90%);  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**96** [43]);  $\text{HCF}_2\text{CH}_2$  (**190**, 49%);  $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2$  (**191**  
 [149]);  $(\text{FCH}_2)_2\text{CH}$  (**192**, 10%);  $\text{CF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CH}$  (**193**, 21%);  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2$  (**194** [43])

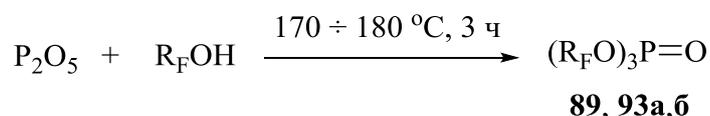
В тоже время взаимодействие  $\text{PCl}_5$  с 2,2-дифторалканолом в аналогичных условиях (Схема 1.94) приводит к смеси трис(2,2-дифторэтил)фосфата **190** (49%), бис(2,2-дифторэтил)хлорфосфата (32%), 2,2-дифторэтилдихлорфосфата (15%) и  $\text{POCl}_3$  (3%) [134]. Подобным образом (Схема 1.94) реагирует с  $\text{PCl}_5$  1,3-дифторизопропанол, образуя наряду с трис(1,3-дифторизопропил)фосфатом **192** (выход 10%) бис(1,3-дифторизопропил)хлорфосфат и 1,3-дифторизопропилдихлорфосфат [134]. При обработке пентахлоридом фосфора гексафторизопропанола (Схема 1.94) получена смесь симметричного трис(гексафторизопропил)фосфата **95** и тетра(гексафторизопропил)хлорфосфорана в соотношении 3:7, добавление воды к полученной смеси позволяет выделить целевой фосфат **95** с высоким выходом [134]. Реакция  $\text{PCl}_5$  с рацемическим 3,3,4,4,4-пентафтор-2-бутанолом (Схема 1.94) приводит к

симметричному фосфату **193** (препаративный выход 21%) в виде ожидаемой смеси стереоизомеров (1 : 3, данные ЯМР  $^{31}\text{P}$ ) [134]. Отмечалось, что третичные фторалканолаы (такие как  $\text{Me}_2(\text{CF}_3)\text{CONH}$ ,  $\text{Me}(\text{CF}_3)_2\text{CONH}$  и  $(\text{CF}_3)_3\text{CONH}$ ) не реагируют с  $\text{PCl}_5$  в изученных условиях (Схема 1.94), а циклические 2,2,3,3-тетрафторциклобутанол и (перфторциклогексил)метанол приводят к сложной смеси соединений, попыток выделить и охарактеризовать индивидуальные компоненты авторы не предпринимали [134].

Следует отметить работу [43], в которой изучена реакция  $\text{PCl}_5$  с пентафторфенолом в присутствии триэтиламина или 2,4,6-триметилпиридина (бензол, 5-22°C, 1.5 ч), приводящая к смеси пента(пентафторфеноксид)фосфорана и трис(пентафторфенил)фосфата **96**, в то же время при подобном взаимодействии  $\text{PCl}_5$  с пентафторбензиловым спиртом в присутствии 2,4,6-триметилпиридина (бензол/пентан, 0-22°C, 2.5 ч) образуется только трис(пентафторбензил)фосфат **194** (Схема 1.94). Выход фосфатов **96**, **194** не указан [43].

Нагревание  $\text{P}_2\text{O}_5$  с длинноцепочечными полифторалканолами (170-180°C) приводит к симметричным трис(полифторалкил)фосфатам **89**, **93б** с высоким выходом, однако в случае тетрафторпропанола имеют место побочные превращения с образованием соединений со связью P-F, при этом целевой трис(тетрафторпропил)фосфат **93а** выделен с выходом 40% (Схема 1.95) [48, 151].

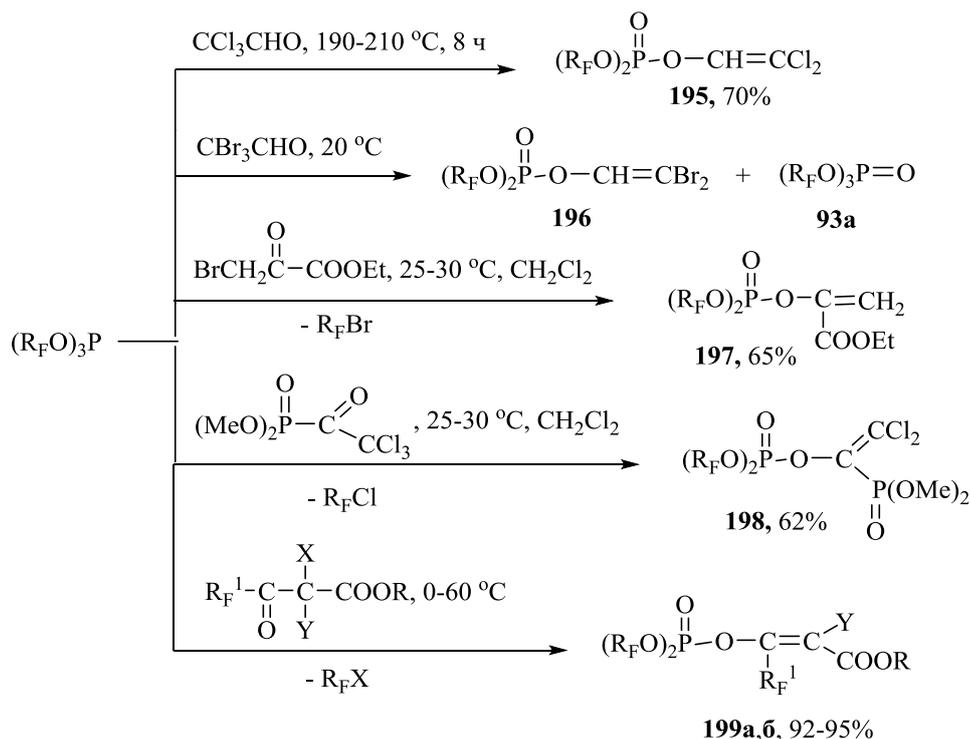
### Схема 1.95



Сообщалось о получении фторфосфатов с ненасыщенными фрагментами из трис(полифторалкил)фосфитов [38, 48, 148, 152-154]. Так, из (тетрафторпропил)фосфита и хлораля (190-210°C, 8 ч) получен 2,2-дихлорвинилбис(тетрафторпропил)фосфат **195** с выходом 70% (Схема 1.96) [48, 152]. Позднее реакция трис(полифторпропил)фосфитов с хлоралем была подробно изучена [38], и показано, что при 20°C образуется смесь продуктов, среди которых присутствуют в значи-

тельном количестве соответствующие трис(полифторалкил)фосфаты, а винилфосфат **195** образуется при более высокой температуре (160°C). Использование более реакционноспособного бромаля приводит к смеси винилфосфата **196** и симметричного фосфата **93а** (при 20°C), а при проведении этого процесса в присутствии спирта образуется фосфат **93а** с выходом 97% (Схема 1.96) [38].

Схема 1.96



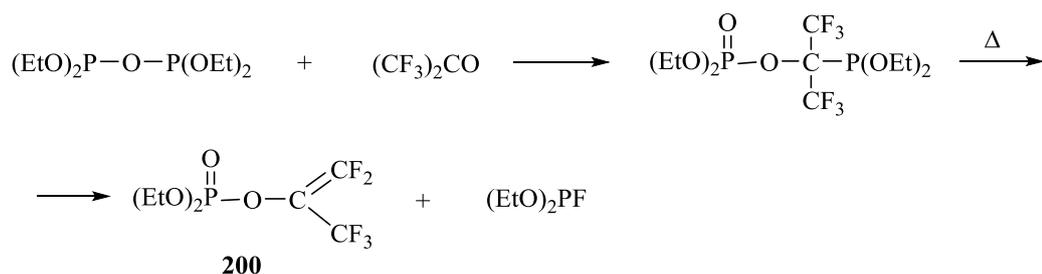
$R_F = H(CF_2)_2CH_2$  (**93a**, 97% [38], **195** [48, 152], **196** [38]),  $CF_3CH_2$  (**197** [148], **198** [148]);  
 $R_F = CF_3CH_2$ ,  $R_F^1 = CF_3$ ,  $X = Cl$ ,  $Y = H$ ,  $R = Et$  (**199a** [153]);  
 $R_F = CF_3CH_2$ ,  $R_F^1 = HCF_2$ ,  $X = Y = Br$ ,  $R = Me$  (**199б** [153])

Показано [148], что взаимодействие трис(трифторэтил)фосфита с этиловым эфиром бромпирииноградной кислоты или с диметилловым эфиром трихлорацетилфосфоновой кислоты (25-30°C,  $CH_2Cl_2$ ) приводит к винилфосфатам **197**, **198** с выходом 65% и 62% соответственно (Схема 1.96) [148].

Реакцией трис(трифторэтил)фосфита с эфирами галогензамещенных ацетоуксусных кислот синтезированы с высоким выходом фосфаты **199а, б** с фторированными ненасыщенными заместителями (Схема 1.96) [153].

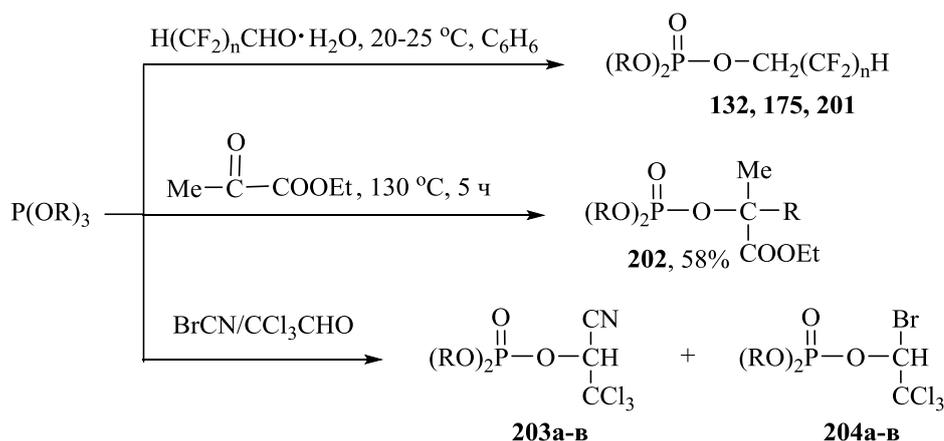
Кратко сообщалось о получении винилфосфата **200** из тетраэтилпирофосфита и гексафторацетона (Схема 1.97) [74].

## Схема 1.97



Реакция триалкилфосфитов с гидратом октафторпентаналя или додекафторгептаналя (20-25°C, бензол) приводит к смешанным фосфатам **132**, **175**, **201**, образующимися через фосфоно-фосфатную перегруппировку промежуточных 1-гидроксифосфонатов (Схема 1.98) [26, 154].

## Схема 1.98



R = Et, n = 4 (**132** [26, 154]); R = Me, n = 4 (**175**, 78% [154]); R = Me, n = 6 (**201** [26, 154]);  
 R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**202**, 58% [148]); R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (**203a**, **204a** [155]); R = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**2036**, **2046** [38]);  
 R = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**203в**, **204в** [38])

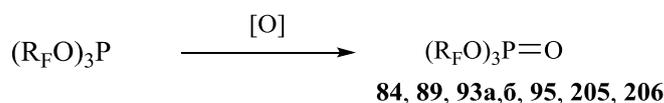
При нагревании (130°C, 5 ч) трис(трифторэтил)фосфита с этиловым эфиром пировиноградной кислоты получен фосфат **202** с выходом 58% (Схема 1.98) [148].

Трис(полифторалкил)фосфиты взаимодействуют с бромцианом в присутствии хлораля, образуя смесь фторфосфатов **203** и **204** в соотношении ~ 1: 1 (Схема 1.98) [38, 155].

Одним из часто применяемых методов получения фторированных фосфатов является окисление соответствующих фосфитов. Кислород воздуха не окисляет трис(полифторалкил)фосфиты в обычных условиях [38, 156], поэтому для их

окисления используют более сильные окислители. Так, в отличие от нефторированных триалкилфосфитов, трис(полифторалкил)фосфиты взаимодействуют с  $N_2O_4$  [48, 152] или  $SO_3$  [46] в отсутствие растворителей при 25-30°C, образуя с высоким выходом фосфаты **89**, **93а,б**, **205** (Схема 1.99). В работе [45] фторфосфиты были окислены  $N_2O_4$  азота при более низкой температуре (-196 ÷ 25°C, 2.5 ч), при этом получены фосфаты **84**, **95**, **206** с практически количественным выходом (Схема 1.99).

### Схема 1.99



$R_F = CF_3CH_2$  (**84**, ~100% [45]),  $H(CF_2)_4CH_2$  (**89**, 94% [152], ~100% [46]),  $H(CF_2)_2CH_2$  (**93а**, 99% [46], ~100% [157], 93% [152], 89% [156], 60% [157], 28% [152]),  $H(CF_2)_6CH_2$  (**93б**, ~100% [46, 152, 156]),  $(CF_3)_2CH$  (**95**, ~100% [45]),  $O_2NCF_2CH_2$  (**205**, 98% [46]),  $CF_3(CH_3)CH$  (**206**, ~100% [45])

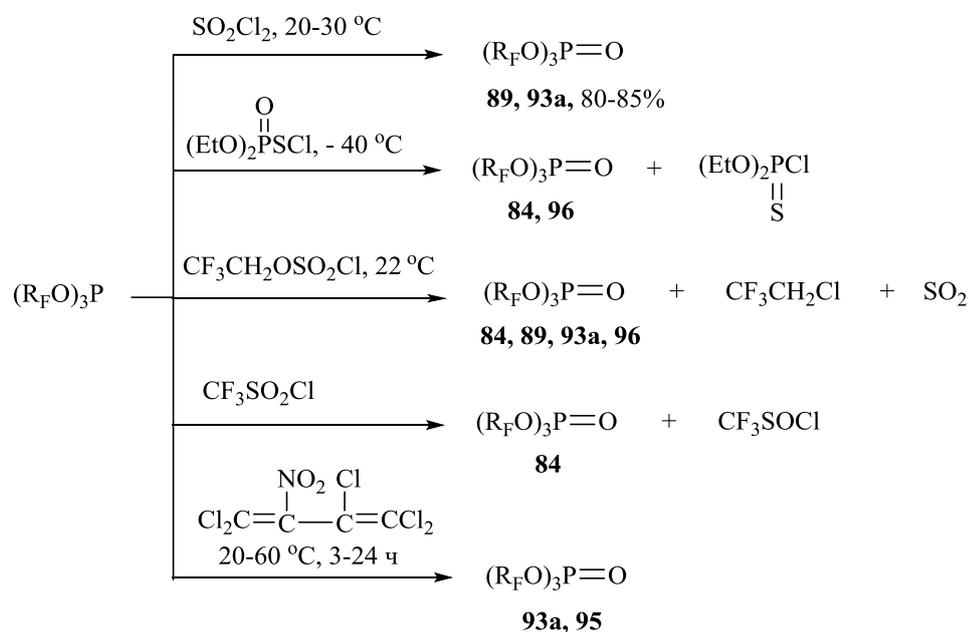
Показано [152], что окисление тетрафторпропилфосфита  $H_2O_2$  (15%-ный водный раствор) приводит к фосфату **93а** с низким выходом (Схема 1.99).

Сообщалось [156, 157] о каталитическом окислении фосфитов кислородом. Так, при использовании в качестве катализатора  $N_2O_4$  (давление  $O_2$  12-15 атм) получены фосфаты **93а,б** с высоким выходом (Схема 1.99) [156]. Окисление кислородом в присутствии бромаля (20°C, 2 ч,  $CH_2Cl_2$ ) приводит к фосфату **92а** с количественным выходом, использование хлораля оказалось менее эффективным: при барботировании кислорода через раствор фосфита в  $CH_2Cl_2$  (60°C, 3 ч) выход **92а** составил 60% (Схема 1.99) [157].

Изучены реакции [38, 158, 159] трис(фторорганил)фосфитов с хлоридами серы (такими как  $PhSCl$ ,  $(EtO)_2P(O)SCl$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $CF_3CH_2OSO_2Cl$ ,  $CF_3SO_2Cl$ ), приводящие к симметричным фторфосфатам, однако часто в этих процессах образуется смеси соединений. Так, трис(тетрафторпропил)- или трис(октафторпентил)фосфиты окисляются  $SO_2Cl_2$  (20-30°C) до соответствующих фосфатов **93а** и **89** (80-85%), при этом присутствуют побочные бис(полифторалкил)хлорфосфаты (15-20%), последние не образуются при

проведении реакции в присутствии соответствующего фторалканола (Схема 1.100) [158].

**Схема 1.100**



Реакция фторфосфитов с  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{SCl}$  протекает в мягких условиях ( $-40^\circ\text{C}$ ) по пути его дезоксигенирования с образованием фторфосфатов **84**, **96** и диэтилтиохлорфосфата (Схема 1.100) [159].

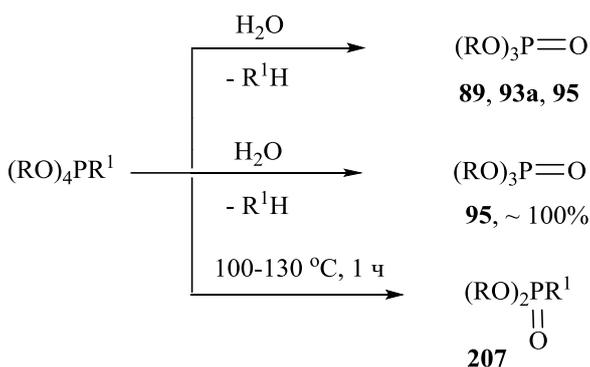
Трифторэтилхлорсульфат и трифторметилхлорсульфонат оказались эффективными реагентами окисления фторфосфитов, выход фосфатов **84**, **89**, **93a, б**, **96** высокий, при этом образуются соответственно  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSOCl}$  и  $\text{CF}_3\text{SOCl}$ , первый указанный хлорсульфит неустойчив и распадается с выделением  $\text{SO}_2$  (Схема 1.100) [38, 159]. Отмечалось, что при окислении трис(пентафторфенил)-фосфита трифторэтилхлорсульфатом до фосфата **96** требуется дополнительное нагревание ( $120\text{-}160^\circ\text{C}$ ) реакционной смеси (Схема 1.100) [159].

Сообщалось, что 2-нитропентахлор-1,3-бутадиен окисляет трис(полифторалкил)фосфиты ( $20\text{-}60^\circ\text{C}$ , 3-24 ч) до соответствующих фосфатов **93a**, **95**, давая при

этом в качестве побочного продукта 2-нитрозопентахлор-1,3-бутадиен (Схема 1.100) [160].

Известно, что фторированные фосфаты образуются из соединений пятикоординированного фосфора P(V): фосфоранов [41, 134, 143, 161, 162] или квазифосфониевых солей [155]. Так, пента(фторалкокси)фосфораны  $(R_FO)_5P$  при гидролизе [41, 143] или обработке сухим HCl [143] дают симметричные трис(фторалкил)фосфаты **89**, **93a**, **95** (Схема 1.101); добавление воды к тетра(гексафторизопропокси)хлорфосфорану приводит к его быстрому гидролизу и позволяет выделить фосфат **95** с количественным выходом (Схема 1.101) [134]; нагреванием (100-130°C, 1 ч) пентафторфенилтетра(тетрахлорэтил)фосфорана получен пентафторфенилбис(тетрахлорэтил)фосфат **207** (Схема 1.101) [161].

**Схема 1.101**



R = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O (**89**, [143]); R = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (**93a**, [143]);  
 R = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, R<sup>1</sup> = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO (**95**, [41]); R = (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, R<sup>1</sup> = Cl (**95**, [134]);  
 R = CCl<sub>3</sub>CHCl, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O (**207**, [161])

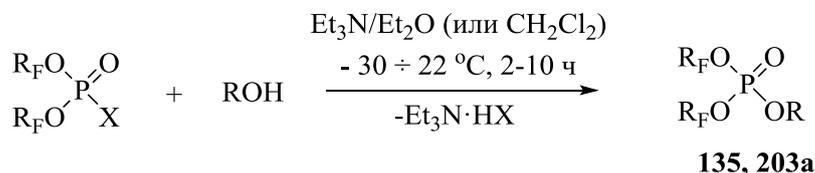
Показано, что нагревание (160-240°C, 5-10 ч) пента(полифторалкокси)-фосфоранов  $(R_FO)_5P$  с альдегидами и кетонами (в том числе с параформом, хлоралем, бензальдегидом, кротоновым, коричным альдегидами, ацетилацетоном) приводит к образованию, наряду с фосфатами **89** или **93a** (выход 79-96%), продуктов алкилирования альдегидов и кетонов фосфоранами (полифторалкилсодержащие ацетали, полифторалкилвиниловые эфиры), последние также интересны в препаративном отношении [162].

Квазифосфониевые соли  $[(R_FO)_3P^+Br]Br^-$  (полученные из трис(фторалкил)-фосфитов и брома), легко реагируют с бензальдегидом, пропаналем и ДМФА с



цианотрихлорэтилфосфат **203a** из бис(трифторэтил)бромфосфата и 1-циано-трихлорэтанола ( $0 \div 22^\circ\text{C}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) с выходом 92% (Схема 1.104) [155].

### Схема 1.104

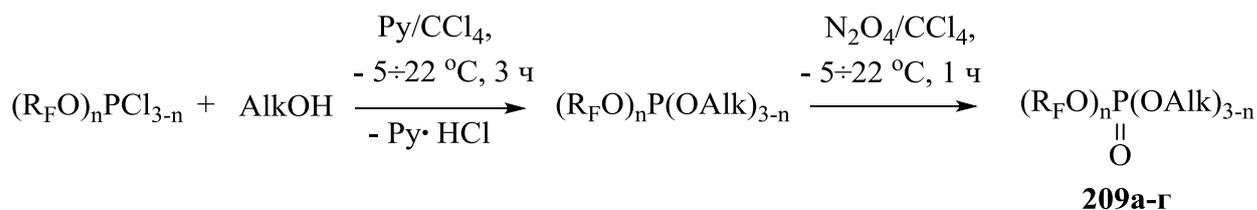


$\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{F}$  (**135**, 69% [151]);

$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R} = \text{CCl}_3(\text{CN})\text{CH}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  (**203a**, 92% [155])

Предложен способ получения диалкилфторфосфатов **209a-г** с третичными полифторалкильными заместителями (выход 68-87%) на основе хлорфосфитов и алканолов [147]. На первой стадии дихлорфосфиты или хлорфосфиты реагируют с алканолами ( $-5 \div 22^\circ\text{C}$ , 3 ч,  $\text{CCl}_4$ ) в присутствии пиридина с образованием трис-(полифторалкил)фосфитов, последние без выделения (после удаления гидрохлорида пиридина) окисляют ( $-5 \div 22^\circ\text{C}$ , 1 ч,  $\text{CCl}_4$ ) двуокисью азота до фторфосфатов **209a-г** (Схема 1.105) [147].

### Схема 1.105



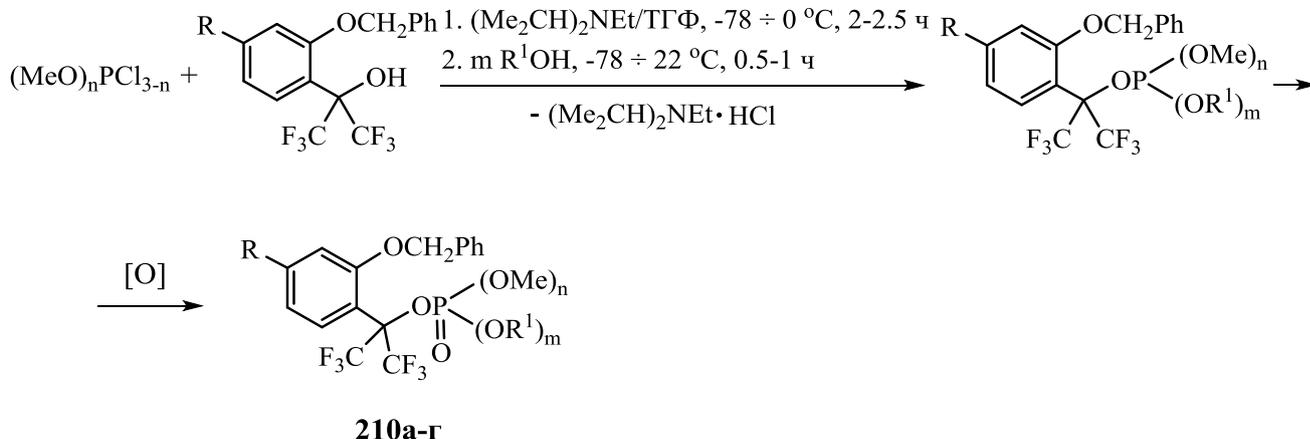
$\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CMe}_2$ ,  $\text{Alk} = i\text{-Pr}$ ,  $n = 1$  (**209a**, 68%);  $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CEt}_2$ ,  $\text{Alk} = n\text{-Bu}$ ,  $n = 1$  (**209б**, 70%);

$\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CMe}_2$ ,  $\text{Alk} = n\text{-Bu}$ ,  $n = 1$  (**209в**, 67%);  $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CMe}_2$ ,  $\text{Alk} = n\text{-Bu}$ ,  $n = 2$  (**209г**, 87%)

Показано, что последовательное взаимодействие метилдихлорфосфата с одним эквивалентом 2-(2-бензилоксифенил)гексафторизопропанола (или его 4-метоксифенилзамещенного производного), затем с одним эквивалентом метанола или трифторэтанола в системе диизопропилэтиламин/ТГФ ( $-78 \div 22^\circ\text{C}$ , 2.5-3.5 ч) приводит к смешанным фосфитам, которые без выделения окисляются *m*-хлорнадбензойной кислотой (THF,  $-78-0^\circ\text{C}$ , 2.5 h) или  $\text{I}_2$  (смесь THF и  $\text{H}_2\text{O}$  в соотноше-

нии 2 : 1, катализатор  $\text{Pu}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 5 мин) в соответствующие фосфаты **210а-в** с выходом 40-56% (Схема 1.106) [163].

### Схема 1.106

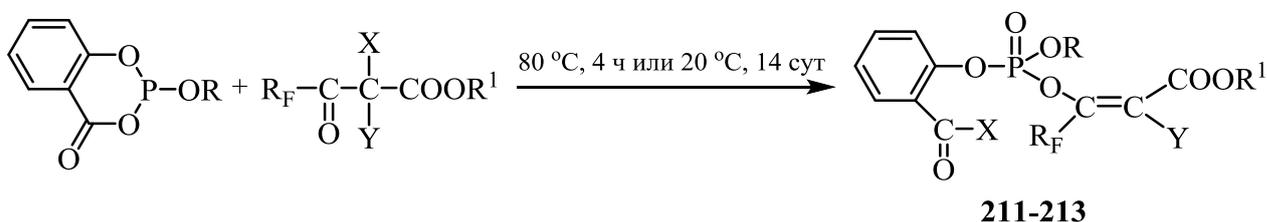


$\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $n = 1$ ,  $m = 1$  (**210а**, 56%);  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $n = 1$ ,  $m = 1$  (**210б**, 45%);  
 $\text{R} = \text{MeO}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $n = 1$ ,  $m = 1$  (**210в**, 40%);  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $n = 0$ ,  $m = 2$  (**210г**, 55%)

В аналогичных условиях (Схема 1.106) из  $\text{PCl}_3$ , одного эквивалента 2-(2-бензилоксифенил)гексафторизопранола и двух эквивалентов трифторэтанола получен (после аналогичного окисления промежуточного фосфита) бис(трифторэтил)-2-(2-бензилоксифенил)гексафторизопропилфосфат **210г** с выходом 55% (Схема 1.106) [163].

Реакции (Схема 1.107) 2-алкокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов

### Схема 1.107



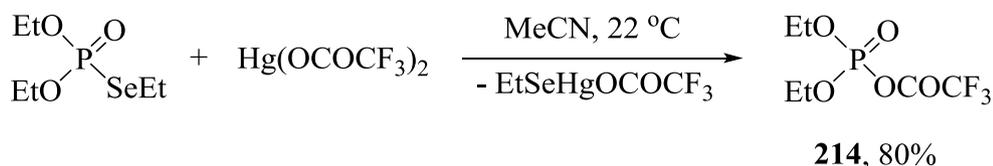
$\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F = \text{CF}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Et}$  (**211а**);  $\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F = \text{HCF}_2$ ,  $\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$  (**211б**);  $\text{R} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_F = \text{HCF}_2$ ,  $\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$  (**211в**);  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_F = \text{CF}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Et}$  (**212**);  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_F = \text{HCF}_2$ ,  $\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$  (**213**)

с эфирами галогензамещенных ацетоуксусных кислот протекают с раскрытием фосфоринанового цикла ( $80^\circ\text{C}$ , 4 ч или  $20^\circ\text{C}$ , 14 сут) и приводят к ненасыщенным фторфосфатам **211а-в** с выходом 60-95% [38, 153].

Авторы отмечают, что при использовании нефторированного 2-этокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринана в изучаемом процессе (20°C, 24 ч) наряду с ациклическими фторфосфатами **212**, **213** (Схема 1.107) образуются продукты их циклизации 2-[1-(полифторметил)винилокси]-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксиды, причем последние преобладают [153].

Разработан синтетический подход к смешанным трифторацетилфосфатам, основанный на разрыве связи P-Se в фосфоноселеноатах. Так, реакцией триэтилфосфоноселеноата с трифторацетатом ртути (22°C, ацетонитрил) получен диэтилтрифторацетилосфат **214** с выходом 80% (Схема 1.108) [164].

Схема 1.108

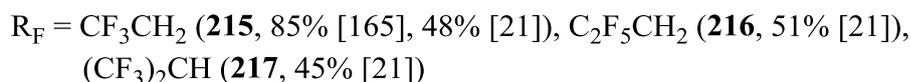
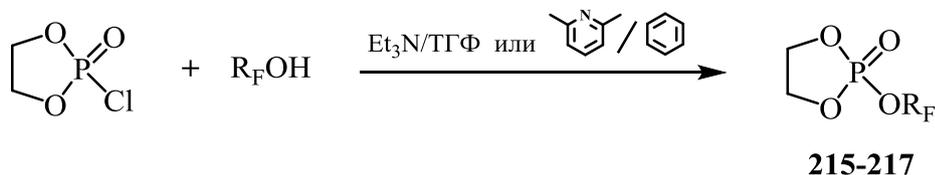


## 1.2.2. Синтез органических фторсодержащих циклических фосфатов

### 1.2.2.1. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидов

Показано (Схема 1.109), что 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид взаимодействует с трифторэтанолом в системе 2,6-диметилпиридин/бензол, образуя 2-трифторэтокси-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид **215** с выходом 85% [165].

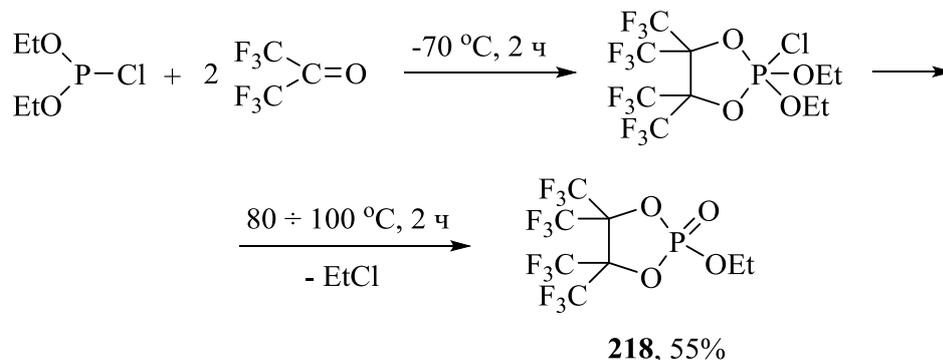
Схема 1.109



Недавно [21] в этом процессе (Схема 1.109) предложено использовать систему триэтиламин/ТГФ (0 ÷ 22°C), в результате получены 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксиды **215-217** с выходом 45-51%

Взаимодействие диэтилхлорфосфита с гексафторацетоном, впервые описанное И. Л. Кнунянцем и сотр. [166], привело к синтезу 2-этокси-4,4,5,5-тетраakis(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксида **218** с выходом 55% (Схема 1.110).

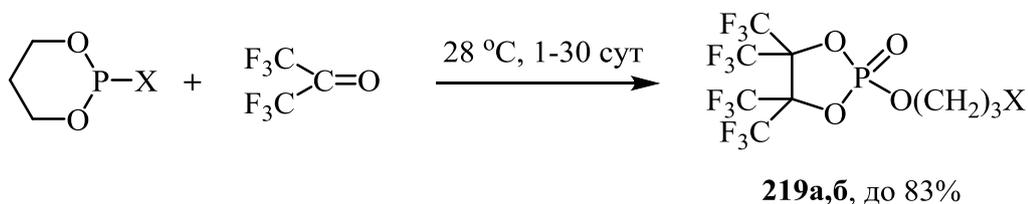
Схема 1.110



Процесс формирования 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксида **218** протекает через первоначально образующийся при низкой температуре ( $-70^\circ\text{C}$ , 2 ч) фосфоран, который при повышении температуры ( $80\text{-}100^\circ\text{C}$ , 2 ч) отщепляет этилхлорид по типу реакции Арбузова (Схема 1.110) [166].

Сообщалось [167], что 2-хлор- или 2-бром-1,3,2-диоксафосфоринаны реагируют с гексафторацетоном с раскрытием фосфоринанового кольца и формированием фосфоланового ( $28^\circ\text{C}$ , 1-30 сут), давая 2-(3-галогенпропокси)-4,4,5,5-тетраakis(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксиды **219а,б** с выходом до 83% (Схема 1.111).

Схема 1.111

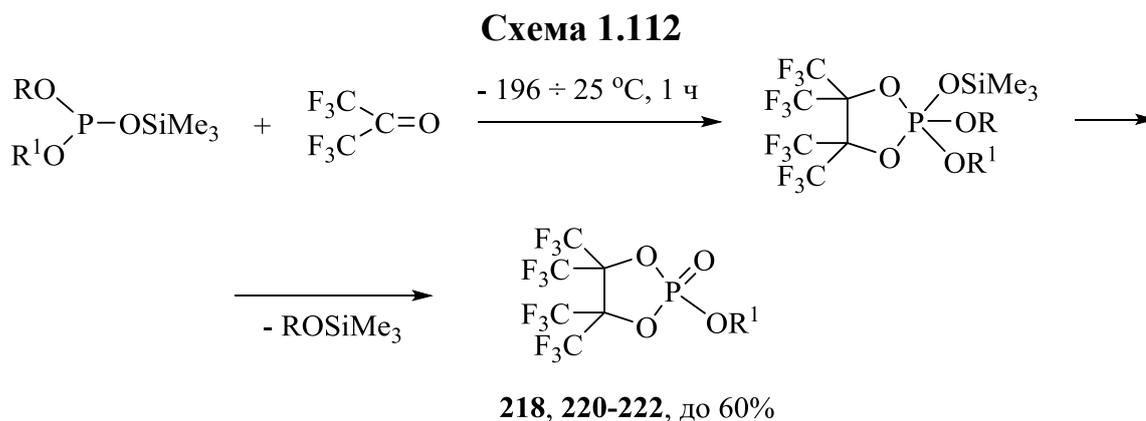


X = Cl (**219а**, 83%), X = Br (**219б**)

Авторы отмечают, что в случае 2-бром-1,3,2-диоксафосфолана наряду с 2-(3-бромпропокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидом **219б** образуется 2-(3-

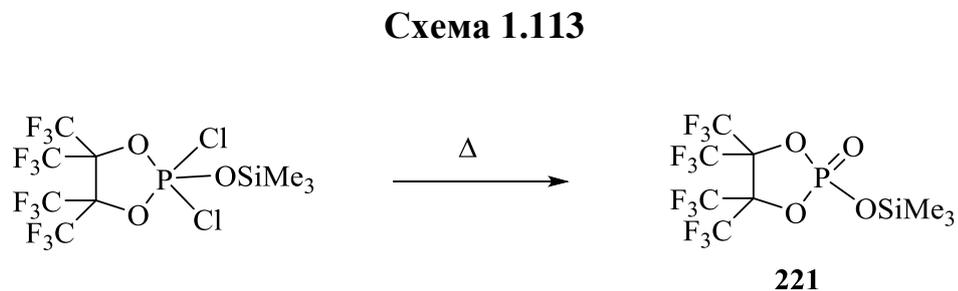
бромгексафторизопропокси)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид (соотношение продуктов 1 : 0.8) (Схема 1.111) [167].

Показано, что взаимодействие диалкил(триметилсилил)фосфитов с гексафторацетоном в избытке последнего ( $-196 \div 25^\circ\text{C}$ , 1 ч, соотношение до 1 : 6) протекает через промежуточные фосфораны и приводит к 4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидам **218**, **220-222** с препаративным выходом до 60% (Схема 1.112) [168].



R = R<sup>1</sup> = Et (**218**); R = R<sup>1</sup> = Me (**220**); R = Me, R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub> (**221**);  
R = Et, R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub> (**221**); R = R<sup>1</sup> = Ph (**222**)

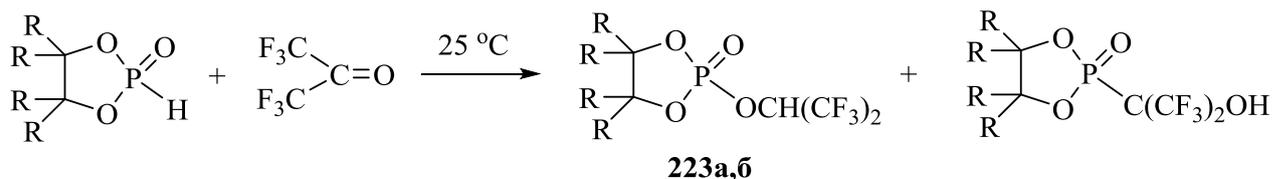
Термолиз фосфоранов часто приводит к 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидам [38, 82], например при нагревании дихлорфосфорана получен 2-(триметилсилилокси)-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид **221** (Схема 1.113) [82].



Сообщалось о взаимодействии циклических *H*-фосфонатов с гексафторацетоном [82, 144]. Так, из фторированного *H*-фосфоната и гексафторацетона (Схема 1.114) синтезирован 2-гексафторизопропокси-4,4,5,5-тетракис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид **223a** с выходом 94% [82],

а из нефторированного *H*-фосфоната (Схема 1.114) наряду с 2-гексафторизопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидом **223б** образуется 2-[трифтор-1-гидрокси-1-(трифторметил)этил]-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид, соотношение продуктов 58 : 42, общий выход 21% [144].

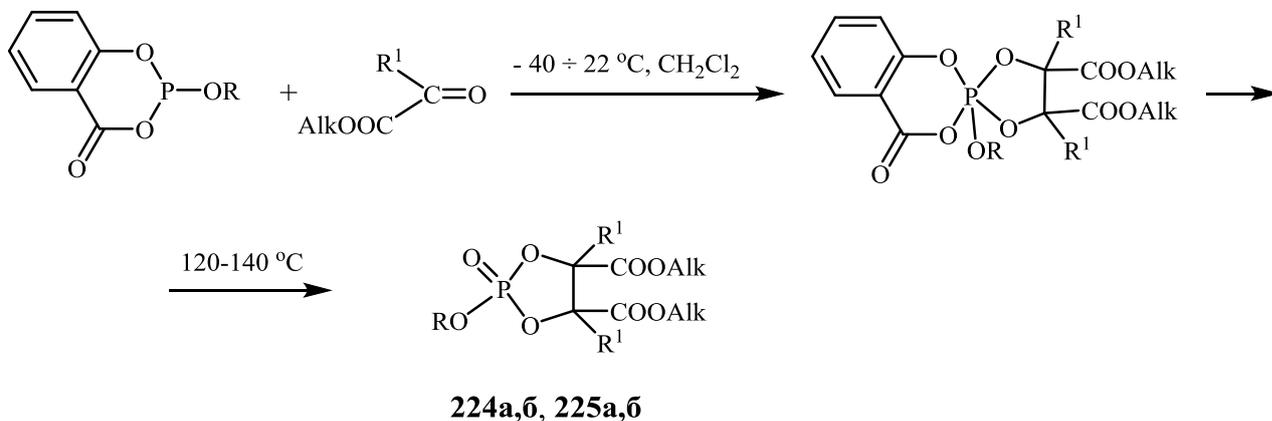
### Схема 1.114



R = CF<sub>3</sub> (**223а**, 94% [82]), Me (**223б** [144])

Изучены реакции 2-алкокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с диэтиловым эфиром мезоксалевой кислоты [169] и с метил-2-оксо-3,3,3-трифторпропионатом [170] (Схема 1.115), приводящие к пентаалкоксиспирофосфоранам

### Схема 1.115

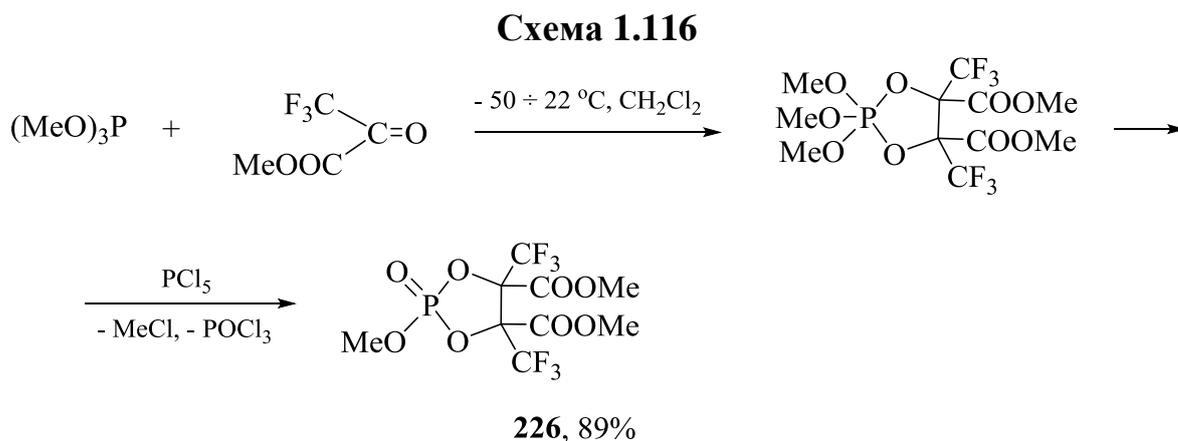


R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = EtCOO, Alk = Et (**224а**, 77% [169]); R = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = EtCOO, Alk = Et (**224б**, 37% [169]); R = Et, R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, Alk = Me (**225а** [170]); R = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, Alk = Me (**225б** [170])

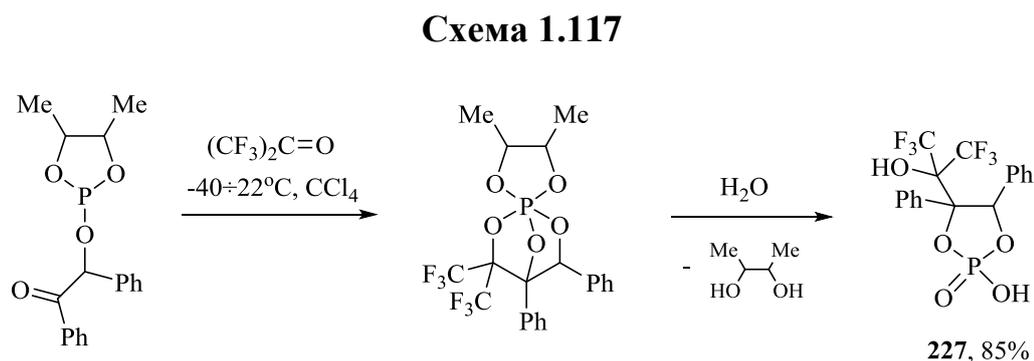
(выход 95-100%), которые при термоллизе (120-190°C) теряют салициловый фрагмент и образуют в случае диэтилового эфира мезоксалевой кислоты 2-полифторалкокси-4,4,5,5-тетракис(этоксикарбонил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксиды

**224а,б** или в случае метил-2-оксо-трифторпропионата 2-алкокси-4,5-бис-(метоксикарбонил)-4,5-бис(трифторметил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксиды **225а, б**, последние выделены в виде смеси трех диастереоизомеров (Схема 1.115).

Взаимодействием триметилфосфита с метил-2-оксо-3,3,3-трифторпропионатом синтезирован пентаалкоксифосфоран (выход 90%), который далее введен в реакцию с  $\text{PCl}_5$ , в результате получен фосфолан **226** (в виде трех изомерных форм, соотношение 32 : 16 : 13) с выходом 89% (Схема 1.109) [170].

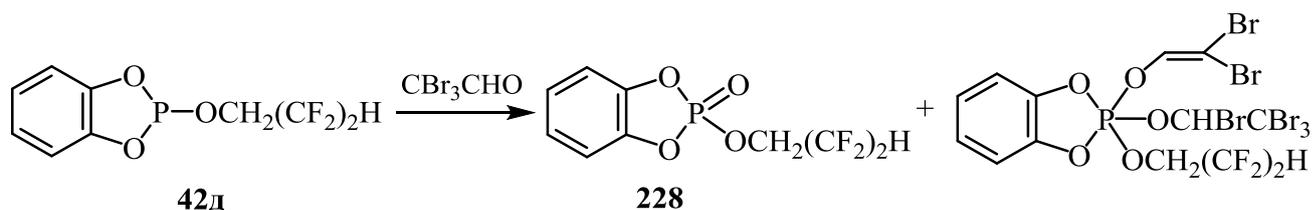


Недавно [171] гидролизом фосфоранов (полученных из 4,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтокси)-1,3,2-диоксафосфолана и гексафторацетона), синтезирован фосфолан-2-оксид **227** с выходом 85% (Схема 1.117).



Сообщалось, что взаимодействие 2-тетрафторпропокси-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолана **42д** с хлоралем и бромалем протекает сложно [38]. Например, при его реакции с бромалем образуется смесь, где наряду с диоксафосфолан-2-оксидом **228**, присутствуют моноциклический фосфоран (Схема 118) и незначительные количества 2-дибромвинилокси-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолана.

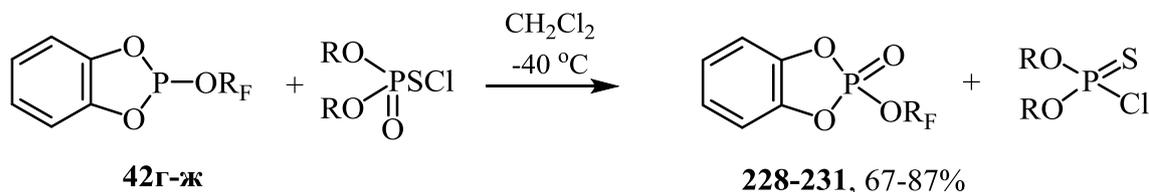
## Схема 1.118



В то же время окисление диоксафосфолана **42д** кислородом в присутствии брома приводит только к диоксафосфолан-2-оксиду **228** (Схема 118) [38].

Исследованы реакции [76, 159] 2-полифторалкил(арил)-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоланов с хлоридами серы (такими как  $(\text{AlkO})_2\text{P}(\text{O})\text{SCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ ) и показано, что 4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоланы **42г-ж**, подобно ациклическим фосфитам (Схема 1.100), реагируют с диалкилфосфонсульфенилхлоридами в мягких условиях ( $-40^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), давая 4,5-бензо-1,3,2-фосфолан-2-оксиды **228-231** и диалкилтиохлорфосфаты (Схема 1.119) [76, 159].

## Схема 1.119



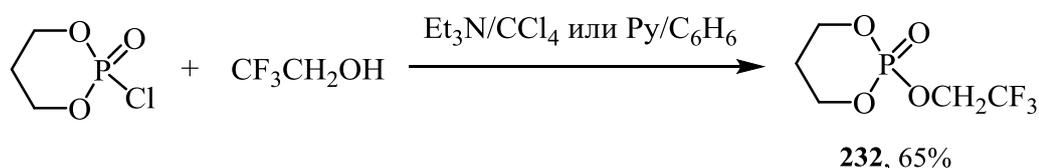
$\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**42д**, **228**);  $\text{CF}_3\text{CH}_2$  (**42г**, **229**);  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**42е**, **230**);  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**42ж**, **231**);  
 $\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$

При взаимодействии 4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоланов **42г-ж** с трифторэтилхлорсульфатом, в отличие от ациклических фосфитов (Схема 1.100), наряду с фосфолан-2-оксидами **228-231** (Схема 1.119) образуется до 30% пентаалкоксифосфоранов [159]. Авторы отмечают, что при проведении реакции диоксафосфоланов **42г-ж** с более активным  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  выход фосфолан-2-оксидов **228-231** (Схема 1.119) выше, а фосфоранов ниже [159].

## 1.2.2.2. Синтез фторсодержащих 1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов

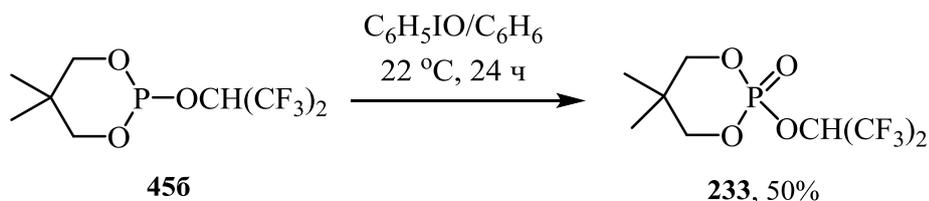
2-Трифторэтокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид **232** впервые получен из 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксида и трифторэтанола в системе  $\text{Et}_3\text{N}/\text{CCl}_4$  ( $50^\circ\text{C}$ , 2 ч) с выходом 65% [172], позднее для синтеза этого соединения предложено использовать систему пиридин/бензол ( $20\text{-}25^\circ\text{C}$ , 5 ч) [173] (Схема 1.120).

Схема 1.120



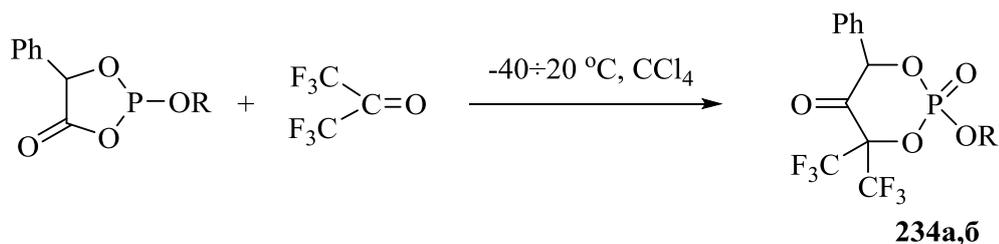
Окислением 2-гексафторизопропокси-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана **456** иодозобензолом в бензоле получен соответствующий фосфоринан-2-оксид **233** с выходом 50% (Схема 1.121) [96].

Схема 1.121



Взаимодействие 2-фенокси-4-оксо-5-фенил-1,2,3-диоксафосфолана с гексафторацетоном протекает в мягких условиях ( $-40 \div 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CCl}_4$ ) с образованием фосфоринан-2-оксида **234a** - продукта расширения фосфоланового цикла (в виде смеси изомеров, соотношение 1 : 4) с выходом 90% (Схема 1.122) [174].

## Схема 1.122

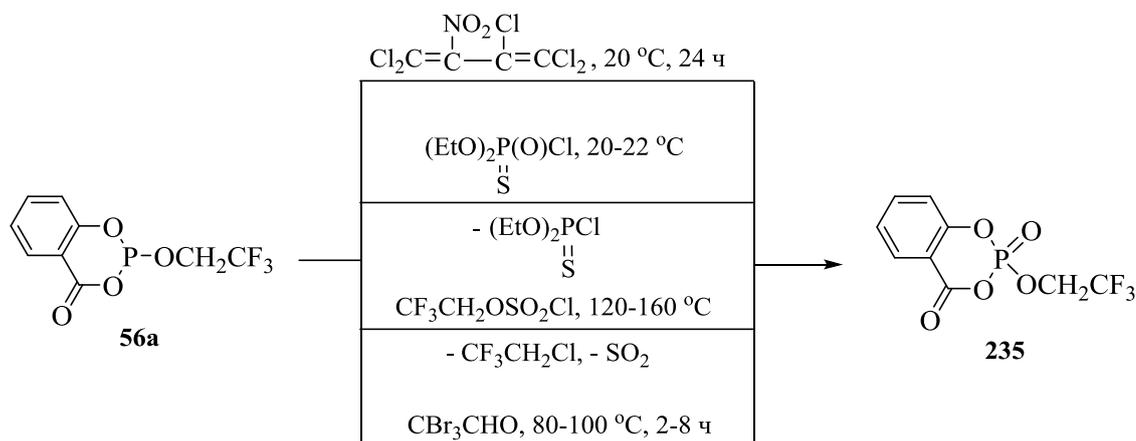


R = Ph (**234a**),  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**234б**)

Однако, реакция 2-тетрафторпропокси-4-оксо-5-фенил-1,2,3-диоксафосфола-на с гексафторацетоном в аналогичных условиях (Схема 1.122) отличается низкой региоселективностью и приводит к смеси четырех продуктов, среди которых присутствует фосфоринан-2-оксид **234б** в виде смеси двух изомеров [174].

Показано, что 2-трифторэтокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринан **56a**, аналогично ациклическим фторфосфитам (Схема 1.100), окисляется 2-нитропентахлор-1,3-бутадиеном [160] и хлоридами серы (такими как  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{SCl}$  и  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ ) до соответствующего фосфоринан-2-оксида **235** (Схема 1.123) [159].

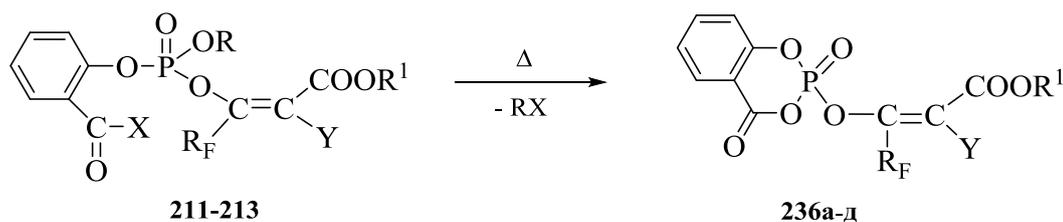
## Схема 1.123



Отмечалось, что реакция 2-трифторэтокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринана **56a** с бромалем ( $80^\circ\text{C}$ , 2 ч или  $100^\circ\text{C}$ , 8 ч), в отличие от нефторированных 4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов, приводит в основном к продукту окисления - фосфоринан-2-оксиду **235** (Схема 1.123) [175].

Нагревание ациклических фторфосфатов **211-213** (Схема 1.124) приводит к их

## Схема 1.124



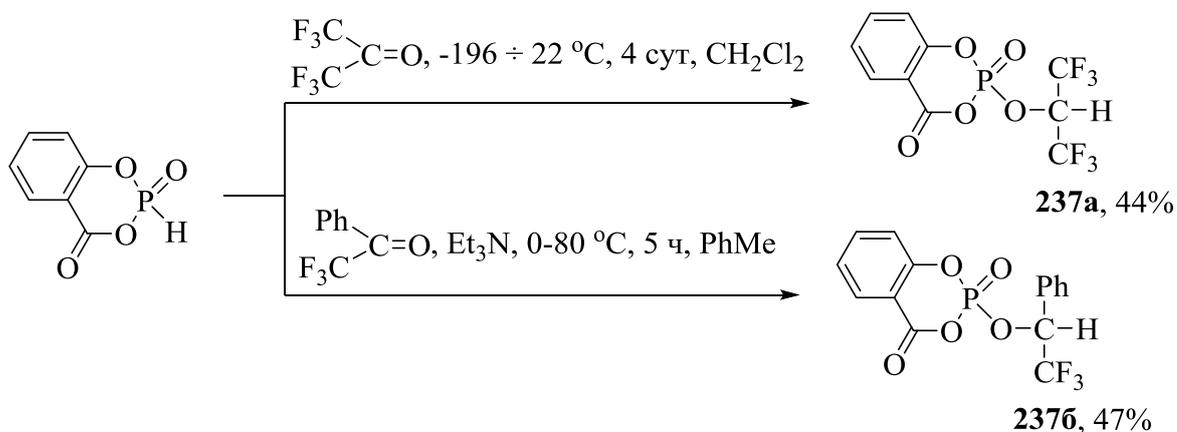
R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, X = Cl, Y = H, R<sup>1</sup> = Et (**211a**, **236a**); R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = HCF<sub>2</sub>, X = Y = Br, R<sup>1</sup> = Me (**211b**, **236b**); R = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = HCF<sub>2</sub>, X = Y = Br, R<sup>1</sup> = Me (**211в**, **236в**); R = Et, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, X = Cl, Y = H, R<sup>1</sup> = Et (**212**, **236г**); R = Et, R<sub>F</sub> = HCF<sub>2</sub>, X = Y = Br, R<sup>1</sup> = Me (**213**, **236д**)

циклизации, при этом образуются ненасыщенные фосфоринан-2-оксиды **236а-д** [38, 153].

Следует еще раз отметить, что 2-[1-(полифторметил)винилокси]-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксиды **236г,д** (Схема 1.124) образуются уже при 20°C в процессе получения ациклических фторфосфатов **212**, **213** (Схема 1.107) [153].

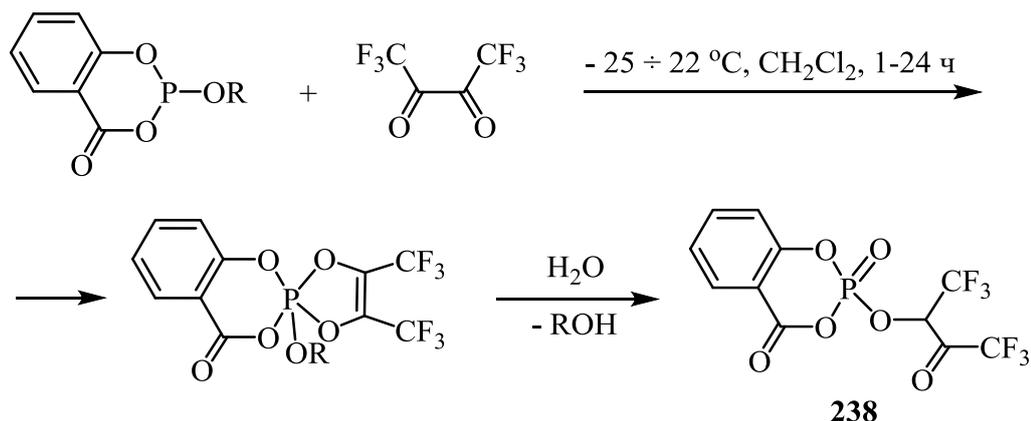
Взаимодействием 2-гидро-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксида с гексафторацетоном (-196 ÷ 22°C, 4 сут, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) или трифторацетофеноном (0-80°C, 5 ч, толуол, катализатор – Et<sub>3</sub>N) получены фосфоринан-2-оксиды **237а,б** с выходом 44 и 47% соответственно (Схема 1.125) [176].

## Схема 1.125



Реакции (Схема 1.126) 2-алкокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с гексафтордиацетилом приводят к относительно нестабильным пентаалкоксиспи-

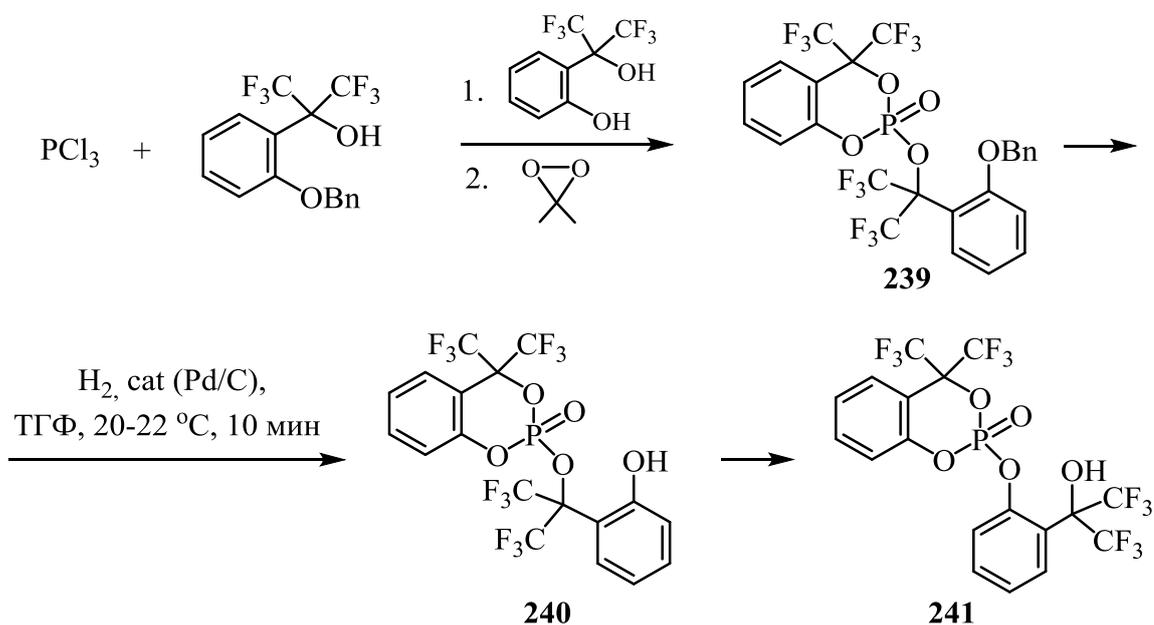
## Схема 1.126



рофосфоранам (выход 90-96%), которые под действием влаги воздуха гидролизуются с расщеплением фосфолового кольца, образуя диастереомерный 2-[3,3,3-трифтор-2-оксо-1-(трифторметил)пропокси]-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид **238** (соотношение 1 : 1), который охарактеризован методом ЯМР, выделить его в чистом виде авторам не удалось [177].

Предложен метод получения фосфоринан-2-оксида **239** на основе  $\text{PCl}_3$ , 2-(2-бензилоксифенил)гексафторизопропанола и 2-[трифтор-1-гидрокси-1-(трифторметил)этил]фенола с последующим окислением промежуточного циклического фосфита диметилдиоксираном (Схема 1.127) [178].

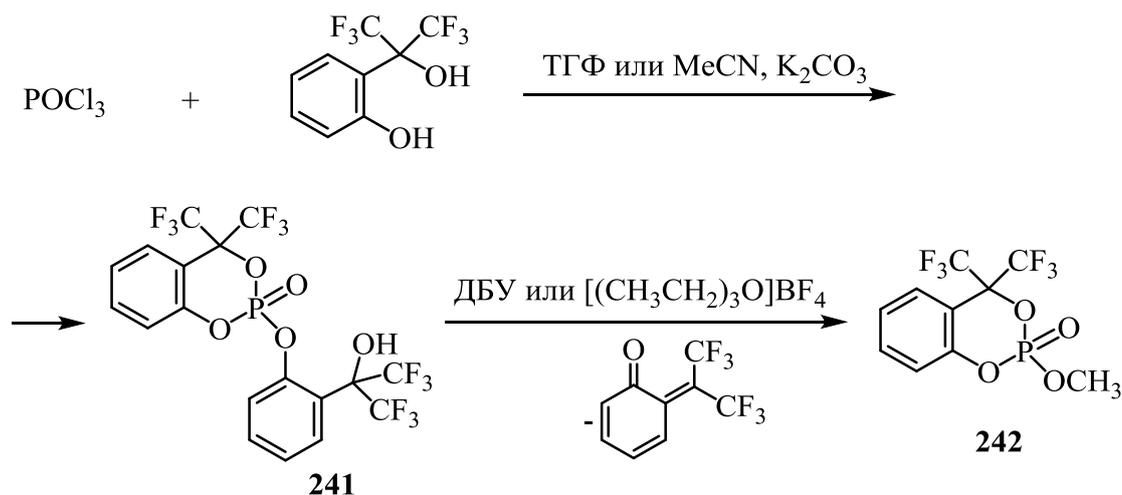
## Схема 1.127



Показано, что бензильная группа в фосфоринан-2-оксиде **239** может быть удалена ( $\text{H}_2$ , cat (Pd/C), ТГФ, 20-22°C, 10 мин), при этом образуется фосфоринан-2-оксид **240**, последний через несколько дней полностью изомеризуется в фосфоринан-2-оксид **241** (Схема 1.127) [178].

При взаимодействии  $\text{POCl}_3$  с двумя эквивалентами 2-[трифтор-1-гидрокси-1-(трифторметил)этил]фенола (ТГФ или ацетонитрил) в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  получен фосфоринан-2-оксид **241**, который при добавлении диазабициклоундецена (ДБУ) или тетрафторбората триметилоксония образует 2-метилокси-4,4-бис(трифторметил)-1,3,2-бензодиоксафосфоринан-2-оксид **242** (Схема 1.128) [178].

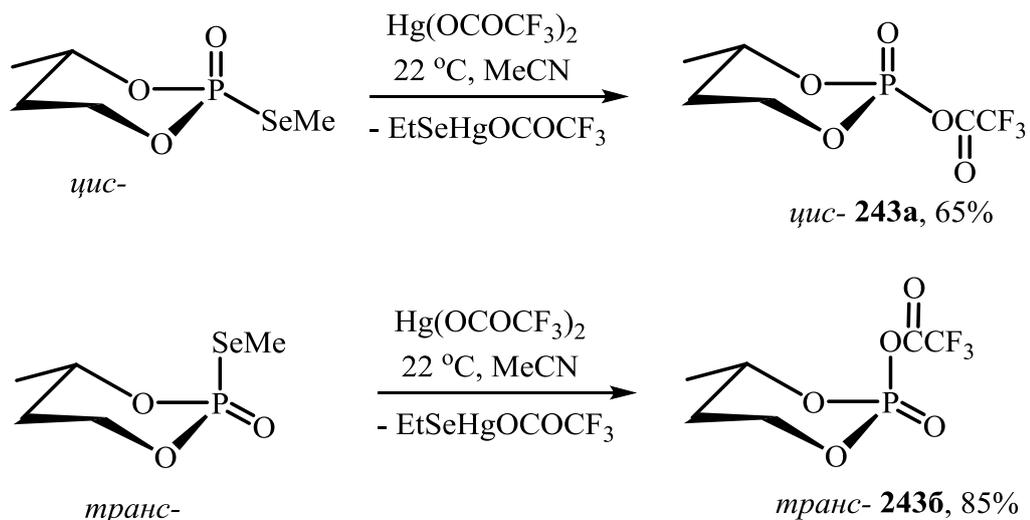
Схема 1. 128



Кратко без экспериментальных подробностей авторы сообщают о получении фосфоринан-2-оксида **242** (Схема 1.128) из этого же арендиола и метилдихлорфосфата [178].

Найдено, что разрыв связи P-Se в *цис*- и *транс*-изомерах 2-(метилселено)-4-метил-1,3,2-диоксофосфоринан-2-оксида под действием трифторацетата ртути (22°C, MeCN) протекает с сохранением конфигурации у атома фосфора и приводит соответственно к *цис*- и *транс*-изомерам 2-(трифторацетокси)-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксида **243** (Схема 1.129) [164, 179].

## Схема 1. 129



### 1.3. Некоторые практически полезные свойства органических фторсодержащих фосфатов

В последние десятилетия органические фторсодержащие фосфаты привлекают внимание исследователей в первую очередь как прекурсоры для дизайна лекарственных средств [8, 9, 24, 26, 180-189].

Среди имеющейся обзорной литературы [8, 9, 24, 180-182] и оригинальных работ [183-189], демонстрирующих применение фторированных фосфатсодержащих молекул в биоорганической и медицинской химии, следует отметить обзор 2008 года [24], в котором систематизированы сведения о различных типах ациклических и циклических фторсодержащих фосфатов, имеющих важное биологическое значение, таких как фторированные нуклеотиды, фосфаты сахаров, фосфолипиды.

Многие органические фторсодержащие фосфаты способны ингибировать ферменты [8, 9, 24, 26, 180-182], проявляют цитотоксическую, противовирусную активность [8, 24, 180-182, 184, 186]. На их основе созданы лекарственные препараты (например, флударабин, фосфлюконазол) для лечения социально значимых заболеваний [8, 9, 24, 180-182], работы в этом направлении продолжают интенсивно развиваться [184-188].

Использование фторированных фосфатов позволило исследователям получить ценную информацию о каталитическом механизме ферментативных реакций [8, 9, 24, 26, 180-182], замещение фтора успешно применялось в химии фосфатов для увеличения биоабсорбции и метаболической стабильности биологически важных соединений [24].

В настоящее время органические фторсодержащие фосфаты применяются также как антипирены [11, 17, 190, 191], добавки к электролитам для Li-ионных химических источников тока [19-21, 109, 192-199]. Так, эффективными добавками к электролитам являются симметричные трис(полифторалкил)фосфаты, такие как трис(трифторэтил)фосфат [109, 192-197], трис(дифторэтил)фосфат [192, 196], трис(трифторпропил)фосфат [192], трис(тетрафторпропил)фосфат [192], трис(пентафторпропил)фосфат [20, 192] и трис(гексафторизопропил)фосфат [20, 21], смешанные метилбис(трифторэтил)- и диалкил(трифторэтил)фосфаты [109, 196-198], а также 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксиды [21, 199] и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксиды [19].

Имеются данные об использовании фторсодержащих фосфатов в качестве компонентов для создания поверхностно-активных материалов [200, 201], в том числе для биомедицинских целей [189].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

Таким образом, анализ литературных данных о синтезе и практически полезных свойствах фторсодержащих фосфитов и фосфатов позволяет сделать следующие выводы.

Основные работы в этом направлении относятся к созданию и развитию методов синтеза симметричных фторсодержащих фосфитов и фосфатов, основанные на использовании в качестве фосфорилирующих агентов трихлорида фосфора ( $\text{PCl}_3$ ) или его оксида ( $\text{POCl}_3$ ).

Так, на основе реакций трихлорида фосфора с фторалканами или их алкоголятами синтезированы семейства симметричных полифторалкилфосфитов

с умеренными или хорошими выходами. Эти соединения уже зарекомендовали себя как антипирены, добавки к электролитам, прекурсоры лекарственных средств, лиганды для металлокомплексов. Гораздо меньше сведений о синтезе смешанных фторалкилфосфитов, которые получают, как правило, на основе монохлор- или дихлорфосфитов.

Смешанные фторсодержащие фосфаты в отличие от аналогичных фторированных фосфитов изучены более полно. В то же время до начала данной работы сведения о синтезе смешанных функциональных полифторалкилфосфатах, содержащих, например, реакционноспособные пропаргильные или фармакофорные цианоэтильные группы, в литературе отсутствовали.

Фрагментарно представлены в литературе данные о фторированных циклических фосфитах и фосфатах. Сведения об ациклических фторированных амидофосфитах немногочисленны.

Таким образом, настоящая работа, посвященная направленному синтезу фторсодержащих фосфитов и фосфатов со смешанными радикалами, является своевременной и актуальной и восполняет пробел, существующий в этой важной области фторсодержащих фосфорорганических соединений.

## ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЦИКЛИЧЕСКИХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИТОВ И ФОСФАТОВ

(Обсуждение результатов)

### 2.1. Синтез ациклических полифторалкилфосфитов со смешанными радикалами

Органические фосфиты – известный класс органических соединений фосфора, широко используемых в химии полимеров [4-6], биополимеров [6, 10], в фармацевтической [7, 8, 10] и текстильной промышленности [10, 11], в нефтехимии [10] и в сельском хозяйстве [10], а также как интермедиаты в фосфорорганическом синтезе [10, 14-17].

В последние годы особое внимание исследователей уделяется фторсодержащим органическим фосфитам, которые используются в качестве добавок в электролиты литий-ионных аккумуляторов для повышения их пожаро- и взрывобезопасности [19, 20, 22, 23, 109-112], а также как антипирены [11, 17, 18, 116], прекурсоры лекарственных средств [8, 24-28, 38, 54, 121, 122], лиганды для металлокомплексов специального назначения [14, 29-34, 40, 52, 57, 58, 78, 81, 117-120], реакционноспособные строительные блоки для органического синтеза [24, 25, 27, 28, 35-38, 63, 65, 66, 73, 121-125].

Как показал анализ литературных данных, традиционные методы синтеза фторсодержащих фосфитов основаны на использовании трихлорида фосфора или диорганилхлорфосфитов в качестве фосфорилирующих реагентов алканолов [14, 27, 28, 38, 39-58, 60, 62-67]. Гораздо меньше изучены в этих реакциях органилдихлорфосфиты [40, 60, 61, 85, 94, 95]. Неизвестны также полифторалкилфосфиты, содержащие аллильные и пропаргильные заместители, введение которых обеспечивает дальнейшее использование этих соединений в синтезе перспективных негорючих полимерных материалов [23], открывает широкие возможности для их последующей модификации и получению новых строительных блоков для элементоорганического синтеза.

В связи с этим разработка удобных методов синтеза ациклических полифторалкилфосфитов со смешанными радикалами является актуальной задачей.

Для синтеза новых представителей несимметричных полифторалкилфосфитов нами разработаны два подхода: реакцией полифторалкилдихлорфосфитов с непредельными спиртами или взаимодействием органилдихлорфосфитов с полифторалканолами.

### 2.1.1. Реакции полифторалкилдихлорфосфитов с непредельными спиртами

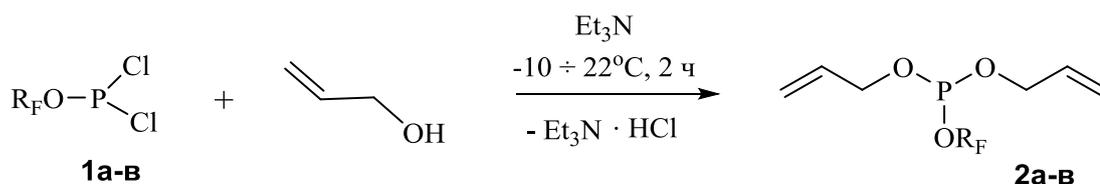
В этом разделе обсуждаются данные о закономерностях и особенностях взаимодействия полифторалкилдихлорфосфитов с аллиловым и пропаргиловым спиртами.

#### 2.1.1.1. Синтез полифторалкилфосфитов с аллильными заместителями

Один из удобных подходов к синтезу полифторалкилфосфитов с аллильными заместителями – это реакция фторалкилдихлорфосфитов с аллиловым спиртом.

Эксперименты показали [202], что полифторалкилдихлорфосфиты **1а-в** взаимодействуют с аллиловым спиртом в мягких условиях ( $-10 \div 22^\circ\text{C}$ , 2 ч,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Et}_2\text{O}$ ) в присутствии триэтиламина, образуя не известные ранее диаллилполифторалкилфосфиты **2а-в** с препаративным выходом 75-77% (Схема 2.1).

Схема 2.1



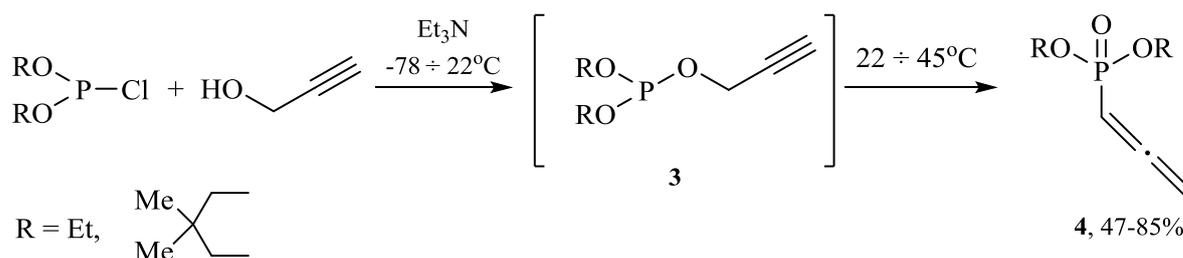
$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**2а**, 75%);  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**2б**, 77%);  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**2в**, 75%)

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

### 2.1.1.2. Взаимодействие полифторалкилдихлорфосфитов с пропаргиловым спиртом

Известно, что диэтилхлорфосфит [203-206] или 5,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринан [206] взаимодействуют с пропаргиловым спиртом в присутствии триэтиламина при пониженной ( $-78^\circ\text{C}$  [204],  $0^\circ\text{C}$  [206]) или комнатной температуре [203, 205] в органическом растворителе, образуя алленилфосфонаты **4** с выходом 47-85% (Схема 2.2), последние успешно используются далее [203-206] как реакционноспособные строительные блоки для фосфорорганического синтеза [203-206].

Схема 2.2



Реакция (Схема 2.2) протекает через промежуточное образование диорганилпропаргилфосфитов **3**, которые подвергаются легкой 2,3-сигматропной перегруппировке в алленилфосфонаты **4** [203-206]. Данных о попытках выделить и охарактеризовать интермедиаты **3** в работах [203-206] не приводятся. Необходимо также отметить известные литературные данные [207] о

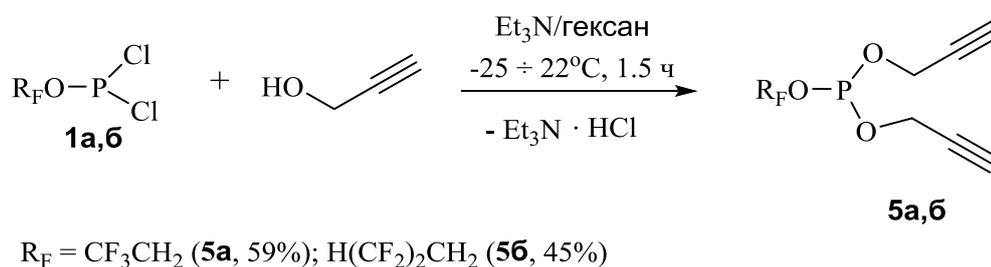
прототропной изомеризации нефторированных алленилфосфонатов **4** ( $R = Et$ ) в 1-пропинилфосфонаты, протекающей в присутствии основных катализаторов при комнатной температуре ( $NaOH$ ,  $NaN$ ,  $EtONa$ ) или нагревании ( $Et_3N$ ,  $EtO_3P$ ).

В то же время в литературе нет сведений о возможности профосфорилировать пропаргиловый спирт дихлорфосфитами.

В настоящей работе мы впервые реализовали и изучили реакцию полифторалкилдихлорфосфитов с пропаргиловым спиртом.

Так, полифторалкилдихлорфосфиты **1a,b** реагируют с пропаргиловым спиртом в системе триэтиламин/гексан ( $-25 \div 22^\circ C$ , 1.5 ч), образуя на первой стадии ожидаемые бис(2-пропинил)полифторалкилфосфиты **5a,b** с выходом 59 и 45%, соответственно (схема 2.3).

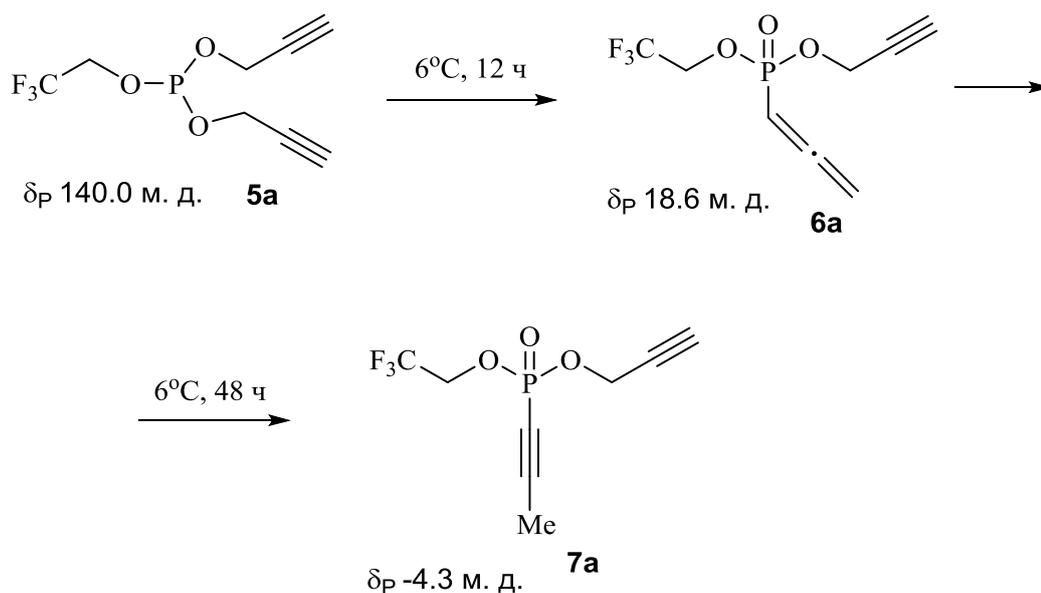
### Схема 2.3



Оказалось, что синтезированные дипропаргилфосфиты **5a,b**, в отличие от диаллилфосфитов **2**, при хранении ( $6^\circ C$ , 12-98 ч) легко изомеризуются как по пропаргильному заместителю, так и с участием атома фосфора с образованием полифторалкилированных алленилпропаргилфосфонатов и пропаргил(1-пропинил)фосфонатов (Схемы 2.4, 2.5).

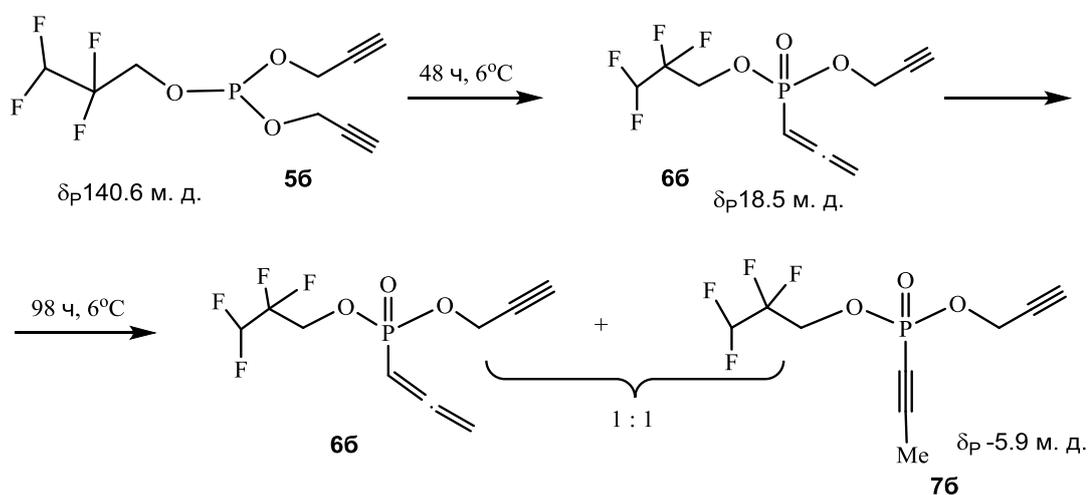
Так, бис(2-пропинил)(2,2,2-трифторэтил)фосфит **5a** в инертной атмосфере ( $5-6^\circ C$ , аргон, запаянная ампула) за 12 ч превращается в 2-пропинил(2,2,2-трифторэтил)-1,2-пропадиенилфосфонат **6a**, алленильная группа которого полностью изомеризуется в 1-пропинильную за 48 ч, образуя в результате 2-пропинил(2,2,2-трифторэтил)-1-пропинилфосфонат **7a** (Схема 2.4).

## Схема 2.4



Синтезированный бис(2-пропинил)(тетрафторпропил)пропилфосфит **5b** оказался несколько более стабильным соединением по сравнению с бис(2-пропинил)(трифторэтил)фосфитом **5a**. Так, в аналогичных условиях (5-6°C, аргон, запаянная ампула) тетрафторпропилфосфит **5b** полностью изомеризуется в 2-пропинил(2,2,3,3-тетрафторпропил)-1,2-пропадиенилфосфонат **6b** за 48 ч, а дальнейшая изомеризация алленильной группы фосфоната **6b** в 1-пропинильную приводит через 98 ч к смеси 1,2-пропадиенил- и 1-пропинилфосфонатов **6b**, **7b** в соотношении 1 : 1 (Схема 2.5).

## Схема 2.5



Следует отметить, что полученная смесь фосфонатов **6б** и **7б** (Схема 2.5) является равновесной, поскольку при дальнейшем длительном (до 1 месяца) выдерживании в инертной атмосфере (5-6°C, аргон, запаянная ампула) устойчива и не претерпевает каких-либо заметных превращений (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ).

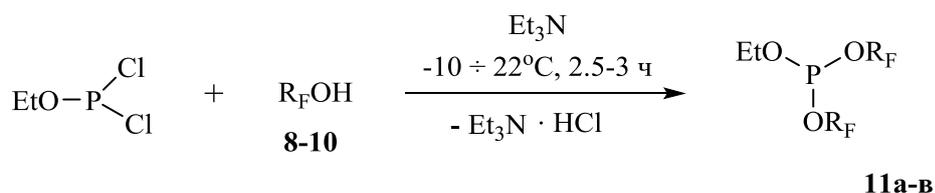
Более легкая и количественная алленил-1-пропинильная перегруппировка в случае алленилфосфоната **6а** (Схема 2.4) связана, по-видимому, с наличием в этом соединении у атома фосфора сильной электроноакцепторной трифторметилметоксигруппы, которая в большей степени, чем тетрафторэтилметоксигруппа в соединении **6б**, способствует прототропной изомеризации и образованию 1-пропинилфосфоната **7а**.

### 2.1.2. Реакции органилдихлорфосфитов с полифторалканами

Разработанный метод синтеза диаллил- и дипропаргил-полифторалкилфосфитов **2**, **5** на основе реакции полифторалкилдихлорфосфитов с непредельными спиртами (раздел 2.1.1) позволяет также синтезировать смешанные полифторалкилфосфиты из органилдихлорфосфитов и полифторалканолов.

Так, в подобных выше приведенным условиях (раздел 2.1.1): система  $\text{Et}_3\text{N}$ /органический растворитель ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $-10 \div 22^\circ\text{C}$ , 2.5-3 ч, этилдихлорфосфит взаимодействует с полифторалканами **8-10**, образуя бис(полифторалкил)этилфосфиты **11а-в** с препаративным выходом 56-82% (Схема 2.6) [202].

Схема 2.6

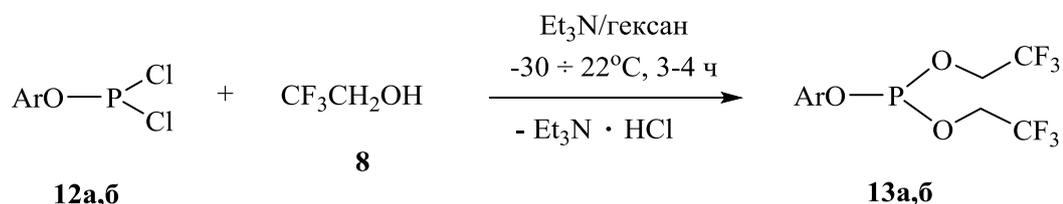


$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$  (**11а**, 56%);  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$  (**11б**, 82%);  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  (**11в**, 65%)

Синтез полифторалкилфосфитов **11а,в** впервые описан в настоящей работе, полифторалкилфосфит **11б** был получен ранее в сходных условиях с более низким выходом [60].

Новые представители несимметричных арилполифторалкилфосфитов получены нами из арилдихлорфосфитов **12а,б** и трифторэтанола **8**. Реакция протекает в системе Et<sub>3</sub>N/гексан, при температуре  $-30 \div 22^\circ\text{C}$  за 3-4 ч и приводит к арилбис(полифторалкил)фосфитам **13а,б**, препаративный выход которых 66-67% (Схема 2.7) [202].

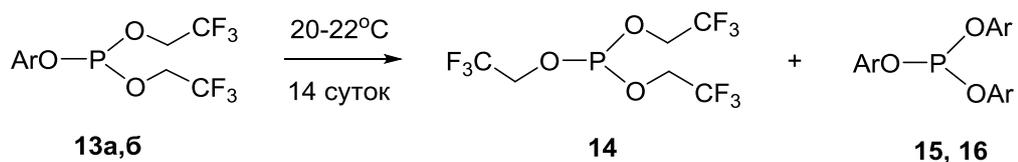
### Схема 2.7



Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13а**, 67%); Ar = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13б**, 66%)

Алкилфосфиты **11а-в**, синтезированные на основе дихлорэтилфосфита, сравнительно стабильны при длительном хранении в стандартных условиях (комнатная температура, аргон, 14 сут). В то же время 4-метоксифенил- и 4-фторфенилфосфиты **13а,б** в тех же условиях претерпевают превращения с образованием симметричных трис(трифторэтил)фосфита **14** и триарилфосфитов **15, 16** (Схема 2.8). При этом уже через две недели соотношение соединений **13а** : **14** : **15** составило 24 : 1 : 0.5, соотношение соединений **13б** : **14** : **16** составило 24 : 2: 1 (данные ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P).

### Схема 2.8



Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13а**, **15**), Ar = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13б**, **16**)

Следует отметить, что указанная симметризация (Схема 2.8) наблюдается только для несимметричных арилбис(полифторалкил)фосфитов **13** и не замечена в случае синтезированных нами несимметричных диаллилполифторалкилфосфитов **2** (Схема 2.1, раздел 2.1.1.1), дипропаргилполифторалкилфосфитов **5** (Схема 2.3, раздел 2.1.1.2) и алкилбис(полифторалкил)фосфитов **11** (Схема 2.6, 2.1.2).

В тоже время, наблюдаемая легкая (при пониженной температуре) и практически количественная фосфито-фосфонатная перегруппировка характерна только для полифторалкилфосфитов **5**, содержащих пропаргильные заместители (Схема 2.3, раздел 2.1.1.2). Она не реализуется ни для полифторалкилфосфитов **2**, содержащих аллильные заместители (Схема 2.1, раздел 2.1.1.1), ни для органилбис(полифторалкил)фосфитов **11**, **13** (Схемы 2.6 и 2.7).

Таким образом, на основе реакции полифторалкилдихлорфосфитов с непредельными спиртами или органилдихлорфосфитов с полифторалканолами разработаны удобные, эффективные методы синтеза новых представителей несимметричных функционализированных триорганилфосфитов с полифторалкильными заместителями. Получена оригинальная фундаментальная информация об изомеризации дипропаргилполифторалкилфосфитов, протекающая с участием атома фосфора и пропаргильного заместителя и приводящая к полифторалкил(1-пропинил)(2-пропинил)фосфонатам. Синтезированные соединения являются перспективными прекурсорами лекарственных средств, востребованными компонентами для создания высокотехнологичных материалов и реакционноспособными строительными блоками для элементоорганического синтеза.

## 2.2. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов и фосфоринанов

1,3,2-Диоксафосфоланы и 1,3,2-диоксафосфоринаны - пяти- и шестичленные гетероциклические соединения фосфора, содержащие трехкоординированный

атом фосфора, продолжают активно изучаться как перспективные интермедиаты для дизайна лекарственных препаратов [6-8, 208], эффективные лиганды для получения металлокомплексных катализаторов [78, 81, 209-211], антипирены, снижающие горючесть полимерных материалов [17, 212, 213], а также строительные блоки для элементоорганического синтеза [35, 38, 96, 171] и модели для структурных исследований [37, 92, 214, 215]. В последнее время уделяется особое внимание направленному синтезу фторсодержащих фосфоанов и фосфоринанов, которые являются востребованными негорючими и окислительными добавками к электролитам [19, 110, 112]. Кроме того, наличие фармакофорных фторалкильных групп [180, 216] в молекулах фосфорсодержащих гетероциклов позволяет предполагать наличие у них повышенной фармакологической активности.

В связи с вышеизложенным актуально дальнейшее развитие исследований в области направленного синтеза востребованных полифторалкилированных пяти- и шестичленных гетероциклических соединений фосфора, содержащих трехкоординированный атом фосфора.

В соответствии с поставленной целью нами осуществлен синтез новых представителей 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоанов и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов и детально изучен изомерный состав полученных гетероциклических молекул [217].

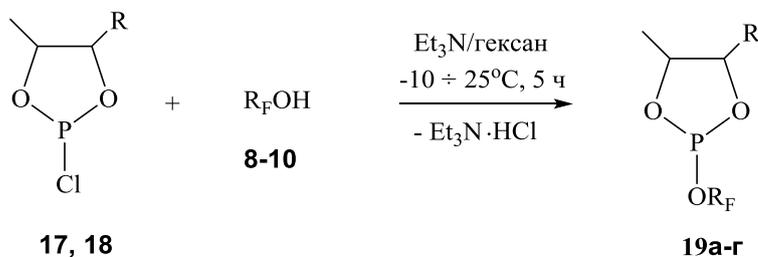
### 2.2.1. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоанов

Конструирование новых представителей пятичленных гетероциклов - 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоанов реализовано нами взаимодействием 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоанов с полифторалканаолами [217].

Так, реакция 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоанов **17**, **18** с полифторалканаолами **8-10** легко протекает в системе триэтиламин/гексан ( $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч) и приводит к

образованию 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов **19а-г**, выход 48-63% (Таблица 2.1) [217, 218].

Таблица 2.1

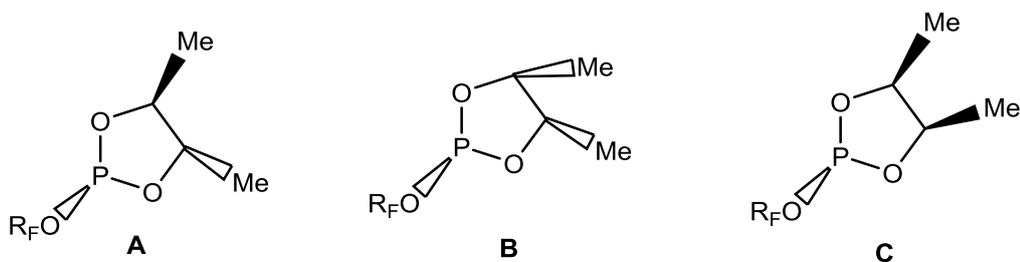
Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов **19а-г**

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>17, 18</b>	Фторалканол <b>8-10</b>	Фосфолан <b>19а-г</b>	Выход, %
 <b>17</b>	 <b>9</b>	 <b>19а</b>	53
<b>17</b>	 <b>10</b>	 <b>19б</b>	48
 <b>18</b>	 <b>8</b>	 <b>19в</b>	49
<b>18</b>	<b>10</b>	 <b>19г</b>	63

Изомерный состав синтезированных фосфоланов **19** изучен методом 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.

Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) синтезированные фосфоланы **19а,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 [219]. Фосфоланы **19в,г** (с двумя метильными группами в кольце) существуют в виде трех изомеров (Рисунок 2.1): основной **A** - энантиомерная пара *RR(SS)* - имеет *транс*-расположение метильных групп в фосфолановом 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 6.5 : 1.5 : 1 (для **19в**) и 7 : 2 : 1 (для **19г**).



**Рисунок 2.1.** Структура 4,5-диметил-2-(полифторалкокси)-1,3,2-диоксафосфоланов

Значительно большее содержание изомера **A** (Рисунок 2.1) в смеси, возможно, объясняется большей термодинамической стабильностью изомера с *транс*-ориентацией метильных заместителей в положениях 4 и 5 диоксафосфоланового

кольца. Отнесение изомеров проведено на основании различий в ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -спектроскопических параметрах [219, 220]:

1) в монометильных производных химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  в *транс*-изомерах находится в более сильном поле по сравнению с *цис*-изомерами (на 3-4 м. д.);

2) химические сдвиги  $^{31}\text{P}$  в *RS-транс*-изомерах (Рисунок 2.1, форма **C**) находятся в сильном поле (136-139 м. д.), тогда как *RR(S,S)*-изомер (Рисунок 2.1, форма **A**) и *RS-цис*-изомер (Рисунок 2.1, форма **B**) резонируют в областях 140-144 м. д. и 148-150 м. д., соответственно;

3) протоны метильных групп в *транс*-положении к заместителю на фосфоре резонируют на 0.1 м.д. в более сильном поле относительно протонов метильных групп в *цис*-положении;

4) химические сдвиги метиновых протонов кольца в *транс*-изомере находятся в более слабом поле (на 0.3-0.4 м.д.);

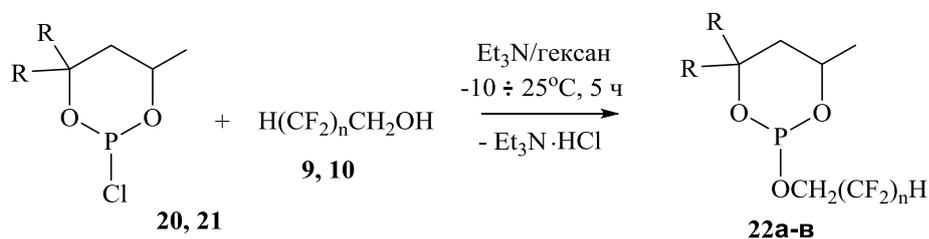
5) вицинальная КССВ фосфора (3-6 Гц) с углеродом метильной группы в *транс*-положении к фторалкоксильному заместителю больше, чем с углеродом метильной группы в *цис*-положении (~1 Гц).

### 2.2.2. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов

Новые представители шестичленных гетероциклов - 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны были получены нами двумя методами: на основе полифторалканолов и 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанов, а также из 1,3-алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов [217, 218, 221, 222].

Так, в аналогичных условиях (Таблица 2.1, раздел 2.2.1):  $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч, система триэтиламин/гексан, полифторалканолы **9**, **10** реагируют с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанами **20** и **21**, образуя 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны **22a-b** с выходом 48-72% (Таблица 2.2) [217].

Таблица 2.2

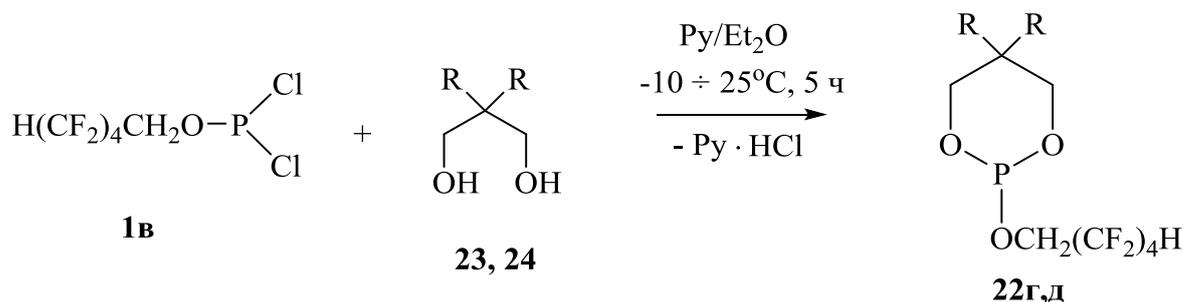
Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов **22а-в**

R = H, Me; n = 2, 4

Хлорфосфоринан <b>20, 21</b>	Фторалканол <b>9, 10</b>	Фосфоринан <b>22а-в</b>	Выход, %
 <b>20</b>	 <b>9</b>	 <b>22а</b>	72
<b>20</b>	 <b>10</b>	 <b>22б</b>	72
 <b>21</b>	<b>10</b>	 <b>22в</b>	48

Кроме того, для синтеза полифторированных 1,3,2-диоксафосфоринанов был использован другой подход, включающий на первой стадии получение 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфита **1в**, который реагирует далее с 1,3-алкандиолами **23, 24** (система  $\text{Pv}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч), образуя диоксафосфоринаны **22г,д** с выходом 45 и 53%, соответственно (Схема 2.9) [217, 218, 221, 222].

## Схема 2.9



R = H (**22г**, 45%), Me (**22д**, 53%)

Изомерный состав синтезированных фосфоринанов **22** изучен методом 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.

Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) фосфоринаны **22а-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. Отнесение изомеров проведено на основании различий в их ЯМР спектрах [223-225]:

1) химические сдвиги  $^{31}\text{P}$  *транс*-изомеров (аксиальная ориентация заместителя у фосфора) находятся в более сильном поле по сравнению с *цис*-изомерами (на 4 м. д.);

2) вицинальная  $^3J_{\text{P-C}(5)}$  в *цис*-изомерах значительно больше (12-16 Гц) по сравнению с  $^3J_{\text{P-C}(5)}$  в *транс*-изомерах (5 Гц) [225, 226].

Известно [219, 226], что в 2-замещенных 1,3,2-диоксафосфоринанах, в отличие от их углеродных аналогов - 1,3-диоксанов, более предпочтительным является изомер с аксиальной ориентацией заместителя на атоме фосфора. Это объясняется более благоприятным вицинальным взаимодействием НЭП атомов кислорода и вакантной антисвязывающей орбиталью связи Р-Х. Факт преобладания в изомерных смесях полученных нами фосфоринанов **22а-в** *цис*-изомеров с экваториальной ориентацией заместителя на атоме фосфора, возможно, объясняется длиной фторалкоксильного заместителя и кинетическим

контролем соотношения образующихся изомеров. Второе предположение подтверждается медленной изомеризацией соединения **22a** с относительно коротким алкоксильным заместителем в растворе  $\text{CDCl}_3$ : соотношение *цис*: *транс* = 8 : 1 через несколько суток составило 1 : 1.3. Аналогичная изомеризация отмечалась в [226].

Таким образом, на основе доступных алкандиолов, фторированных спиртов и трихлорида фосфора, разработаны удобные методы синтеза новых представителей востребованных полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринанов и детально изучен их изомерный состав.

### 2.3. Синтез амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями

Амидо- и диамидофосфиты широко используются в качестве лигандов для востребованных металлокомплексов [14, 78, 227-229], исходных соединений для синтеза нуклеотидов [8, 24, 38, 105, 230-232] и материалов биомедицинского назначения [6, 8, 10, 24, 233-235], а также как строительные блоки для органического синтеза [8, 24, 38, 97]. Амидополифторалкилфосфиты применяются также в качестве компонентов при создании инновационных материалов, например, как эффективные негорючие и окислительные добавки к электролитам для Li-ионных химических источников тока [113-115].

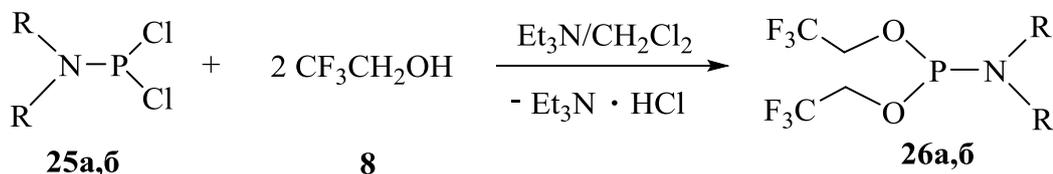
В связи с этим разработка удобных методов получения амидо- и диамидофосфитов, содержащих полифторалкильные заместители, является актуальной задачей.

## 2.3.1. Синтез бис(полифторалкил)диорганиламидофосфитов

Для синтеза новых представителей бис(полифторалкил)-диорганиламидофосфитов нами разработаны два подхода: реакцией дииорганиламидодихлорфосфитов с полифторалканолами или взаимодействием бис(полифторалкил)хлорфосфитов с вторичными аминами [218, 236].

Эксперименты показали [236], что диаллиламидодихлор- и дифениламидодихлорфосфиты **25a,б** реагируют с 2,2,2-трифтор-1-этанолом **8** (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 **26a,б** с выходом 60 и 56%, соответственно (Схема 2.10). Из реакционной смеси выделен также гидрохлорид триэтиламина.

Схема 2.10

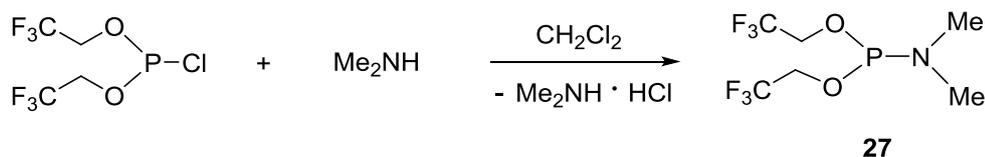


R =  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  (**26a**, 60%), Ph (**26б**, 56%)

Мониторинг изучаемого процесса осуществляли методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов исходных дихлорфосфитов **25** (при 163.1 м. д. для **25a** и при 150.4 м. д. для **25б**) и появлению сигналов конечных амидофосфитов **26** при (при 151.3 м. д. для **26a** и при 141.8 м. д. для **26б**).

В подобных условиях ( $-25 \div 22^\circ\text{C}$ , 3 ч,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) протекает реакция бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфита с избытком диметиламина, который в этом процессе участвует не только в образовании бис(2,2,2-трифторэтил)диметиламидофосфита **27** (выход 42%), но является также дегидрохлорирующим агентом (Схема 2.11) [236].

## Схема 2.11

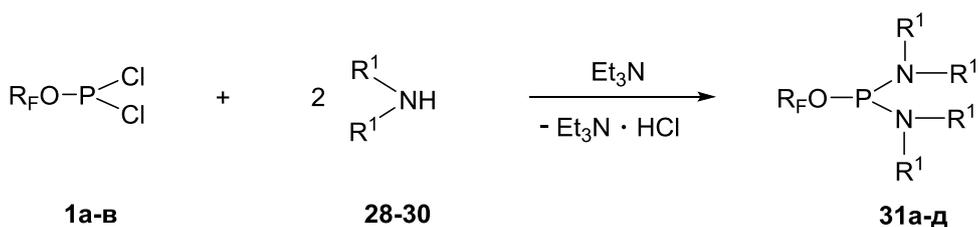


Исходный диметиламин генерировали в отдельной колбе из гидрохлорида диметиламина и водного КОН и использовали для синтеза амидофосфита **27** в виде раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 2.3.2. Синтез бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфитов

Использование полифторалкилдихлорфосфитов **1a-в** в реакции с вторичными аминами **28-30** привело к образованию бис(диорганиламидо)-полифторалкилфосфитов **31a-д**. Процесс реализуется в системе триэтиламин/дихлорметан ( $-40 \div 22^\circ\text{C}$ , 1-3 ч), выход диамидофосфитов **31a-д** до 74% (схема 2.12).

## Схема 2.12



**31a** (56%):  $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ; **31б** (67%):  $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ;

**31в** (52%):  $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ; **31г** (68%):  $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ;

**31д** (74%):  $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ .

Мониторинг изучаемого процесса осуществляли методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов исходных дихлорфосфитов **1** в области

180-182 м. д. и появлению сигналов конечных диамидофосфитов **31** при 137-142 м. д.

Следует отметить, что взаимодействие полифторалкилдихлорфосфитов **1а-в** с вторичными аминами **28-30** (Схема 2.12), а также реакция амидодихлорфосфитов **25а,б** с трифторэтанолом **8** (Схема 2.10) протекают селективно и практически количественно, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей. Дальнейшая обработка последних и выделение продуктов **26** и **31** перегонкой в вакууме приводит к снижению их препаративного выхода.

Таким образом, разработаны удобные методы синтеза неизвестных ранее функциональных органических фосфитов с амидо- и полифторалкильными заместителями – востребованных интермедиатов для дизайна лекарственных средств, лигандов для получения металлокомплексов, компонентов для литий-ионных батарей.

#### 2.4. Синтез ациклических полифторалкилфосфатов со смешанными радикалами

Органические фосфаты традиционно применяются как пестициды [10, 13], экстрагенты редкоземельных металлов [1-3, 10, 237], антипирены [4, 5, 10, 11, 17], пластификаторы [10], поверхностно-активные вещества [10], антикоррозионные присадки к смазочным материалам [10, 12]. Биологически важные органические фосфаты – нуклеотиды [8-10, 238], фосфаты сахаров [10, 239, 240], фосфолипиды [7, 10] – играют большую роль в биохимических процессах и используются в медицине [7-10, 238-240].

Особое место среди органических фосфатов занимают соединения с функциональными группами.

Так, фосфаты с фторалкильными заместителями используются как прекурсоры для дизайна лекарственных средств [8, 9, 24, 26, 180-189], антипирены [11, 17, 190, 191], добавки к электролитам для Li-ионных батарей [19-

21, 109, 192-199]), компоненты для создания поверхностно-активных материалов [189, 200, 201].

Известно также, что фосфаты с пропаргильной группой проявляют бактерицидные свойства [241], а фосфаты с цианоэтильной группой находят применение, например, в синтезе олигонуклеотидов [242, 243] и фосфорилированных сахаров [244].

Синергизм фторалкильных заместителей и пропаргильной или нитрильной группы, одновременно присутствующих в молекуле фосфатов, предполагает новые перспективы применения подобного рода полифункциональных фосфорсодержащих соединений. Поэтому, направленный синтез полифторалкилфосфатов с дополнительными реакционноспособными и фармакофорными группами является актуальной задачей.

В соответствии с поставленной задачей, нами разработаны удобные методы синтеза неизвестных ранее полифторалкилфосфатов с пропаргильными группами [245], а также цианоэтилированных полифторалкилфосфатов [246].

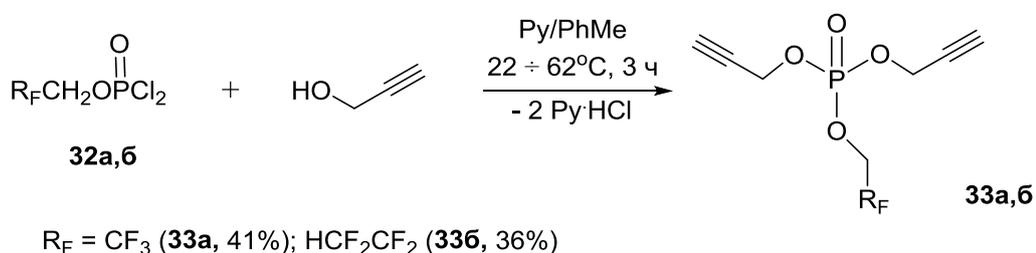
#### 2.4.1. Синтез полифторалкилфосфатов с пропаргильными заместителями

Введение в молекулу фторалкилфосфатов дополнительных реакционноспособных групп открывает новые возможности для широкого использования этих соединений в направленном органическом синтезе. Перспективны в этом отношении фторалкилфосфаты с пропаргильными заместителями, тройная связь в которых может вступать далее в различные атом-экономные реакции присоединения и циклоприсоединения [247-249], в частности, в реакцию азид-алкинового циклоприсоединения [249-253].

В настоящей работе мы впервые сообщаем о синтезе функциональных фосфатов, содержащих одновременно фторалкильные и пропаргильные группы [245, 254]. Поставленная цель достигнута в результате реализации реакции 2,2,2-трифторэтил- и 2,2,3,3-тетрафторпропилдихлорфосфатов **32a,б** с пропаргильным спиртом в системе (Рy)/толуол. Мониторинг изучаемого процесса осуществляли

методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов исходных дихлорфосфатов **32а,б** в области 9-10 м. д. и появлению сигналов целевых бис(2-пропинил)полифторалкилфосфатов **33а,б** при -1÷0 м. д. Осуществление реакции при комнатной температуре в течение 2 ч обеспечивает конверсию фторалкилдихлорфосфатов **32а,б** порядка 80%. Для достижения их полной конверсии реакционную смесь целесообразно дополнительно нагревать при 60-62°C в течение 1 ч (Схема 2.13) [245].

Схема 2.13

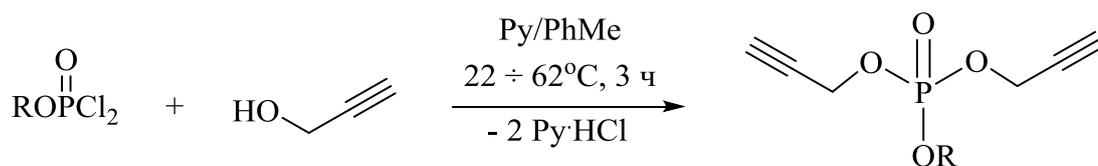


В разработанных условиях (22-62°C, 3 ч, система Py/толуол) выход фосфатов **33** близок к количественному (данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ ). Однако выделение фосфатов **33** из реакционной смеси и особенно их очистка перегонкой в вакууме приводит к значительному снижению препаративного выхода (до 36-41%) целевых соединений за счет их превращения в смолообразные полимерные продукты.

Согласно полученным экспериментальным данным, полифторалкилдихлорфосфаты **32а,б** в данном процессе (Схема 2.13) менее реакционноспособны, чем аналогичные полифторалкилдихлорфосфиты **1а,б** (см. раздел 2.1.1.2, схемы 2.4, 2.5).

Найденные условия (Схема 2.13) оказались также подходящими для синтеза бис(2-пропинил)этил- и бис(2-пропинил)пропилфосфатов **33в,г** из этил(или пропил)дихлорфосфатов и пропаргилового спирта. Препаративный выход соединений **33в,г** составил 38 и 42%, соответственно (Схема 2.14) [245].

## Схема 2.14

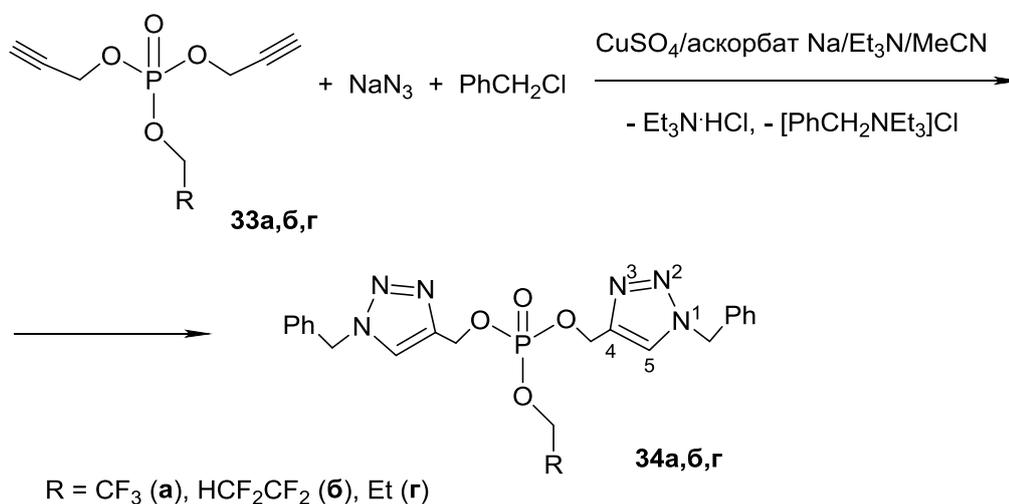


R = Et (**33в**, 38%); R = Pr (**33г**, 42%)

**33в,г**

На примере дипропаргилфосфатов **33а,б,г** получены предварительные результаты о возможности использования синтезированных соединений в реакции азид-алкинового циклоприсоединения [245]. Так, фосфаты **33а,б,г** 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)алкилфосфаты **34а,б,г**. Реакция протекает при комнатной температуре за 4 ч (для фторированных пропаргилфосфатов **33а,б**) или за 7 ч (в случае бис(2-пропинил)пропилфосфата **33г**) при использовании традиционной каталитической системы  $\text{CuSO}_4$ /аскорбат натрия/ $\text{Et}_3\text{N}$  [250, 251] в среде водного ацетонитрила (Схема 2.15). Без триэтиламина при прочих равных условиях реакция не реализуется.

## Схема 2.15



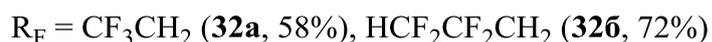
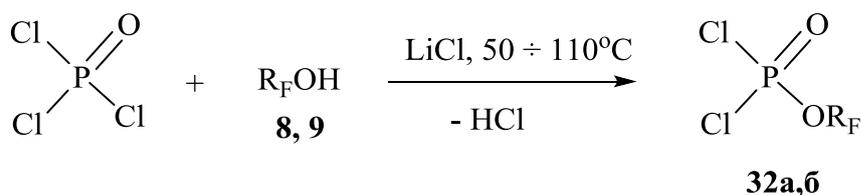
Структура синтезированных триазолов **34** надежно доказана методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , в том числе с использованием двумерной спектроскопии ЯМР (COSY, HSQC, HMBC).

В ходе данного процесса (Схема 2.15) образуются также гидрохлорид триэтиламмония и хлорид триэтилбензиламмония (ТЭБАХ). Попытки очистить целевые соединения **34** от указанных солей (флеш-хроматография на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или на силикагеле, элюент – хлороформ, дихлорметан, ацетон) не привели к желаемому результату. Более того, триазолы **34** в этих растворителях неустойчивы и претерпевают превращения, возможно, полимеризацию, поскольку в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  появляются уширенные неразрешенные сигналы.

Необходимо отметить, что в отличие от дипропаргилфосфитов **3** (Схема 2.3, раздел 2.1.1.2) дипропаргилфосфаты **33** устойчивы и не подвергаются прототропной изомеризации (и другим превращениям) не только в условиях синтеза при 20-62°C (Схемы 2.13, 2.14), но и при более высокой температуре (97-98°C, 3 ч) в сверхосновной системе *t*-BuOK(30 моль%)/DMCO- $d_6$  (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , показано на примере соединений **33б,г** [245]). Хотя, известно, что пропаргильные соединения (например, пропаргильные эфиры, *N*-пропаргилпирролы, *N*-пропаргилимидазол, *N*-пропаргил-1,2,4-триазол) в присутствии сильных оснований (*t*-BuOK, KOH/DMCO) подвергаются прототропной изомеризации легко (при 20-45°C) [247].

Исходные полифторалкилдихлорфосфаты **32а,б** получены нами [222, 246] из  $\text{POCl}_3$  и полифторалканолов **8, 9** в присутствии LiCl – известного эффективного катализатора фосфорилирования полифторалканолов [255] (Схема 2.16).

Схема 2.16

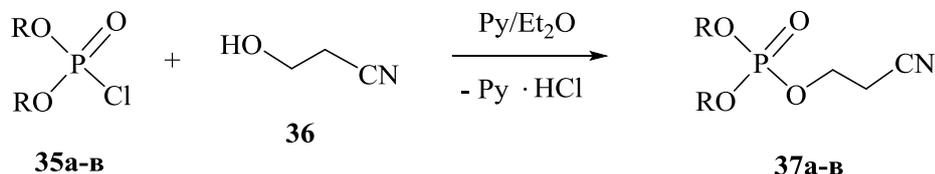


### 2.4.2. Синтез цианоэтилированных полифторалкилфосфатов

В настоящем исследовании осуществлен направленный синтез неизвестных ранее функциональных фосфатов, содержащих одновременно полифторалкильные и фармакофорные цианоэтильные заместители. Поставленная цель достигнута взаимодействием бис(фторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом [218, 221, 222, 246, 256].

Эксперименты показали [246], что бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфат **35а**, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)хлорфосфат **35б**, а также не содержащий фтора диэтилхлорфосфат **35в** реагируют с 3-гидроксипропанонитрилом **36** в мягких условиях (20-32°C, 8-15 ч) в системе Py/диэтиловый эфир, образуя функциональные фосфаты **37а-в** с выходом 58-77% (Схема 2.17).

Схема 2.17



Мониторинг изучаемой реакции осуществляли методом <sup>31</sup>P ЯМР спектроскопии по исчезновению сигналов исходных хлорфосфатов **35** в области 5-6 м. д. и появлению сигналов целевых соединений **36** при -1÷-2 м. д.

Как видно из данных таблицы 2.3, наиболее реакционноспособным в изучаемом процессе оказался бис(трифторэтил)хлорфосфат **35а**, полная конверсия которого достигается за 8 ч при комнатной температуре; выход цианофосфата **36а** при этом 76% (Таблица 2.3, оп. № 1). В аналогичных условиях конверсия бис(тетрафторпропил)хлорфосфата **35б** достигает только 92% (Таблица 2.3, оп. № 2). Проведение этой реакции при незначительном нагревании (30-32°C)

позволило достичь полной конверсии исходного хлорфосфата **35б** за 8 ч (Таблица 2.3, оп. № 3). Еще менее реакционноспособным оказался не содержащий фтора диэтилхлорфосфат **35в**, 96%-ная конверсия которого зафиксирована при нагревании (30-32°C) реагентов **35в** и **36** в течение 15 ч (Таблица 2.3, оп. № 4). Это связано, очевидно, с меньшей электроноакцепторной способностью алкоксильных групп (по сравнению с фторалкоксильными), что снижает скорость нуклеофильного замещения при атоме фосфора.

Таблица 2.3

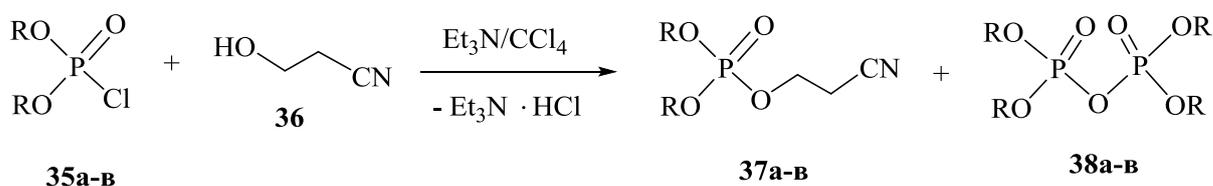
Синтез функциональных фосфатов **37а-в**<sup>а</sup>

№ опыта	Хлорфосфат <b>35а-в</b>	Температура, °С	Время, ч	Конверсия <sup>б</sup> <b>35а-в</b> , %	Фосфат <b>37а-в</b>	Выход <sup>в</sup> , %
1		20-22	8	100		76
2		20-22	8	92		50
3	<b>35б</b>	30-32	8	100	<b>37б</b>	58
4		30-32	15	96		77

Примечания. <sup>а</sup>Во всех экспериментах использовали следующие количества исходных соединений: бис(алкил)хлорфосфат **35** (30 ммоль), 3-гидроксипропанонитрил **36** (30 ммоль), пиридин (30 ммоль), диэтиловый эфир (105 мл). <sup>б</sup>Конверсия определена на основании данных спектров ЯМР <sup>31</sup>P. <sup>в</sup>Препаративный выход целевых фосфатов **37**, выделенных перегонкой в вакууме, рассчитан на взятое количество хлорфосфатов **35**. Высококипящий фосфат **37б** в условиях перегонки разлагается, что приводит к снижению его выхода (оп. 2 и 3).

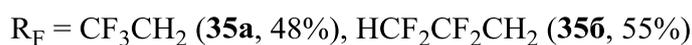
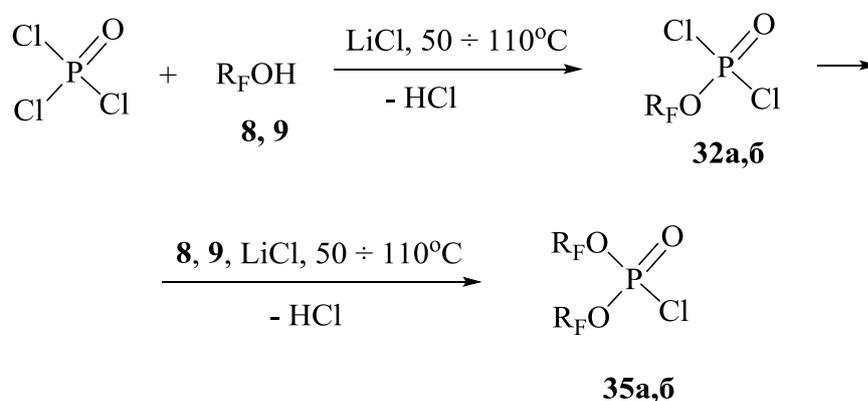
Замена в изучаемой реакции хлорфосфатов **35** с гидроксипропанонитрилом **36** системы  $\text{Py}/\text{Et}_2\text{O}$  на  $\text{Et}_3\text{N}/\text{CCl}_4$  приводит к нарушению селективности реакции и образованию заметных количеств тетраалкилдифосфатов **38а-в** (Схема 2.18) [246]. Суммарный выход соединений **37** и **38** до 65% при их молярном соотношении  $\sim 4:1$  (данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ). Это можно объяснить, по-видимому, присутствием незначительных количеств воды в данной системе.

Схема 2.18



На основе реакции  $\text{POCl}_3$  и полифторалканолов, протекающей в присутствии каталитических количеств  $\text{LiCl}$ , мы разработали удобный двухстадийный метод синтеза исходных бис(полифторалкил)хлорфосфатов **35**, включающий на первой стадии получение полифторалкилдихлорфосфитов **32а, б** (Схема 2.16), которые далее взаимодействуют с полифторалканами **8, 9**, образуя бис(полифторалкил)хлорфосфаты **35а, б** с выходом 48 и 55%, соответственно (Схема 2.19) [222, 246].

Схема 2.19



Таким образом, на основе реакции полифторалкилдихлорфосфатов с пропаргиловым спиртом или бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом разработаны удобные методы синтеза не известных ранее полифторалкилфосфатов с пропаргильными или цианоэтильными заместителями. Синтезированные соединения являются перспективными прекурсорами лекарственных средств, востребованными компонентами для дизайна инновационных материалов и реакционноспособными строительными блоками для элементоорганического синтеза.

## 2.5. Синтез и изучение изомерного состава полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов

1,3,2-Диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринаноксиды - пяти- и шестичленные гетероциклические соединения фосфора, содержащие четырехкоординированный атом фосфора, привлекают внимание химиков как перспективные прекурсоры лекарственных средств [8-10, 181, 182, 184, 257-259], антипирены [4, 10, 260-262], удобные модели для теоретических исследований [263-265], а также мономеры для получения материалов биомедицинского назначения [6, 266] и строительные блоки для органического синтеза [82, 144, 176, 178, 268, 269].

Особое место среди 1,3,2-диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов занимают соединения с фторалкильными заместителями, среди которых уже найдены эффективные негорючие [110] и окислительные [19] добавки к электролитам для Li-ионных батарей. В связи с этим разработка удобных методов получения оксафосфоланов и оксафосфоринанов с экзоциклическими полифторированными заместителями является актуальной задачей.

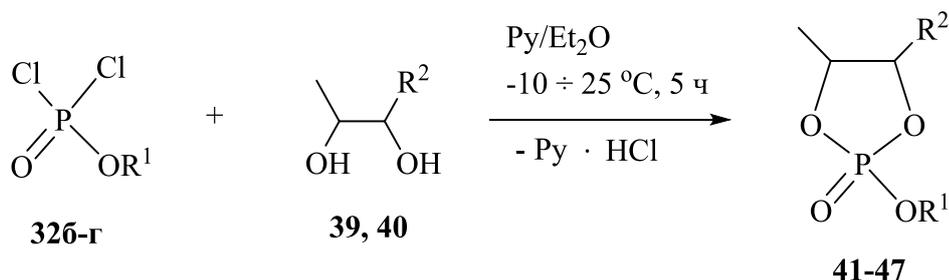
В настоящей работе мы сообщаем данные о направленном синтезе новых представителей 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфолан- и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов на основе полифторалканолов, фосфорилтрихлорида и 1,2- или 1,3-алкандиолов [221, 254, 270, 271].

### 2.5.1. Синтез и изучение изомерного состава полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидов

Эксперименты показали [270], что полифторалкилдихлорфосфаты **32б-г** взаимодействуют с 1,2-алкандиолами **39, 40** в мягких условиях ( $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч) в системе Ру/диэтиловый эфир, образуя 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксиды **41-45** с выходом 69-79% (Таблица 2.4, оп. № 1-5). В аналогичных условиях реакция метилдихлорфосфата **32д** с 1,2-алкандиолами **39, 40** протекает менее эффективно: выход ожидаемых 2-метокси-1,3,2-диоксафосфоланоксидов **46, 47** 16-23% (Таблица 2.4, оп. № 6, 7).

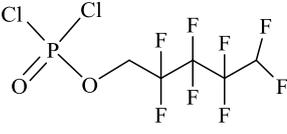
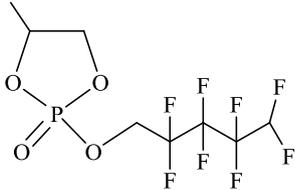
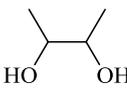
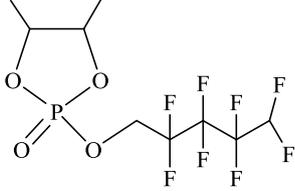
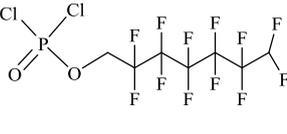
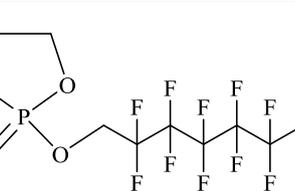
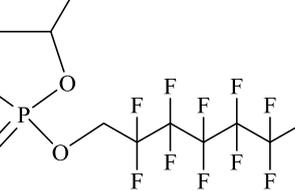
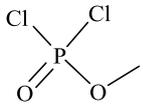
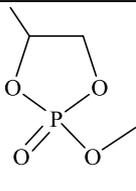
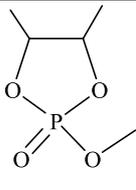
**Таблица 2.4**

Синтез 1,3,2-диоксафосфоланоксидов **41-47**



№ опыта	Дихлорфосфат <b>32б-д</b>	1,2-Алкандиол <b>39, 40</b>	Фосфолан <b>41-47</b>	Выход, %
1	2	3	4	5
1	<p style="text-align: center;"><b>32б</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>39</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>41</b></p>	69

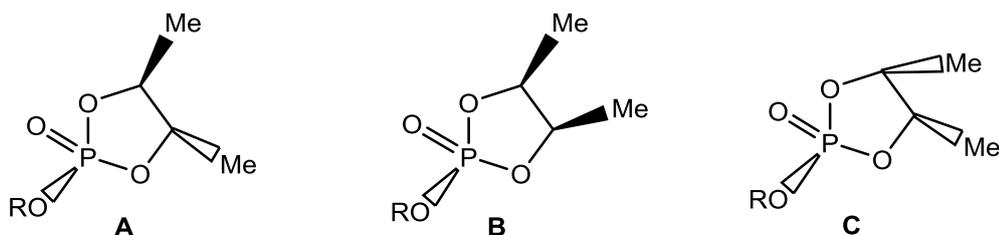
## Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5
2	 <p style="text-align: center;"><b>32B</b></p>	<b>39</b>	 <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>	76
3	<b>32B</b>	 <p style="text-align: center;"><b>40</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>	79
4	 <p style="text-align: center;"><b>32Г</b></p>	<b>39</b>	 <p style="text-align: center;"><b>44</b></p>	72
5	<b>32Г</b>	<b>40</b>	 <p style="text-align: center;"><b>45</b></p>	72
6	 <p style="text-align: center;"><b>32Д</b></p>	<b>39</b>	 <p style="text-align: center;"><b>46</b></p>	23
7	<b>32Д</b>	<b>40</b>	 <p style="text-align: center;"><b>47</b></p>	16

Более высокая реакционная способность дихлорфосфатов **32б-г**, имеющих фторалкильные заместители, по сравнению с метилдихлорфосфатом **32д** связана, очевидно, с большей электроакцепторной способностью фторалкоксильных групп, что способствует повышению скорости нуклеофильного замещения при атоме фосфора.

Изомерный состав синтезированных фосфоланоксидов **41-47** изучен методом 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.

Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) синтезированные фосфоланоксиды **41**, **42**, **44**, **46** (с одной метильной группой в кольце), также как их аналоги - фосфоланы **19а,б** с трехкоординированным атомом фосфора, 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). Отнесение изомеров проведено на основании более слабополюсного химического сдвига  $^{31}\text{P}$  для *цис*-изомера (на 0.1-1.4 м.д.) [272]. Фосфоланоксиды **43**, **45**, **47** (с двумя метильными группами в кольце), также как их аналоги с трехкоординированным атомом фосфора **19в,г**, существуют в виде трех изомеров (Рисунок 2.2): 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. Основной изомер идентифицирован на основании того, что его спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , в отличие от мезоформ, содержат по два сигнала метильных и 4,5-СН групп. Отнесение *транс*- и *цис*-изомеров мезоформ проведено на основании более слабополюсного химического сдвига  $^{31}\text{P}$  для *цис*-изомера [223, 272].



**Рисунок 2.2.** Изомерные структуры 4,5-диметил-2-(алкокси)-1,3,2-диоксафосфоринаноксидов

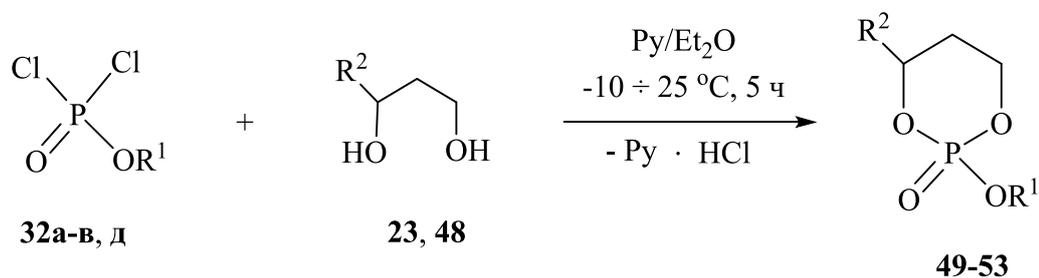
Для всех изученных соединений было отмечено, что: а) вицинальная КССВ фосфора с углеродом метильной группы в *транс*-положении к алкоксильному заместителю немного больше, чем с углеродом в *цис*-положении (6.9-7.5 Гц и 5.5-6.1 Гц, соответственно; б) геминальная  $^2J_{P-O-C(4,5)}$ , напротив, в *транс*-изомере меньше таковой в *цис*-изомере (1.7-1.8 Гц и 2.1-2.4 Гц, соответственно).

### 2.5.2. Синтез и изучение изомерного состава полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов

2-Полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксиды **49-52** синтезированы нами [270, 271] из полифторалкилдихлорфосфатов **32а-в** и 1,3-алкандиолов **23, 48** ( $-10 \div 25^\circ\text{C}$ , 5 ч, система  $\text{Py}/\text{Et}_2\text{O}$ ) с выходом 32-71% (Таблица 2.5, оп. № 1-4). Низкий выход (32%) фосфоринана **50** (не имеющего заместителя в цикле) можно объяснить его более легкой полимеризацией, протекающей с раскрытием цикла [6], а также за счет параллельной реакции поликонденсации исходных реагентов.

Как и следовало ожидать, реакционная способность метилдихлорфосфата **32д** ниже, чем у фторалкилдихлорфосфатов **32а-в**: выход 2-метокси-1,3,2-диоксафосфоринаноксида **53** 25% (Таблица 2.5, оп. № 5).

Таблица 2.5

Синтез 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов **49-53**
 $\text{R}^1 = \text{R}_\text{F}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$ 

№ опы-та	Дихлорфосфат <b>32а-в, д</b>	1,3-Алкандиол <b>23, 48</b>	Фосфоринан <b>49-53</b>	Выход, %
1	 <b>32а</b>	 <b>48</b>	 <b>49</b>	59
2	 <b>32в</b>	 <b>23</b>	 <b>50</b>	32
3	<b>32в</b>	<b>48</b>	 <b>51</b>	71
4	 <b>32в</b>	<b>48</b>	 <b>52</b>	70
5	 <b>32д</b>	<b>48</b>	 <b>53</b>	25

Изомерный состав синтезированных фосфоринаноксидов **49-53** изучен методом 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.

Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) синтезированные фосфоринаноксиды **49**, **51-53**, также как их пятичленные аналоги **41**, **42**, **44**, **46** с одной метильной группой в кольце, и также как их восстановленные аналоги **22a-в** существуют в виде двух изомеров (соотношение 1.1-1.3 : 1) с *цис*- и *транс*-расположением алкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце. Отнесение изомеров проведено на основании более слабопольного химического сдвига  $^{31}\text{P}$  для *цис*-изомера [223], а также величины вицинальной КССВ фосфора с углеродом метильной группы в 4-ом положении кольца, которая для *цис*-изомера несколько меньше (~6 Гц и ~9 Гц, соответственно) [224].

Таким образом, на основе доступных соединений и в мягких экспериментальных условиях синтезированы новые представители полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов – перспективные прекурсоры лекарственных средств, эффективные негорючие добавки к электролитам для литий-ионных батарей, мономеры и реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза.

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

### 2.6.1. Новые экстрагенты тяжелых металлов

Фосфорорганические соединения широко применяются в промышленных гидрометаллургических процессах как экстрагенты и комплексоны цветных, благородных, редкоземельных металлов и трансурановых элементов [1-3, 10, 273-275]. Среди этих соединений органические фосфаты занимают особое место, так как они позволяют проводить экстракционные процессы с хорошей

избирательностью и эффективностью [1-3, 10, 237, 273, 275]. Например, трибутилфосфат в большинстве стран, включая Россию и Казахстан, используется в гидрометаллургии для определения и для выделения тяжелых металлов [1-3, 10, 237, 275-278], а также для выделения урана из ядерного топлива [273]. Имеются патентные данные о применении бис(2-этилгексил)-*H*-фосфата (тривиальное название экстрагента - ди(2-этилгексил)фосфорная кислота) в смеси в качестве экстрагента урана из промышленных руд Казахстана [276]. Однако существенным недостатком известных органических фосфатов является их невысокая экстракционная способность, а также довольно хорошая растворимость в воде и их гидролизуемость в водных кислых растворах, что приводит как к потере экстрагента, так и к загрязнению экстрагируемого металла фосфорорганическими соединениями [273, 279]. Поэтому поиск и разработка новых эффективных экстрагентов тяжелых металлов является актуальной задачей развития современных гидрометаллургических процессов.

В настоящей работе изучены экстракционные свойства некоторых синтезированных нами [217, 222, 236, 246, 256] представителей фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов в процессе извлечения тяжелых металлов из азотнокислых или сернокислых растворов товарного десорбата гидрометаллургического производства Казахстана [218, 221, 222, 256, 280].

В качестве экстрагентов были использованы доступные сейчас 4,5-диметил-2-трифторэтокси-1,3,2-диоксафосфолан **19в** [218], 5,5-диметил-2-октафторпентокси-1,3,2-диоксафосфоринан **22д** [218, 222], бис(трифторэтил)-диаллиламидо- и бис(трифторэтил)диметиламидофосфиты **26а**, **27** [218], бис(трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфат **37а** [218, 221, 222, 256, 280], 4-метил-2-(трифторэтокси)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид **49**, а также товарный бис(2-этилгексил)-*H*-фосфат **54**.

Природа заместителей существенно влияет на экстракционную способность реагентов. Введение в молекулы фосфатов и фосфитов функциональных групп способно повысить как эффективность их экстракционной активности, так и

некоторые другие практически полезные свойства этих экстрагентов (селективность; экстракционная емкость по целевому компоненту; совместимость с разбавителями; легкость регенерации; химическая стойкость; негорючесть). Например, наличие в молекуле экстрагентов **19в**, **22д**, **26а**, **27**, **37а**, **49** полифторалкильных групп способствует повышению их негорючести [19, 21, 110, 112-115, 199], а также меняет их гидрофильно-гидрофобный баланс (повышает липофильность и гидрофобность) [24], что должно способствовать увеличению экстракционной активности за счет лучшей растворимости в углеводородных разбавителях [281]. Кроме того, для фторированного фосфата **37а**, содержащего цианогруппу, следует ожидать синергизм действия экстракционных свойств самих фосфатов, а также известных экстрагентов – цианидов [282].

Цель данного исследования - отработка оптимальных условий масштабированных синтезов фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов **19в**, **22д**, **26а**, **27**, **37а**, **49**, наработка их укрупненных партий и изучение экстракционных свойств по отношению к технически ценному металлу.

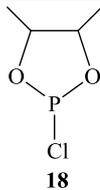
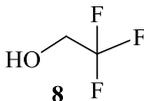
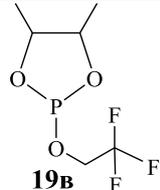
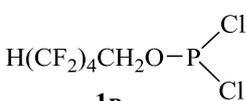
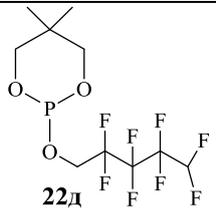
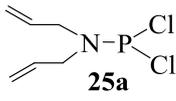
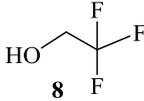
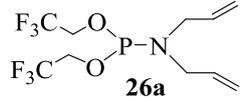
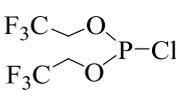
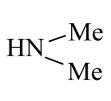
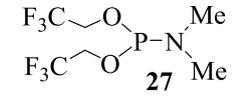
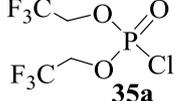
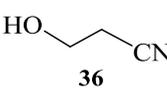
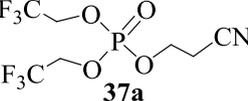
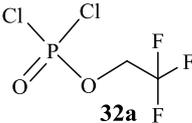
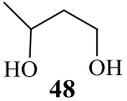
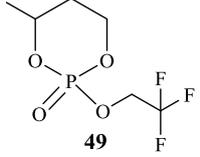
Фторированные фосфиты **19в**, **22д**, **26а**, **27** и фосфаты **37а**, **49** получены с нами с выходом 42-80% (Таблица 2.6). Синтез диоксафосфолана **19в** реализован взаимодействием 2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолана **18** с трифторэтанолом **8**; диоксафосфоринан **22д** получен реакцией (замещения-циклизации) октафторпентилдихлорфосфита **1в** с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом **24**; амидофосфит **26а** легко образуется при взаимодействии диаллилаמידодихлорфосфита **25а** с трифторэтанолом **8** [236], амидофосфит **27** получен из бис(трифторэтил)хлорфосфита и диметиламина [236]; бис(трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфат **37а** синтезирован из бис(трифторэтил)хлорфосфата **35а** и 2-цианоэтанола **36**; диоксафосфоринан-2-оксид **49** получен реакцией (замещения-циклизации) трифторэтилдихлорфосфата **32а** с 1,3-бутандиолом **48**.

Следует отметить, что для бис(трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата **37а** отработана методика масштабированного (в 3 раза) синтеза [222, 280],

укрупненные партии экстрагентов **19в**, **22д**, **49** получены в условиях масштабированных (в 2 раза) синтезов. Выход целевых соединений **19в**, **22д**, **49**, полученных в условиях масштабированных синтезов, не изменился (Таблица 2.6, ср. Раздел 2.2.1, таблица 2.1; Раздел 2.2.2, схема 2.9 и Раздел 2.5.2, таблица 2.5), в то же время выход фосфата **37а** увеличился на 4% и составил 80% (Таблица 2.6, ср. Раздел 2.4.2, схема 2.17) [222, 280].

Таблица 2.6

Синтез фторсодержащих фосфитов и фосфатов **19в**, **22д**, **26а**, **27**, **37а**, **49** и их экстракционные свойства

Исходные реагенты		Экстрагент <b>19в</b> , <b>22д</b> , <b>26а</b> , <b>27</b> , <b>37а</b> , <b>49</b>	Выход, %	Извлечение металла <sup>а</sup> , %
			49	12.6 (1.4)
			53	9.4 (15.2)
			60	94.7
			42	92.1
			80	18.7 (20.7)
			59	0.5 (1.7)

Примечание. <sup>а</sup>Приведено извлечение технически ценного металла из азотнокислых (в скобках из сернокислых) растворов товарного десорбата гидрометаллургического производства Казахстана, %.

Наработанные партии новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфатов и фосфитов успешно использованы в качестве экстрагентов в производственном процессе экстракции технически ценного металла из азотнокислых или сернокислых растворов товарного десорбата гидрометаллургического производства Казахстана [218, 222, 256, 280].

Результаты исследования показали (Таблица 2.6), что применение фосфитов **19в**, **22д**, **26а**, **27** и фосфата **37а** в качестве экстрагентов позволяет извлекать из указанных технологических растворов до 13%, 15%, 95%, 92% и 21% технически ценного металла, соответственно [218, 222, 256, 280]. Циклический фосфат **49** экстракционных свойств по отношению к технически ценному металлу не проявил (Таблица 2.6).

Так, фторсодержащие ациклические амидофосфиты **26а**, **27** проявляют выраженные экстракционные свойства по отношению к технически ценному металлу (Таблица 2.6) [218] и являются перспективными для использования в гидрометаллургии Казахстана. Фторсодержащие циклический фосфит **22д** и ациклический цианоэтилированный фосфат **37а** также проявляют выраженные экстракционные свойства по отношению к технически ценному металлу (Таблица 2.6) [222, 256, 280] и являются перспективными в качестве экстрагентов при условии подбора оптимальных условий проведения экстракции [222]. Использование соединений **19в** и **49** в качестве экстрагентов в процессе экстракции технически ценного металла нецелесообразно.

Положительные результаты были получены также при изучении синергетических свойств нового экстрагента бис(трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата **37а** и традиционного [276] - бис(2-этилгексил)-*H*-фосфата **54**. Как показали эксперименты, использование смеси этих экстрагентов (их весовое соотношение составляло **37а** : **54** = 1 : 1.2) позволяет извлекать до 57% технически ценного металла из технологического сернокислого раствора [256, 280]. Это на 9% больше, чем в аналогичном процессе с применением в качестве экстрагента только бис(2-этилгексил)-*H*-фосфата **54**, последний позволяет извлекать до 48.0% технически ценного металла из сернокислых растворов товарного десорбата [256,

280]. Следовательно, при комбинированном использовании в этом процессе бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата **37a** и известного экстрагента - бис(2-этилгексил)-*H*-фосфата **54** наблюдается синергетический эффект, обеспечивающий повышение эффективности извлечения урана и улучшающий технологические показатели экстракции.

Таким образом, отработаны условия укрупненных синтезов фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов, наработаны их опытные партии и изучены экстракционные свойства. Среди синтезированных фторсодержащих фосфитов и фосфатов выявлены соединения, проявляющие выраженные экстракционные свойства по отношению к тяжелым металлам и являющиеся перспективными для использования в гидрометаллургии Казахстана.

#### 2.6.2. Бактерицидная активность фторсодержащих дипропаргилфосфатов и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов

Органические ациклические и циклические фосфаты широко исследуются как перспективные прекурсоры лекарственных средств [8-10, 24, 26, 180-189, 238-240, 257-259] и мономеры для получения материалов биомедицинского назначения [6, 266]. Известно, что эти соединения обладают антибактериальной, противовирусной, инсектицидной и фунгицидной активностью [10, 13, 184, 257, 258]. Особое внимание уделяется созданию новых представителей органических фосфатов, содержащих дополнительные фармакофорные фрагменты. Например, показано, что введение фторалкильных групп в молекулы фосфорорганических соединений повышает фармакологическую (противовирусную, антибактериальную) активность этих соединений [180, 216].

В настоящей работе приводятся оригинальные данные о бактерицидных свойствах некоторых синтезированных нами [245, 270, 271] представителей фторсодержащих дипропаргилфосфатов и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов.

Исследования бактерицидной активности проведены на кафедре физико-химической биологии, биоинженерии и биоинформатики ФГБОУ ВО «Иркутский

государственный университет» [254, 271].

В качестве объектов исследования были использованы доступные сейчас ациклические фторированные бис(2-пропинил)полифторалкилфосфаты **33а,б** [254] и нефторированный бис(2-пропинил)пропилфосфат **33г** [254], а также 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксиды **49, 51, 52** [271].

Бис(2-пропинил)полифторалкилфосфаты **33а,б** получены нами при взаимодействии полифторалкилдихлорфосфатов **32а,б** с пропаргиловым спиртом (Раздел 2.4.1., Схема 2.13) [245]; бис(2-пропинил)пропилфосфат **33г** синтезирован из этилдихлорфосфата и пропаргилового спирта (Раздел 2.4.1., Схема 2.14) [245]; 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксиды **49, 51, 52** получены реакцией (замещения-циклизации) полифторалкилдихлорфосфатов **32а-в** с 1,3-бутандиолом **48** (Раздел 2.5.2, таблица 2.5) [271, 270].

В качестве тест-культур использовали пять штаммов бактерий: *Escherichia coli* ATCC 35218, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 (штаммы предоставлены д. б. н. В. А. Чхенкели), *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus*, *Bacillus thuringiensis* (штаммы из коллекции микроорганизмов кафедры микробиологии ФГБОУ ВО «ИГУ»).

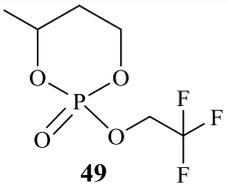
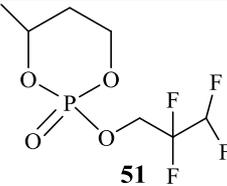
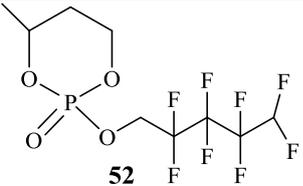
Влияние синтезированных фосфоринаноксидов **33, 49, 51, 52** на рост исследуемых штаммов бактерий оценивали при помощи метода «лунок» [283]. Для работы использовали рыбо-пептонный агар (РПА). Стерильную среду разливали в чашки Петри с диаметром 5 см. После застывания среды в центре чашки вырезали лунку стерильным сверлом с диаметром 0.5 см. Затем проводили посев тест-культур «газоном». Для этого на поверхность среды пипеткой наносили каплю суспензии тест-культуры и растирали ее стерильным шпателем по поверхности среды. В лунку вносили 50-80 мкл фосфоринаноксидов в виде 10%-ного водного раствора для соединений **49, 51** или эмульсии в случае соединения **52**, что составило 0.02 ммоль изучаемых веществ. Для соединения **49** со штаммом *E. coli* и для соединений **33** со штаммом *P. aeruginosa* дополнительно проводили эксперименты с 1%-ным водным раствором (0.002 ммоль действующего вещества). Контролем служил посев тест-культур на чашки Петри

с РПА без внесения в лунки исследуемых соединений. Посевы инкубировали при 30°C, через 24 ч проводили регистрацию результатов. Отмечали бактерицидное или бактериостатическое действие тестируемых веществ. Радиус зоны подавления роста вокруг лунки с исследуемым веществом измеряли с помощью миллиметровой линейки.

Проведенные исследования показали [271], что 1,3,2-диоксафосфоринаноксид **49** с экзоциклическим трифторэтильным заместителем оказывает бактерицидное действие на штаммы *E. coli* и *P. aeruginosa* при внесении в лунку 0.02 ммоль действующего вещества (Таблица 2.7). Зона подавления роста *E. coli* составила 3-5 мм, *P. aeruginosa* – 4 мм, при этом культура *P. aeruginosa* более интенсивно продуцирует пигмент по сравнению с контролем. Следует отметить, фосфоринаноксид **49** оказывает бактерицидное действие на штамм *E. coli* при 10-кратном снижении концентрации (до 0.002 ммоль) [271].

**Таблица 2.7**

Влияние 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаноксидов **49**, **51**, **52** на рост исследуемых тест-культур<sup>a</sup>

Штамм	Оказываемое биологическое действие (зона подавления роста, мм)		
	 <b>49</b>	 <b>51</b>	 <b>52</b>
<i>E. coli</i>	Бактерицидное (3-5 <sup>б</sup> )	Не оказывает	Не оказывает
<i>P. aeruginosa</i>	Бактерицидное (4)	Не оказывает	Не оказывает
<i>S. aureus</i>	Бактериостати- ческое (5)	Бактериостати- ческое (5)	Бактериостати- ческое (5)
<i>B. cereus</i>	Не оказывает	Не оказывает	Не оказывает
<i>B. thuringiensis</i>	Не оказывает	Не оказывает	Не оказывает

Примечание: <sup>a</sup>Концентрация действующего вещества 0.02 ммоль. <sup>б</sup>Зона подавления роста вокруг лунки неправильной формы.

По отношению к *S. aureus* выявлено бактериостатическое действие фосфоринаноксида **49**. Зона угнетения роста составила 5 мм (Таблица 2.7). Штаммы *B. cereus* и *B. thuringiensis* оказались не чувствительными к соединению **49** (Таблица 2.7).

Синтезированные 2-(тетрафторпропокси)- и 2-(октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфоринаноксиды **51**, **52** с более длинными полифторалкоксильными заместителями в отличие от 2-(трифторэтокси)фосфоринаноксида **49** не подавляют рост штаммов *E. coli* и *P. aeruginosa* при внесении в лунку 0.02 ммоль действующего вещества (Таблица 2.7). Однако, фосфоринаноксиды **51**, **52** оказывают бактериостатическое действие на культуру *S. aureus* также как и фосфоринаноксид **49** (Таблица 2.7).

Следует отметить, что фосфоринаноксиды **51**, **52** стимулировали рост культуры *P. aeruginosa*, при этом отмечалось (как и в случае соединения **49**) более интенсивное продуцирование пигмента по сравнению с контролем. Полученные данные представляют интерес с целью дальнейшего изучения влияния исследуемых фосфоринаноксидов **49**, **51**, **52** на культуру *P. aeruginosa* [271].

Фосфоринаноксиды **51** и **52** как и соединение **49**, не оказывали влияния на рост *B. cereus* и *B. thuringiensis* (Таблица 2.7).

Таким образом, исследования по оценке микробиоцидных свойств 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаноксидов показали, что 2-(трифторэтил)-1,3,2-диоксафосфоринаноксид **49** оказывает бактерицидное действие на штаммы *E. coli* и *P. aeruginosa*, а 2-(полифторалкокси)-1,3,2-диоксафосфоринаноксиды **51** и **52** не подавляют рост этих культур. Штамм *S. aureus* проявляет чувствительность ко всем изученным 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаноксидам **49**, **51**, **52**, при этом наблюдается бактериостатический эффект. Все исследуемые 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны не оказывают влияние на рост почвенной бактерии *B. cereus* и энтомопатогенной бактерии *B. thuringiensis*.

Также изучено влияние ациклических дипропаргилфосфатов **33** различной степени фторированности на рост условно-патогенного штамма *P. aeruginosa*, вызывающего оппортунистические инфекции человека.

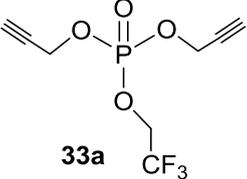
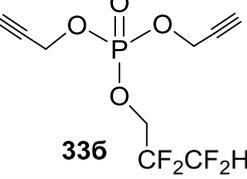
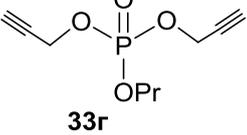
Исследования показали [254], что бис(2-пропинил)трифторэтилфосфат **33а** оказывает бактерицидное действие на штамм *P. aeruginosa* при внесении 0.02 ммоль препарата (Таблица 2.8). Зона подавления роста *P. aeruginosa* составила  $6.0 \pm 0.2$  мм. При 10-кратном уменьшении концентрации (до 0.002 ммоль) препарата **33а**, последний не оказывает влияния на рост культуры *P. aeruginosa* (Таблица 2.8) [254].

Введение в органический заместитель бис(2-пропинил)фосфата дополнительных атомов фтора (замена трифторэтильной группы на тетрафторпропильную) не дает предполагаемого эффекта снижения роста культуры *P. aeruginosa*. Так, бис(2-пропинил)тетрафторпропилфосфат **33б** как и бис(2-пропинил)трифторэтилфосфат **33а** не подавляет рост штамма *P. aeruginosa* при концентрации действующего вещества 0.002 ммоль (Таблица 2.8). Это обусловлено, по-видимому, уменьшением растворимости фосфата **33б**, приводящего к уменьшению его диффузии в питательной среде.

Бис(2-пропинил)пропилфосфат **33г**, не содержащий в своем составе атомов фтора, в концентрации 0.02 ммоль оказывает бактериостатическое действие на рост культуры *P. aeruginosa*. Зона подавления роста *P. aeruginosa* составила  $3.0 \pm 0.2$  мм. При 10-кратном уменьшении концентрации (до 0.002 ммоль) препарата **33г**, последний перестает оказывать влияние на рост культуры *P. aeruginosa*, то есть наблюдается эффект, аналогичный действию препарата **33а** (Таблица 2.8).

Таблица 2.8

Влияние бис(2-пропинил)фосфатов **33а,б,г** на рост штамма *P. aeruginosa*

Бис(2-пропинил)- Фосфат <b>33</b>	Содержание фосфата, ммоль	Оказываемое биологическое действие (зона подавления роста, мм)	Наличие пигмента
 <b>33а</b>	0.02	Бактерицидное (6.0 ± 0.2)	++
	0.002	Не оказывает	++
 <b>33б</b>	0.002	Не оказывает	++
 <b>33г</b>	0.02	Бактериостатическое (3.0 ± 0.2)	+++
	0.002	Не оказывает	+++
Контроль	Нет	Не оказывает	+++

Примечание: «+++» - интенсивное образование пигмента, «++» - более слабая интенсивность пигментообразования.

Следует отметить, что в присутствии ациклических бис(2-пропинил)полифторалкилфосфатов **33а,б**, содержащих в своем составе атомы фтора, интенсивность пигментообразования культуры *P. aeruginosa* была ниже, чем в контроле (Таблица 2.8).

Таким образом, показано, что бис(2-пропинил)(трифторэтил)фосфат **33а** оказывает бактерицидное действие на рост условно-патогенного штамма *P. aeruginosa*, вызывающего оппортунистические инфекции человека. Следует подчеркнуть, что близкий нефторированный аналог соединения **33а** - бис(2-пропинил)пропилфосфат **33г** оказывает только бактериостатическое действие на рост культуры *P. aeruginosa*.

## ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ

(Экспериментальная часть)

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  получены на спектрометрах Bruker DPX 400 и Bruker AV-400 (400.13, 101.61, 40.55, 376.50 и 161.98 МГц соответственно) в растворе  $\text{CDCl}_3$  (для соединений **34б,г** использовали раствор  $\text{DMCO-}d_6$ , для соединения **49** раствор  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) внутренний стандарт – ГМДС ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{MeNO}_2$  ( $^{15}\text{N}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ), внешний стандарт – 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  использовались двумерные гомо- и гетероядерные методы спектроскопии ЯМР: COSY, HSQC, HMBC. При описании спектров ЯМР приняты следующие сокращения: с – синглет, д – дублет, к – квартет, кв – квинтет, м - мультиплет. ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS 25 в тонком слое.

Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) соединений **34** зарегистрированы на приборе GCMS-QP5050A фирмы SHIMADZU. Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) соединений **37, 38** получены на приборе Agilent 5975C (масс-анализатор квадрупольный, диапазон детектируемых масс 34–650 Да). Ввод образцов осуществляли через хроматограф Agilent 6890N, температура испарителя и интерфейса –  $190^\circ\text{C}$ . Разделение проводили на хроматографической колонке HP-5MS (30 м×0.25 мм×0.25 мкм) при постоянной скорости потока, газ-носитель – гелий, режим программирования: от 60 до  $190^\circ\text{C}$  со скоростью 5 град/мин. Пробы вводили в режиме «с делением потока» 1:2.

Исходные полифторалкилдихлорфосфиты **1а-в** получены из  $\text{PCl}_3$  и полифторалканолов **8-10** в присутствии триэтиламина (1 моль%) [49], исходный этилдихлорфосфит синтезирован по методике [284], исходные арилдихлорфосфиты **12а, б** получены по усовершенствованной методике [285] из  $\text{PCl}_3$  и 4-замещенных фенолов (соотношение 1.5 : 1).

Исходные 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланы **17, 18** и 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринаны **20, 21** синтезированы из  $\text{PCl}_3$  и 1,2- или 1,3-алкандиолов [286].

Исходный *N,N*-диаллиламидодихлорфосфит **25a** получен по усовершенствованной методике [284] из *N,N*-диаллиламина и  $\text{PCl}_3$  (соотношение 1:1) в присутствии триэтиламина (3 моль%) в дихлорметане. По той же методике [284] синтезирован *N,N*-дифениламидодихлорфосфит **25б** из *N,N*-дифениламина и  $\text{PCl}_3$  в дихлорметане, а также бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфит из  $\text{PCl}_5$  и бис(2,2,2-трифторэтил)-*H*-фосфоната в дихлорметане [284]. Исходный бис(2,2,2-трифторэтил)-*H*-фосфонат получен из  $\text{PCl}_3$  и трифторэтанола **8** в присутствии воды [71]. Диметиламин генерировали в отдельной колбе из гидрохлорида диметиламина и водного КОН и использовали для синтеза соединений **27** и **31в** в виде раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Исходные полифторалкилдихлорфосфаты **32а-г** получены из  $\text{POCl}_3$  и полифторалканолов в присутствии LiCl по разработанной нами методике [246]. Исходные метилдихлорфосфат **32д**, этилдихлорфосфат, пропилдихлорфосфат и диэтилдихлорфосфат **35в** получали из  $\text{POCl}_3$  и алканолов по известной методике [284].

Все эксперименты проводили в сухой инертной атмосфере (аргон).

### 3.1. Синтез полифторалкилфосфитов со смешанными радикалами

#### 3.1.1. Синтез диаллилполифторалкилфосфитов

**Общая методика синтеза диаллилполифторалкилфосфитов 2.** К раствору 89.5 ммоль (6.45 г) аллилового спирта и 93.9 ммоль (9.5 г) триэтиламина в 60 мл сухого дихлорметана добавляли по каплям при перемешивании раствор 40.3 ммоль полифторалкилдихлорфосфита **1** в 20 мл дихлорметана в течение 1 ч при температуре  $-10 \div -7^\circ\text{C}$ . При этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч при комнатной температуре, добавляли 100 мл гексана и оставляли на ночь. Осадок (гидрохлорид триэтиламина) отфильтровывали, промывали гексаном (5x30 мл). Промывные гексановые растворы и растворитель из фильтрата объединяли,

растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Синтез фосфита **2б** проводили 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,  $\eta$  1.37 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4.12 д. к (2H,  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  7.1,  $^3J_{\text{HF}}$  8.4 Гц), 4.36 д. д (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  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,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  18.2,  $^3J_{\text{цис}}$  10.4,  $^3J_{\text{HH}}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 59.0 к. д ( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  36.2,  $^2J_{\text{CP}}$  8.6 Гц), 63.6 д ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  12.1 Гц), 116.8 ( $\text{CH}_2=\text{}$ ), 123.4 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  278.0,  $^3J_{\text{CP}}$  6.0 Гц), 133.8 д ( $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ :  $\delta_{\text{F}}$  -75.3 м. д. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  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,  $\eta$  1.80 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.96 т. д. т (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.7,  $^3J_{\text{HP}}$  6.2,  $^4J_{\text{HF}}$  1.6 Гц), 4.17 д. д. т (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  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,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1,  $^3J_{\text{HF}}$  4.9,  $^5J_{\text{HP}}$  1.5 Гц), 5.75 д. д. т (2H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  17.1,  $^3J_{\text{цис}}$  10.5,  $^3J_{\text{HH}}$  5.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 58.8 т. д ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  29.5,  $^2J_{\text{CP}}$  7.9 Гц), 63.6 д ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  12.1 Гц), 109.5 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.3,  $^2J_{\text{CF}}$  34.4 Гц), 115.2 т. т. д ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.7,  $^2J_{\text{CF}}$  26.7,  $^3J_{\text{CP}}$  5.0 Гц), 117.4 ( $\text{CH}_2=\text{}$ ), 134.5 д ( $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -139.2 д. т ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1,  $^3J_{\text{FF}}$  4.6 Гц), -125.7 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  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,  $\eta$  3.63 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4.24 т. д. т (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  14.0,  $^3J_{\text{HP}}$  6.5,  $^4J_{\text{HF}}$  1.4 Гц), 4.36 д. д. д. д (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  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,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  17.1,  $^3J_{\text{цис}}$  10.4,  $^3J_{\text{HH}}$  5.4 Гц), 6.03 т. т (1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.9,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 58.4 т. д ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  26.3,  $^2J_{\text{CP}}$  8.2 Гц), 63.9 д ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  12.1 Гц), 107.7 т. т ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.0,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.1 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.0,  $^2J_{\text{CF}}$  29.0 Гц), 110.9 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.7,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6 Гц), 115.1 т. т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  256.5,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0,  $^3J_{\text{CP}}$  3.5 Гц), 117.0 ( $\text{CH}_2=\text{}$ ), 134.1 д ( $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -137.2 д ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.9 Гц), -130.2 м ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -125.3 м ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -120.4 м ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  140.8 м. д. Найдено, %: С 35.10; Н 3.47; F 40.18; P 8.10.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{F}_8\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 35.12; Н 3.48; F 40.40; P 8.23.

### 3.1.2. Реакция полифторалкилдихлорфосфитов с пропаргиловым спиртом

**Общая методика синтеза бис(2-пропинил)полифторалкилфосфитов 5.** К смеси 124.9 ммоль (7.0 г) пропаргилового спирта и 135.4 ммоль (13.7 г) триэтиламина в 150 мл сухого гексана добавляли по каплям при перемешивании раствор 52.0 ммоль полифторалкилдихлорфосфита **1а**, **б** в 15 мл гексана в течение 0.5 ч при температуре  $-25 \div -20^\circ\text{C}$  (сухой лед/ацетон), при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 1 ч, оставляли на ночь. Осадок (гидрохлорид триэтиламина) отфильтровывали, промывали гексаном (80 мл). Растворитель отгоняли при пониженном давлении

(10 мм рт. ст.), остаток вакуумировали, анализировали и запаивали в продутую аргоном ампулу.

**Бис(2-пропинил)(2,2,2-трифторэтил)фосфит (5a).** Выход 7.36 г (59%), прозрачная светло-желтая жидкость,  $d_4^{20}$  1.2667,  $n_D^{20}$  1.4250,  $\eta$  5.08 сР. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.51 т (2H,  $\text{CH}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 4.18 д. к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.4,  $^3J_{\text{HF}}$  7.3 Гц), 4.51 д. д (4H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  9.7,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 51.0 д ( $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  13.4 Гц), 59.9 д. к ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  36.3,  $^2J_{\text{CF}}$  9.2 Гц), 75.1 ( $\text{CH}\equiv$ ), 76.4 ( $-\text{C}\equiv$ ), 123.5 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  278.0,  $^3J_{\text{CF}}$  6.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  140.0 м. д.

**Бис(2-пропинил)(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфит (5б).** Выход 6.36г (45%), прозрачная светло-желтая жидкость,  $d_4^{20}$  1.3029,  $n_D^{20}$  1.4254. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3306 с, 2946 ср, 2878 ср, 2851 сл, 2129 ср, 2128 ср, 1723 сл, 1454 с, 1367 с, 1285 ср, 1262 с, 1232 с, 1208 с, 1109 с, 1030 с, 993 с, 934 с, 832 ср, 809 с, 678 с, 645 с, 546 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.52 т (2H,  $\text{CH}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4 Гц), 4.19 т. д. т. (2H,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  6.5,  $^3J_{\text{HF}}$  12.5,  $^4J_{\text{HF}}$  1.2 Гц), 4.50 д. т (4H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  9.8,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4 Гц), 5.95 т. т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1,  $^3J_{\text{HF}}$  4.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 50.9 д ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  13.4 Гц), 59.3 т. д ( $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  29.7,  $^2J_{\text{CF}}$  9.1 Гц), 75.1 ( $\text{CH}\equiv$ ), 78.4 ( $-\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{CF}}$  5.1 Гц), 109.1 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.7,  $^2J_{\text{CF}}$  34.6 Гц), 114.6 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.7,  $^2J_{\text{CF}}$  27.2 Гц,  $^3J_{\text{CF}}$  5.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  140.6 м. д.

**Изомеризация бис(2-пропинил)полифторалкилфосфитов 5: получение 2-пропинил(полифторалкил)-1,2-пропадиенилфосфонатов 6.** Бис(2-пропинил)полифторалкилфосфиты **5**, помещенные в продутую аргоном ампулу, выдерживали при температуре 6°C в течение 12 ч (для **5a**) или 48 ч (для **5б**), при этом наблюдали изменение цвета от светло-желтого до темно-фиолетового, полученные темно-фиолетовые жидкости анализировали.

**2-Пропинил(2,2,2-трифторэтил)-1,2-пропадиенилфосфонат (6a).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.61 т (1H,  $\text{CH}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 4.38 и 4.39 д. д. к (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.3,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц), 4.69 и 4.74 д. д. д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.6,  $^3J_{\text{HF}}$  11.2,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 5.11 и 5.17 д. д (2H,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  18.2,  $^4J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), 5.41 т. д (1H,  $\text{CH}=\text{C}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  1.8,  $^4J_{\text{HH}}$  6.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 54.1 д ( $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  5.6 Гц), 62.4

к. д ( $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  37.9,  $^2J_{\text{CP}}$  5.2 Гц), 76.4 ( $\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ), 77.3 д ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  37.3 Гц), 77.0 ( $\text{C}\equiv$ ), 79.5 ( $\text{CH}\equiv$ ), 122.73 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  277.6,  $^3J_{\text{CP}}$  9.1 Гц), 215.7 ( $=\text{C}=\text{}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -75.10 т ( $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  18.6 м. д.

### 2-Пропинил(2,2,3,3-тетрафторпропил)-1,2-пропадиенилфосфонат (6б).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.65 т. д (1H,  $\text{CH}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 4.40 т. д. т (2H,  $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.4,  $^3J_{\text{HP}}$  7.3,  $^4J_{\text{HF}}$  1.3 Гц), 4.68 и 4.74 д. д. д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.6,  $^3J_{\text{HP}}$  11.4,  $^3J_{\text{HP}}$  10.5,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 5.12 и 5.16 д. д (2H,  $\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.0,  $^4J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 5.38 т. д (1H,  $\text{CH}=\text{C}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{HP}}$  1.6,  $^4J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 5.96 т. т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.9,  $^3J_{\text{HF}}$  4.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 54.1 д ( $\text{O}\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  5.2 Гц), 61.9 к. д ( $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^2J_{\text{CP}}$  4.7 Гц), 76.4 ( $\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ), 77.3 д ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  31.9 Гц), 76.9 ( $-\text{C}\equiv$ ), 79.3 ( $\text{CH}\equiv$ ), 109.0 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.4,  $^2J_{\text{CF}}$  34.9 Гц), 113.9 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.4,  $^2J_{\text{CF}}$  27.6,  $^3J_{\text{CP}}$  8.6 Гц), 215.6 ( $=\text{C}=\text{}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -138.8 д ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.6 Гц), -125.6 ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  18.5 м. д.

**Изомеризация 2-пропинил(полифторалкил)-1,2-пропадиенилфосфонатов 6: получение 2-пропинил(полифторалкил)-1-пропинилфосфонатов 7.** 2-Пропинил(полифторалкил)-1,2-пропадиенилфосфонаты **6**, помещенные в продутую аргоном ампулу, выдерживали при температуре  $6^\circ\text{C}$ , при этом наблюдали, что темно-фиолетовые жидкости в ампуле становятся более вязкими, анализировали (через 48 ч и через 98 ч, потом через 1 месяц для **6б**). Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) полученный продукт **7б** представляет собой смесь двух соединений (соотношение 1 : 1), в которой наряду с сигналами исходного алленилфосфоната **6б** присутствуют сигналы образующего 1-пропинилфосфоната **7б**.

**2-Пропинил(2,2,2-трифторэтил)-1-пропинилфосфонат (7а)**, прозрачная, темно-фиолетовая жидкость,  $d_4^{20}$  1.3448,  $n_D^{20}$  1.4332,  $\eta$  23.32 сР. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.06 д (3H,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ ,  $^4J_{\text{PH}}$  5.0 Гц), 2.63 т (1H,  $\text{HC}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 4.39 д. к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HP}}$  8.2 Гц), 4.72 д. т (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  11.4,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 4.5 д ( $\text{C}\equiv\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.0 Гц), 54.6 д ( $\text{O}\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  4.2 Гц), 62.5 к. д ( $\text{O}\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  38.6,  $^2J_{\text{CP}}$  4.2 Гц), 67.8 д ( $\text{PC}\equiv$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  326.0 Гц), 76.3 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 76.6

( $\text{CH}\equiv$ ), 102.2 д ( $\text{MeC}\equiv$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  59.3 Гц), 122.5 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  277.6,  $^3J_{\text{CP}}$  10.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: -4.3. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3302 с, 3239 с, 3073 с<sub>p</sub>, 2969 с<sub>p</sub>, 2927 с<sub>p</sub>, 2882 с<sub>л</sub>, 2851 с<sub>л</sub>, 2219 с, 2128 с<sub>p</sub>, 1724 с<sub>л</sub>, 1634 с<sub>л</sub>, 1454 с, 1422 с, 1375 с, 1291 с<sub>p</sub>, 1264 с, 1180 с, 1095 с, 1064 с, 1033 с, 993 с, 963 с, 875 с, 845 с, 807 с<sub>p</sub>, 661 с<sub>p</sub>, 629 с<sub>p</sub>, 557 с<sub>p</sub>, 539 с<sub>л</sub>, 500 с<sub>л</sub>. Найдено, %: С 40.23; Н 3.45; F 23.54, P 12.67.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 40.02; Н 3.36; F 23.74; P 12.90.

**2-Пропинил(2,2,3,3-тетрафторпропил)-1-пропинилфосфонат (76)** в смеси с **2-пропинил(2,2,3,3-тетрафторпропил)-1,2-пропадиенилфосфонатом (66)** в соотношении 1 : 1 (согласно  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , и  $^{31}\text{P}$  ЯМР), прозрачная, темно-фиолетовая жидкость,  $d_4^{20}$  1.3828,  $n_D^{20}$  1.4414,  $\eta$  32.01 с<sub>p</sub>. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.05 д (3H,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ ,  $^4J_{\text{PH}}$  5.0 Гц), 2.63 т (2H (**66**, **76**),  $\text{HC}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 4.39-4.44 м (4H (**66**, **76**),  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ), 4.71-4.74 м (4H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ), 5.12 и 5.16 д. д (1H,  $\text{CH}=\text{C}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{HP}}$  16.0,  $^4J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 5.38 т. д (1H,  $\text{CH}=\text{C}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{HP}}$  1.6,  $^4J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 5.94 т. т (2H (**66**, **76**),  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.8,  $^3J_{\text{HF}}$  4.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 4.4 д ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.2 Гц), 53.7 д ( $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  4.8 Гц), 54.7 д ( $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  3.8 Гц), 61.8 т. д ( $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  30.8,  $^2J_{\text{CP}}$  9.1 Гц), 62.2 т. д ( $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  30.2,  $^2J_{\text{CP}}$  3.9 Гц), 67.7 д ( $\text{PC}\equiv$ ,  $^1J_{\text{CP}}$  323.3 Гц), 75.6 ( $\text{CH}\equiv$ ), 76.3 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 76.6 ( $\text{CH}\equiv$ ), 78.4 д ( $-\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.1 Гц), 102.5 д ( $\text{MeC}\equiv$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  58.2 Гц), 109.0 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.0,  $^2J_{\text{CF}}$  35.4,  $^2J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 113.9 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -138.66 д ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.8 Гц), -125.47 ( $\text{CF}_2$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: -5.9 (**76**), 18.5 (**66**). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3307 с, 3236 с<sub>p</sub>, 2993 с<sub>p</sub>, 2965 с<sub>л</sub>, 2219 с, 2128 с<sub>p</sub>, 1968 с<sub>p</sub>, 1939 с<sub>p</sub>, 1720 с<sub>p</sub>, 1456 с<sub>p</sub>, 1374 с<sub>p</sub>, 1267 с, 1237 с<sub>p</sub>, 1211 с<sub>p</sub>, 1136 с<sub>p</sub>, 1008 с, 1064 с, 1033 с, 994 с, 947 с, 839 с, 677 с<sub>p</sub>, 646 с<sub>p</sub>, 577 с<sub>л</sub>, 548 с<sub>p</sub>.

### 3.1.3. Синтез бис(полифторалкил)этилфосфитов

**Общая методика синтеза бис(полифторалкил)этилфосфитов 11.** К раствору 64.7 ммоль (9.51 г) этилдихлорфосфита в 150 мл диэтилового эфира (для **8**) или в 60 мл дихлорметана (для **9**, **10**) добавляли по каплям при перемешивании раствор 155 ммоль полифторалканола **8-10** и 155 ммоль (15.7 г) триэтиламина в 30

мл соответствующего растворителя в течение 0.5-1 ч при температуре  $-10 \div -8^\circ\text{C}$ . При этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали затем еще 1 ч при пониженной температуре и 1 ч при комнатной температуре, продували аргоном в течение 0.5 ч (для удаления HCl) и оставляли на ночь. Осадок (гидрохлорид триэтиламина) отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (3x30 мл) для трифторэтанола или гексаном (5x30 мл) в случае тетрафтор- и октафторалканолов. Промывные растворы и растворитель из фильтрата объединяли, растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

**Бис(2,2,2-трифторэтил)этилфосфит (11a).** Выход 9.9 г (56%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип.  $23^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.3743,  $n_D^{20}$  1.3022,  $\eta$  1.92 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.28 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 3.95 д. к (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  8.4,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 4.13 кв (4H,  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HP}}$  8.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.4 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.2 Гц), 59.5 к. д ( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  36.9,  $^2J_{\text{CP}}$  9.6 Гц), 59.9 д ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  12.5 Гц), 123.4 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  277.9,  $^3J_{\text{CP}}$  5.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.:  $-75.5$  т. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{FH}}$  8.4,  $^4J_{\text{FP}}$  4.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  139.5 м. д. Найдено, %: С 26.08; Н 3.51; F 41.33; P 11.50.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_6\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 26.29; Н 3.31; F 41.59; P 11.30.

**Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)этилфосфит (11б).** Выход 17.94 г (82%), прозрачная бесцветная жидкость, т. кип.  $67^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.), лит. данные  $83-85^\circ\text{C}$  (13 мм рт. ст.) [60],  $d_4^{20}$  1.3605,  $n_D^{20}$  1.3638 ( $n_D^{20}$  1.3630 [60]),  $\eta$  3.790 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2987 с, 2965 ср, 2896 ср, 1480 ср, 1458 ср, 1394 ср, 1354 сл, 1288 ср, 1255 ср, 1234 с, 1209 с, 1034 с, 1109 с, 1046 с, 1029 с, 948 с, 935 с, 834 с, 812 ср, 786 с, 763 ср, 671 ср, 645 сл, 583 ср, 548 с, 531 сл, 483 сл, 453 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.28 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 3.93 д. к (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1,  $^3J_{\text{HP}}$  8.4 Гц), 4.14 т. д (4H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  6.7,  $^3J_{\text{HF}}$  12.7 Гц), 5.89 т. т (2H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1,  $^3J_{\text{HF}}$  4.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.6 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.2 Гц), 59.0 т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  30.0,

$^2J_{\text{CF}}$  9.2 Гц), 60.0 д ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  14.4 Гц), 109.3 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.7,  $^2J_{\text{CF}}$  35.2 Гц), 114.6 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.7,  $^2J_{\text{CF}}$  27.2,  $^3J_{\text{CF}}$  5.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -139.3 д ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1 Гц), -125.8 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  139.5 м. д. (140 м. д. [60]). Найдено, %: С 28.38; Н 3.51; F 44.63; P 9.30.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_8\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 28.42; Н 3.28; F 44.95; P 9.16.

**Бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)этилфосфит (11в).** 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,  $\eta$  9.49 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.30 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 3.98 д. к (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  8.4,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 4.27 т. д (4H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  13.5,  $^3J_{\text{HP}}$  6.6 Гц), 6.05 т. т (2H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.2,  $^3J_{\text{HF}}$  5.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.6 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.2 Гц), 58.9 т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  26.4,  $^2J_{\text{CP}}$  9.2 Гц), 60.2 д ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  13.2 Гц), 107.8 т. т ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  253.7,  $^2J_{\text{CF}}$  31.2 Гц), 111.1 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  265.2,  $^2J_{\text{CP}}$  31.2 Гц), 115.0 т. т. д ( $\text{OCH}_2\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  256.8,  $^2J_{\text{CF}}$  31.6,  $^3J_{\text{CP}}$  4.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -137.4 д. м ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0 Гц), -130.3 м ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -125.5 м ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -120.7 м ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  139.8 м. д. Найдено, %: С 26.68; Н 2.11; F 56.33; P 5.55.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_{16}\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 26.78; Н 2.06; F 56.48; P 5.76.

**Общая методика синтеза арилбис(полифторалкил)фосфитов 13.** К раствору 64.7 ммоль арилдихлорфосфита **12** в 150 мл гексана добавляли по каплям при перемешивании раствор 155 ммоль (15.51 г) трифторалканолола **8** и 155 ммоль (15.7 г) триэтиламина в 30 мл гексана в течение 1-2 ч при температуре -30 ÷ -25°C (сухой лед/ацетон). При этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и при барботировании аргоном (для удаления HCl) еще в течение 2 ч. Осадок (гидрохлорид триэтиламина) отфильтровывали, промывали гексаном (80 мл). Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

**4-Метоксифенилбис(2,2,2-трифторэтил)фосфит (13а).** 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,  $\eta$  5.27 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.71 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.30 кв (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HF}}$  8.3 Гц), 6.87 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9 Гц), 6.99 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 59.5 к. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  36.9,  $^2J_{\text{CP}}$  7.6 Гц), 114.8 ( $\text{C}^{3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 121.0 д ( $\text{C}^{2,6}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  6.7 Гц), 123.5 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  275.3,  $^3J_{\text{CP}}$  5.3 Гц), 144.4 д ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  6.9 Гц), 156.5 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -75.3 т. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{FH}}$  8.2,  $^4J_{\text{FP}}$  4.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  132.5 м. д. Найдено, %: С 37.40; Н 2.96; F 32.10; P 8.68.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 37.52; Н 3.15; F 32.37; P 8.80.

**4-Фторфенилбис(2,2,2-трифторэтил)фосфит (13б).** 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,  $\eta$  2.89 сР. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 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  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4.30 кв (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HF}}$  8.3 Гц), 7.03 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 60.2 к. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  36.8,  $^2J_{\text{CP}}$  7.7 Гц), 116.6 д ( $\text{C}^{3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  23.6 Гц), 121.6 т ( $\text{C}^{2,6}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{CF}} \approx ^3J_{\text{CP}}$  7.5 Гц), 123.3 к ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  278.3 Гц), 147.1 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 159.7 д ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  243.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -118.6 кв ( $\text{FC}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{FH}} \approx ^4J_{\text{FH}}$  6.1 Гц), -75.2 т. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{FH}}$  8.0,  $^4J_{\text{FP}}$  4.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  133.5 м. д. Найдено, %: С 35.08; Н 2.31; F 39.13; P 8.90.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_7\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 35.31; Н 2.37; F 39.10; P 9.11.

**Симметризация арилбис(полифторалкил)фосфитов 13.** В продукту аргон ампулу помещали 1 г фосфита **13**, выдерживали в течении 14 суток и анализировали. Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) полученные продукты представляют собой смесь соединений, в которой наряду с сигналами

несимметричных фосфитов **13** присутствуют сигналы образующихся симметричных фосфитов **14-16** (идентифицированы с использованием заведомых образцов). Соотношение соединений **13а** : **14** : **15** составило 24 : 1 : 0.5, соотношение соединений **13б** : **14** : **16** составило 24 : 2 : 1 (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Спектральные характеристики соединений **14-16** идентичны литературным [287, 288].

**Трис(2,2,2-трифторэтил)фосфит 14.** Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  139.2 м. д. ( $\delta_{\text{P}}$  139.3 м. д. [287]).

**Трис(4-метоксифенил)фосфит 15.** Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  127.5 м. д. ( $\delta_{\text{P}}$  128.9 м. д. [288]).

**Трис(4-фторфенил)фосфит 16.** Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  127.7 м. д. ( $\delta_{\text{P}}$  127.5 м. д. [288]).

### 3.2. Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов

**Общая методика синтеза 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов 19.** К раствору 0.05 моль полифторалканола **8-10** и 6.1 г (0.06 моль) триэтиламина в 80 мл гексана добавляли по каплям при перемешивании раствор (0.05 моль) 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана **17** (для **19а,б**) или **18** (для **19в,г**) в 10 мл гексана в течение 2 ч при температуре  $-10 \div -5^\circ$ , при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 3 ч, оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали и промывали гексаном (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

Для укрупненного синтеза **19в** использовали 10.2 г (0.102 моль) трифторэтанола **8**, 15.72 г (0.102 моль) 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана **18**, 12.34 г (0.122 моль) триэтиламина и 130 мл гексана.

**4-Метил-2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-1,3,2-диоксафосфолан (19а),** смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 1.5 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход

6.3 г (53%), прозрачная жидкость, т. кип. 93-94°C (24 мм рт. ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2984 с, 2936 ср, 2901 ср, 1457 ср, 1385 ср, 1303 ср, 1289 ср, 1231 с, 1207 с, 1127 с, 1107 с, 1076 с, 1066 с, 989 с, 938 ср, 916 ср, 864 с, 833 с, 785 с, 750 с, 668 ср, 622 ср, 544 с, 484 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 1.33 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.57 т. д (1H,  $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{HH}}$  8.3,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}}$  7.4 Гц), 4.16 и 4.07 АВ - д. д. т (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  6.0,  $^3J_{\text{HF}}$  1.5,  $^3J_{\text{HP}}$  12.4 Гц), 4.30 д. д. д (1H,  $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{HH}}$  8.3,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $^3J_{\text{HP}}$  2.8 Гц), 4.59 д. д. к (1H,  $\text{CH}$ -4,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 5.88 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.2,  $^3J_{\text{HF}}$  4.7 Гц); для *цис*-изомера: 1.44 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.70 т (1H,  $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}}$  8.9 Гц), 4.16 и 4.07 АВ - д. д. т (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  6.0,  $^3J_{\text{HF}}$  1.5,  $^3J_{\text{HP}}$  12.4 Гц), 4.21 д. д. д (1H,  $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{HH}}$  8.9,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5,  $^3J_{\text{HP}}$  13.2 Гц), 4.34 м (1H,  $\text{CH}$ ), 5.88 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.2,  $^3J_{\text{HF}}$  4.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д. для *транс*-изомера: -139.6 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.2 Гц), -125.9 м ( $\text{CF}_2$ ); для *цис*-изомера: -139.4 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.2 Гц), -125.8 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ : для *транс*-изомера -  $\delta_{\text{P}}$  140.3 м. д., для *цис*-изомера -  $\delta_{\text{P}}$  143.7 м. д. Найдено, %: С, 30.12; Н, 4.13; Р, 12.63.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_4\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С, 30.52; Н, 3.84, Р, 13.12.

#### 4-Метил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфолан

(196), смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 1.5 (согласно  $^1\text{H}$ , и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 8.1 г (48%), прозрачная жидкость, т. кип. 106-108°C (17 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.5240,  $n_D^{20}$  1.3712. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2985 с, 2939 ср, 2904 ср, 1475 сл, 1458 с, 1402 ср, 1386 с, 1360 ср, 1291 с, 1266 ср, 1243 ср, 1223 ср, 1204 ср, 1172 с, 1131 с, 1093 ср, 1070 ср, 1046 ср, 1014 ср, 990 с, 961 ср, 944 ср, 902 с, 864 с, 808 с, 772 с, 754 с, 733 ср, 713 ср, 689 ср, 675 сл, 620 ср, 607 ср, 573 сл, 560 сл, 545 ср, 520 сл, 492 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 1.33 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.57 д. д. д (1H,  $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{HH}}$  8.5,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1,  $^3J_{\text{HP}}$  7.7 Гц), 4.19 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.30 д. д. д (1H,  $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{HH}}$  8.5,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $^3J_{\text{PH}}$  2.7 Гц), 4.61 д. д. к (1H,  $\text{CH}$ -4,  $^3J_{\text{HH}(5)}$  7.1,  $^3J_{\text{HH}(5)}$  6.6,  $^3J_{\text{HH}(\text{Me})}$  6.2 Гц), 6.047 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.1,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц); для *цис*-изомера: 1.44 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.72 д. д (1H,  $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}}$  8.9 Гц), 4.19 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.22 м (1H,  $\text{CH}_2$ -5), 4.34 м (1H,  $\text{CH}$ -4), 6.051 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. для *транс*-изомера: 19.5 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  4.0 Гц),

59.7 т. д ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  26.4,  $^2J_{\text{CP}}$  17.2 Гц), 70.4 д ( $\text{C}^5$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  7.7 Гц), 72.7 д ( $\text{C}^4$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  8.1 Гц), 107.7 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.6,  $^2J_{\text{CF}}$  30.8 Гц), 110.2 т. кв ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.5,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 111.0 т. кв ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.8,  $^2J_{\text{CF}}$  33.0 Гц), 114.9 т. т. д ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  255.7,  $^2J_{\text{CF}}$  30.5,  $^3J_{\text{CP}}$  3.7 Гц); для *цис*-изомера: 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 59.8 т. д ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  26.8,  $^2J_{\text{CP}}$  18.7 Гц), 69.7 д ( $\text{CH}_2$ -5,  $^2J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 74.8 д ( $\text{CH}$ -4,  $^2J_{\text{CP}}$  9.5 Гц), 107.7 т. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.6,  $^2J_{\text{CF}}$  30.8 Гц), 110.2 т. кв ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.5,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 111.0 т. кв ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.8,  $^2J_{\text{CF}}$  33.0 Гц), 114.9 т. т. д ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  255.7,  $^2J_{\text{CF}}$  30.5,  $^3J_{\text{CP}}$  3.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -137.5 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.0), -130.4 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CHF}_2$ ), -125.4 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -120.5 м ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: для *транс*-изомера - 142.0 т ( $^4J_{\text{PF}}$  6.9 Гц) и для *цис*-изомера -  $\delta_{\text{P}}$  145.1 т ( $^4J_{\text{PF}}$  6.9 Гц). Найдено, %: С, 28.30; Н, 2.58; F, 44.94; P, 8.92.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_8\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С, 28.59; Н, 2.70; F 45.22; P, 9.22.

**4,5-Диметил-2-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,2-диоксафосфолан (19в)** смесь трех стереоизомеров в соотношении 6.5 : 1.5 : 1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 5.3 г (49%), прозрачная жидкость, т. кип. 57-59°C (10 мм рт. ст.), чистота 95% (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *R,R(S,S)*-изомера: (Рис. 2.1, структура **A**): 1.36 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 1.42 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 3.78-3.86 м (2H,  $\text{CH}$ ), 4.09 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); для *R,S-цис*-изомера: (Рис. 2.1, структура **B**): 1.36 д (6H, 2 $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 4.09 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.48 м (2H, 2 $\text{CH}$ ); для *R,S-транс*-изомера: (Рис. 2.1, структура **C**): 1.22 д (6H, 2 $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 4.09 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.58 м (2H, 2 $\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: для *R,R(S,S)*-изомера -75.20 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц); для *R,S-транс*-изомера -75.34 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц); для *R,S-цис*-изомера -75.21 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: для *R,S-транс*-изомера -139.6, для *R,R(S,S)*-изомера -144.1; для *R,S-цис*-изомера -149.4.

**4,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфолан (19г)**, смесь трех стереоизомеров в соотношении 7 : 2 : 1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 11.0 г (63%), прозрачная жидкость, т. кип. 115-116°C (10 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.4917,  $n_D^{20}$  1.3765. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2986 с, 2937 с, 1457 с, 1445 с, 1386 с, 1332 с, 1302 с, 1289 с, 1264 с, 1244 с, 1173 с, 1132 с,

1093 с, 1076 с, 1060 с, 1043 с, 1020 с, 993 с, 960 с, 932 с, 900 с, 870 с, 855 с, 808 с, 785 с, 767 с, 713 с, 689 с, 674 с, 618 с, 545 с, 525 с, 471 с, 457 с, 438 с. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *R,R(S,S)*-изомера (Рис. 2.1, структура **A**): 1.32 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 1.38 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 3.78 д. к. д (1H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5,  $^3J_{\text{HF}}$  6.0,  $^3J_{\text{HF}}$  3.8 Гц), 4.04 д. к (1H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.5,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 4.19 т. д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  13.8,  $^3J_{\text{HF}}$  8.4 Гц), 6.03 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$   $^1J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц); для *R,S-цис*-изомера (Рис. 2.1, структура **B**): 1.32 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 4.22 т. д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  13.8,  $^3J_{\text{HF}}$  8.4 Гц), 4.38 к. д. д (2H,  $2\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0,  $^3J_{\text{HF}}$  4.5,  $^3J_{\text{HH}}$  2.0 Гц), 6.03 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$   $^1J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц); для *R,S-транс*-изомера (Рис. 2.1, структура **C**): 1.19 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), сигналы протонов  $\text{CH}_2$  группы маскируются более интенсивными сигналами других изомеров, 4.53 м (2H,  $2\text{CH}$ ), 6.03 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$   $^1J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. для *R,R(S,S)*-изомера (Рис. 2.1, структура **A**): 17.9 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.5 Гц), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 59.6 т. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  26.5,  $^2J_{\text{CP}}$  19.5 Гц), 78.5 д ( $\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  7.4 Гц), 80.7 д ( $\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  8.1 Гц), 107.5 т. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.0,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.0 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.3,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.8 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  265.0,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 114.7 т. т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  256.2,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^3J_{\text{CP}}$  4.1 Гц); для *R,S-цис*-изомера (Рис. 2.1, структура **B**): 16.5 ( $2\text{CH}_3$ ), 59.5 т. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  26.5,  $^2J_{\text{CP}}$  18.4 Гц), 76.4 д ( $\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  8.5 Гц), 107.5 т. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.0,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.0 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.3,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.8 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  265.0,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 114.7 т. т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  256.2,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^3J_{\text{CP}}$  4.1 Гц); для *R,S-транс*-изомера (Рис. 2.1, структура **C**): 15.7 д ( $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  3.3 Гц), мультиплет  $\text{CH}_2$ -группы маскируется более интенсивными сигналами других изомеров, 74.8 д ( $\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  7.4 Гц), 107.5 т. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.0,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.0 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  264.3,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.8 т. кв ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  265.0,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 114.7 т. т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  256.2,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^3J_{\text{CP}}$  4.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д. для трех изомеров: -137.4 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{FH}}$  52.0), -130.4 м ( $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -125.4 м ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -120.4 м ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: для *R,S-транс*-изомера -139.5 т ( $^4J_{\text{PF}}$  7.2 Гц), для *R,R(S,S)*-изомера -144.1 т ( $^4J_{\text{PF}}$  6.9 Гц); для *R,S-цис*-изомера -149.7 ( $^4J_{\text{PF}}$  8.6 Гц).

Найдено, %: С, 30.64; Н, 2.92; F, 43.36; P, 8.58.  $C_9H_{11}F_8O_3P$ . Вычислено, %: С, 30.87; Н, 3.17; F, 43.41; P, 8.85.

### 3.3. Синтез 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов

**Общая методика синтеза 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов 22а-в.** К раствору 0.05 моль полифторалканолола **9** (для **22а**) или **10** (для **22б,в**) и 6.1 г (0.06 моль) триэтиламина в 80 мл гексана добавляли по каплям при перемешивании раствор (0.05 моль) 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринана **20** (для **22а,б**), или **21** (для **22в**) в 10 мл гексана в течение 2 ч при температуре  $-10 \div -5^\circ$ , при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 3 ч, оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали и промывали гексаном (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

**4-Метил-2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-1,3,2-диоксафосфоринан (22а),** смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 8 : 1 (согласно  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР). Выход 9.0 г (72%), прозрачная жидкость, т. кип.  $67^\circ C$  (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.2936,  $n_D^{20}$  1.4039. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2980 с, 2937 с, 2904 с<sub>p</sub>, 1476 с<sub>p</sub>, 1457 с<sub>p</sub>, 1413 с<sub>л</sub>, 1386 с, 1351 с<sub>л</sub>, 1337 с<sub>л</sub>, 1253 с, 1233 с, 1209 с<sub>p</sub>, 1106 с, 1066 с, 1034 с, 1005 с<sub>p</sub>, 981 с<sub>p</sub>, 966 с<sub>p</sub>, 923 с, 886 с<sub>p</sub>, 832 с<sub>p</sub>, 748 с, 668 с<sub>p</sub>, 653 с<sub>л</sub>, 611 с<sub>л</sub>, 583 с<sub>л</sub>, 547 с<sub>p</sub>, 523 с<sub>p</sub>, 501 с<sub>л</sub>, 487 с<sub>л</sub>, 464 с<sub>л</sub>, 398 с<sub>л</sub>. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера (е,е): 1.40 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.6 Гц), 1.96 д. д. д. д (1H<sub>e</sub>,  $CH_2$ -5,  $^2J_{HH}$  14.9,  $^3J_{HeHa}$  10.8,  $^3J_{HeHa}$  7.3,  $^4J_{HP}$  4.0 Гц), 2.12 м (1H<sub>a</sub>,  $CH_2$ -5), 3.96 т. д. д (1H<sub>a</sub>,  $CH_2$ -6,  $^2J_{HH} \sim ^3J_{HaHa}$  11.3,  $^3J_{HaHe}$  7.3,  $^3J_{HP}$  4.2 Гц), 4.11 т. д (2H,  $CH_2CF_2$ ,  $^3J_{HF}$  12.6,  $^3J_{HP}$  7.1 Гц), 4.31 м (1H<sub>e</sub>,  $CH_2$ -6), 4.34 м (1H,  $CH$ -4), 5.92 т. т (1H,  $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  53.3,  $^3J_{HF}$  4.4 Гц); для *транс*-изомера (е,а): 1.22 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.3 Гц), 1.62 д. кв (1H<sub>e</sub>,  $CH_2$ -5,  $^2J_{HH}$  14.1,  $^3J_{HeHe(4)} \sim ^3J_{HeHe(6)} \sim ^4J_{HP} \sim ^3J_{HeHa(6)} \sim 2.3$  Гц), 2.08 м (1H<sub>a</sub>,  $CH_2$ -5), 3.83 т. д. д (1H<sub>a</sub>,  $CH_2$ -6,  $^2J_{HH} \sim ^3J_{HaHa}$  10.7,  $^3J_{HaHe}$  4.5,  $^3J_{HP}$  1.8 Гц), 4.11 т. д (2H,  $CH_2CF_2$ ,  $^3J_{HF}$  12.6,  $^3J_{HP}$  7.1 Гц), 4.42 д. д. т (1H<sub>e</sub>,  $CH_2$ -6,  $^2J_{HH}$  10.7,  $^3J_{HeP}$  13.1,  $^3J_{HeHe} \sim ^3J_{HeHa}$  2.3 Гц), 4.55 м (1H,  $CH$ -4),

5.93 т. т (1Н, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53.3, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 4.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ<sub>С</sub>, м. д. для *цис*-изомера (е,е): 22.8 (СН<sub>3</sub>), 32.8 д (С<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 11.4 Гц), 58.8 д (С<sup>6</sup>, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 2.6 Гц), 59.6 т. д (СН<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 29.6, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 18.7 Гц), 69.9 д (С<sup>4</sup>, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 4.9 Гц), 109.2 т. т (НСF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 249.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 34.9 Гц), 114.8 т. т. д (CF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 253.3, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 27.0, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 6.5 Гц); для *транс*-изомера (е,а): 22.7 (СН<sub>3</sub>), 35.4 д (С<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 5.0 Гц), 60.0 т. д (СН<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 29.5, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 19.9 Гц), 60.2 д (С<sup>6</sup>, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 2.6 Гц), 66.5 д (С<sup>4</sup>, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 2.1 Гц), 109.3 т. т. (НСF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 249.7, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 35.3 Гц), 114.8 т. т. д (CF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 250.0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 27.2, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 6.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ<sub>F</sub>, м. д. для *цис*-изомера (е,е): -138.9 д (CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 52.6 Гц), -125.4 м (CF<sub>2</sub>); для *транс*-изомера (е,а): -139.1 д (CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 56.4 Гц), -125.6 м (CF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: для *транс*-изомера (е,а) - δ<sub>p</sub> 129.8 м. д. и для *цис*-изомера (е,е) - δ<sub>p</sub> 133.6 м. д. Найдено, %: С, 33.59; Н, 4.45; F, 30.78; P, 11.91. С<sub>7</sub>Н<sub>11</sub>F<sub>4</sub>О<sub>3</sub>P. Вычислено, %: С, 33.61; Н, 4.43; F, 30.38; P, 12.38.

**4-Метил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфоринан (226)**, смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 18 : 1 (согласно <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР). Выход 12.6 г (72%), прозрачная жидкость, т. кип. 98°C (2 мм рт. ст.), d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.4660, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3804. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2981 с, 2938 ср, 2904 сл, 1475 сл, 1459 сл, 1444 ср, 1429 сл, 1402 сл, 1388 ср, 1377 сл, 1361 сл, 1334 сл, 1289 ср, 1252 ср, 1226 ср, 1173 с, 1132 с, 1097 ср, 1074 с, 1034 с, 982 ср, 966 ср, 925 с, 901 ср, 887 ср, 842 ср, 809 ср, 767 ср, 752 с, 728 ср, 629 сл, 609 ср, 573 сл, 561 сл, 546 ср, 538 сл, 520 сл, 508 сл, 487 сл. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. для *цис*-изомера (е,е): 1.39 д (3Н, СН<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.3 Гц), 2.04 д. д. д. д (1Н<sub>е</sub>, СН<sub>2</sub>-5, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 14.3, <sup>3</sup>J<sub>HeHa</sub> 10.8, <sup>3</sup>J<sub>HeHa</sub> 7.3, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 4.0 Гц), 2.15 м (1Н<sub>а</sub>, СН<sub>2</sub>-5), 3.97 т. т. д (1Н<sub>а</sub>, СН<sub>2</sub>-6, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> ~ <sup>3</sup>J<sub>HaHa</sub> 11.3, <sup>3</sup>J<sub>HaHe</sub> 7.7, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 4.4 Гц), 4.25 т. д (2Н, СН<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 14.0, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 7.5 Гц), 4.33 м (1Н<sub>е</sub>, СН<sub>2</sub>-6), 4.35 м (1Н, СН-4), 6.04 т. т (1Н, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5.5 Гц); для *транс*-изомера (е,а): 1.20 д (3Н, СН<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.3 Гц), 1.61 д. кв (1Н<sub>е</sub>, СН<sub>2</sub>-5, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 14.3, <sup>3</sup>J<sub>HeHe(4)</sub> ~ <sup>3</sup>J<sub>HeHe(6)</sub> ~ <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> ~ <sup>3</sup>J<sub>HeHa(6)</sub> ~ 2.2 Гц), 2.06 м (1Н<sub>а</sub>, СН<sub>2</sub>-5), 3.83 т. д. д (1Н<sub>а</sub>, СН<sub>2</sub>-6, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> ~ <sup>3</sup>J<sub>HaHa</sub> 10.8, <sup>3</sup>J<sub>HaHe</sub> 4.7, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 1.9 Гц), 4.42 д. д. т (1Н<sub>е</sub>, СН<sub>2</sub>-6, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 10.6, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 13.0, <sup>3</sup>J<sub>HeHe</sub> ~ <sup>3</sup>J<sub>HeHa</sub> 2.1 Гц), 4.55 м (1Н, СН-4), сигналы протонов СН<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> и CHF<sub>2</sub> групп маскируются более интенсивными сигналами *цис*-изомера. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ<sub>С</sub>, м. д. для *цис*-изомера

(e,e): 22.7 (CH<sub>3</sub>), 32.8 д (C<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 11.8 Гц), 58.8 д (C<sup>6</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 2.6 Гц), 59.7 т. д (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 26.5, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 21.4 Гц), 70.1 д (C<sup>4</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 5.2 Гц), 107.7 т. т (HCF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 254.3, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.6 Гц), 110.0 т. кв (HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 254.1, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.5 Гц), 111.0 т. кв (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 265.0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.2 Гц), 115.2 т. т. д (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 256.9, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.6, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 5.5 Гц); для *транс*-изомера (e,a): 21.2 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 4.9 Гц), 35.4 д (C<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 4.8 Гц), 60.3 д (C<sup>6</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 2.0 Гц), 66.6 (C<sup>4</sup>), сигналы <sup>13</sup>C HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> фрагмента маскируются более интенсивными сигналами *цис*-изомера. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ<sub>F</sub>, м. д. для *цис*-изомера (e,e): -137.5 д. м (CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 52.0 Гц), -130.4 м (CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>), -125.4 м (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>), -120.5 м (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P, δ<sub>P</sub>, м. д.: для *транс*-изомера - 130.7 т (<sup>4</sup>J<sub>PF</sub> 5.7 Гц) и для *цис*-изомера - 134.2 т (<sup>4</sup>J<sub>PF</sub> 5.7 Гц). Найдено, %: С, 30.61; Н, 3.16; F, 43.62; P, 9.12. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>F<sub>8</sub>O<sub>3</sub>P. Вычислено, %: С, 30.87; Н, 3.17; F, 43.41; P, 8.85.

#### 4,4,6-Триметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-

диоксафосфоринан (22в), смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 2 : 1 (согласно <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР). Выход 9.14 г (48%), прозрачная жидкость, т. кип. 78-79°C (1 мм рт. ст.), d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.4029, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3874. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2982с, 2938 с, 2880 ср, 2832 ср, 1459 ср, 1383 с, 1374 с, 1336 ср, 1307 с, 1289 с, 1281 с, 1245 ср, 1229 ср, 1206 ср, 1173 с, 1132 с, 1089 с, 1045 с, 979 с, 963 с, 934 с, 901 с, 879 ср, 827 ср, 809 с, 764 с, 752 с, 726 ср, 707 ср, 688 сл, 629 сл, 606 ср, 574 сл, 563 сл, 546 ср, 538 сл, 520 ср, 478 сл, 458 сл, 393 сл, 379 сл. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. для *цис*-изомера (e,e): 1.29 д (3H, CH<sub>3</sub>C<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.0 Гц), 1.35 с (3H, CH<sub>3</sub>C<sup>4</sup>), 1.39 с (3H, CH<sub>3</sub>C<sup>4</sup>), 1.68 д. д (1H<sub>e</sub>, CH<sub>2</sub>-5, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 14.5, <sup>3</sup>J<sub>HeHa</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 3.4 Гц), 2.44 д. д (1H<sub>a</sub>, CH<sub>2</sub>-5, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 14.5, <sup>3</sup>J<sub>HaHa</sub> 13.1 Гц), 4.20 т. д (2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 13.6, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 7.0 Гц), 4.36 д. к. д. д. (1H<sub>a</sub>, CH-6, <sup>3</sup>J<sub>HaHa</sub> 13.1, <sup>3</sup>J<sub>HaH</sub> 6.0, <sup>3</sup>J<sub>HaHe</sub> 3.4, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 2.8 Гц), 6.06 т. т (1H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 4.7 Гц); для *транс*-изомера (e,a): 1.25 д (3H, CH<sub>3</sub>C<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.2 Гц), 1.29 с (3H, CH<sub>3</sub>C<sup>4</sup>), 1.50 с (3H, CH<sub>3</sub>C<sup>4</sup>), 1.63 д. д. д (1H<sub>e</sub>, CH<sub>2</sub>-5, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HeHa</sub> 3.2, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> 2.0 Гц), 1.84 д. д (1H<sub>a</sub>, CH<sub>2</sub>-5, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.9, <sup>3</sup>J<sub>HaHa</sub> 11.6 Гц), 4.19 т. д (2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 14.2, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 7.2 Гц), 4.62 д. к. д. д (1H<sub>a</sub>, CH-6, <sup>3</sup>J<sub>HaHa</sub> 11.6, <sup>3</sup>J<sub>HaH</sub> 6.2, <sup>3</sup>J<sub>HaHe</sub> 3.2, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 2.8 Гц), 6.06 т. т (1H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д. для *цис*-изомера (e,e): 23.6 (CH<sub>3</sub>C<sup>6</sup>), 28.2 д (CH<sub>3a</sub>C<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 1.5 Гц), 31.7 (CH<sub>3e</sub>C<sup>4</sup>), 43.6 д (C<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 16.1 Гц), 59.7 д.

т ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  ${}^2J_{\text{C-F}} = {}^2J_{\text{C-P}} 26.5$  Гц), 67.8 д ( $\text{C}^6$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} 6.1$  Гц), 75.9 д ( $\text{C}^4$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} 6.1$  Гц), 107.6 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 254.3$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 31.4$  Гц), 110.4 т. т ( $\text{HCF}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 264.0$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 30.6$  Гц), 111.0 т. т ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 265.0$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 30.0$  Гц), 115.2 т. т. д ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 255.8$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 31.0$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} 7.3$  Гц); для *транс*-изомера (е,а): 22.7 д ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{eC}^6$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} 3.2$  Гц), 28.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{aC}^4$ ), 32.6 д ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{eC}^4$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} 4.1$  Гц), 46.1 д ( $\text{C}^5$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} 5.5$  Гц), 59.9 д. т ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 26.0$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} 24.9$  Гц), 62.8 д ( $\text{C}^6$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} 2.9$  Гц), 76.6 д ( $\text{C}^4$ ,  ${}^2J_{\text{CP}} 7.4$  Гц), 107.6 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 254.3$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 31.4$  Гц), 110.4 т. т ( $\text{HCF}_2\underline{\text{C}}\text{F}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 264.0$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 30.6$  Гц), 111.0 т. т ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 265.0$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 30.0$  Гц), 115.2 т. т. д ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CH}_2$ ,  ${}^1J_{\text{CF}} 255.8$ ,  ${}^2J_{\text{CF}} 31.0$ ,  ${}^3J_{\text{CP}} 7.3$  Гц). Спектр ЯМР  ${}^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д. для *цис*-изомера (е,е): -137.4 д. м ( $\text{CHF}_2$ ,  ${}^2J_{\text{FH}} 52.0$  Гц), -130.4 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CHF}_2$ ), -125.3 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -120.2 м ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ); для *транс*-изомера (е,а): -137.4 д. м ( $\text{CHF}_2$ ,  ${}^2J_{\text{FH}} 52.0$  Гц), -130.4 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CHF}_2$ ), -125.4 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -120.5 м ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  ${}^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: для *транс*-изомера - 130.5 т ( ${}^4J_{\text{PF}} 6.3$  Гц) и для *цис*-изомера - 131.4 т ( ${}^4J_{\text{PF}} 6.3$  Гц). Найдено, %: С, 34.76; Н, 4.13; F, 40.04; P, 8.01.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_8\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С, 34.93; Н, 4.00; F, 40.19; P, 8.19.

**Общая методика синтеза 1,3,2-диоксафосфоринанов 22г,д.** К раствору 16.7 г (0.05 моль) октафторпентилдихлорфосфита **1в** в 150 мл диэтилового эфира добавляли по каплям при перемешивании раствор 0.05 моль 1,3-пропандиола **23** (для **22г**) или 2,2-диметил-1,3-пропандиола **24** (для **22д**) и 7.9 г (0.1 моль) пиридина в 15 мл диэтилового эфира в течение 2 ч при температуре  $-10 \div -5^\circ$ , при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида пиридина. Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 3 ч, оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

Для укрупненного синтеза **22д** использовали 33.4 г (0.1 моль) октафторпентилдихлорфосфита **1в**, 10.42 г (0.1 моль) 2,2-диметил-1,3-пропандиола **24**, 15.8 г (0.2 моль) пиридина и 190 мл диэтилового эфира.

**2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфоринан (22г).** Выход 7.6 г (45%), прозрачная жидкость, т. кип.  $73-74^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.5228,

$n_D^{20}$  1.3804. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2975 с, 2940 ср, 2902 с, 2846 сл, 1674 сл, 1638 сл, 1541 сл, 1480 сл, 1466 сл, 1431 сл, 1402 сл, 1373 сл, 1361 сл, 1331 сл, 1302 сл, 1290 ср, 1280 ср, 1264 ср, 1240 с, 1172 с, 1132 с, 1095 с, 1056 с, 1016 сл, 992 ср, 958 ср, 938 с, 902 ср, 891 ср, 867 с, 809 ср, 770 с, 745 с, 729 с, 689 ср, 675 сл, 629 сл, 602 ср, 574 сл, 562 сл, 547 ср, 539 ср, 522 сл, 505 ср, 449 сл, 411 ср, 395 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.61 д. т. т. д (1H<sub>e</sub>, CH<sub>2</sub>-5,  $^2J_{\text{HH}}$  14.4,  $^3J_{\text{HeHa}}$  4.5,  $^3J_{\text{HeHe}}$  2.0,  $^4J_{\text{HP}}$  2.0 Гц), 2.47 д. т. т (1H<sub>a</sub>, CH<sub>2</sub>-5,  $^2J_{\text{HH}}$  14.4,  $^3J_{\text{HaHa(4,6)}}$  12.8,  $^3J_{\text{HaHe(4,6)}}$  4.5 Гц), 3.85 д. д. д. д (2H<sub>e</sub>, 2CH<sub>2</sub>-4(6),  $^2J_{\text{HH}}$  12.8,  $^3J_{\text{HP}}$  10.0,  $^3J_{\text{HeHa(5)}}$  4.5,  $^3J_{\text{HeHe}}$  2.0 Гц), 4.27 т. д (2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HF}}$  13.8,  $^3J_{\text{HP}}$  7.4 Гц), 4.48 уш. т (2H<sub>a</sub>, 2CH<sub>2</sub>-4(6),  $^2J_{\text{HH}}$  12.8,  $^3J_{\text{HaHa(5)}}$  12.8 Гц), 6.07 т. т (1H, CHF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HF}}$  52.1,  $^3J_{\text{HF}}$  5.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.2 д (C<sup>5</sup>,  $^3J_{\text{CP}}$  5.5 Гц), 59.9 д (C<sup>4,6</sup>,  $^2J_{\text{CP}}$  1.8 Гц), 60.1 т. д (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{CF}}$  26.7,  $^2J_{\text{CP}}$  21.3 Гц), 107.7 т. т (HCF<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{CF}}$  254.4,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.1 т. т (HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{CF}}$  264.6,  $^2J_{\text{CF}}$  30.8 Гц), 111.0 т. т (HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{CF}}$  264.5,  $^2J_{\text{CF}}$  31.6 Гц), 115.2 т. т. д (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{CF}}$  256.7,  $^2J_{\text{CF}}$  30.4,  $^3J_{\text{CP}}$  6.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -137.4 д. м (CHF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{FH}}$  52.1 Гц), -130.3 м (CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>), -125.3 м (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>), -120.5 м (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  132.2 м. д. Найдено, %: С, 28.30; Н, 2.50; F, 45.50; P, 9.39. С<sub>8</sub>Н<sub>9</sub>F<sub>8</sub>О<sub>3</sub>P. Вычислено, %: С, 28.59; Н, 2.70; F, 45.22; P, 9.22.

**5,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфоринан (22д).** Выход 9.7 г (53%), прозрачная жидкость, т. кип. 82°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.4467,  $n_D^{20}$  1.3839. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2965 с, 2939 с, 2912 ср, 2889 с, 1722 сл, 1674 сл, 1632 сл, 1475 с, 1464 с, 1399 с, 1372 ср, 1331 ср, 1309 с, 1303 с, 1290 с, 1246 с, 1224 с, 1173 с, 1133 с, 1098 с, 1052 с, 1009 с, 964 с, 944 с, 910 с, 902 с, 867 сл, 809 с, 793 с, 784 с, 754 с, 704 с, 689 с, 674 ср, 624 с, 608 ср, 573 ср, 563 ср, 546 ср, 538 ср, 522 сл, 506 сл, 461 ср, 415 ср, 383 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.75 с (3H, Me), 1.25 с (3H, Me), 3.37 т (2H<sub>e</sub>, 2CH<sub>2</sub>-4(6),  $^2J_{\text{HH}}$  10.8,  $^3J_{\text{HP}}$  10.8 Гц), 4.13 уш. д (2H<sub>a</sub>, 2CH<sub>2</sub>-4(6),  $^2J_{\text{HH}}$  10.8 Гц), 4.24 т. д (2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HF}}$  13.9,  $^3J_{\text{HP}}$  7.3 Гц), 6.06 т. т (1H, CHF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HF}}$  52.1,  $^3J_{\text{HF}}$  5.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 22.2 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>), 32.6 д (C<sup>5</sup>,  $^3J_{\text{CP}}$  4.4 Гц), 60.0 т. д (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{CF}}$  26.4,  $^2J_{\text{CP}}$  21.6 Гц), 69.3 (C<sup>4,6</sup>), 107.7 т. т (HCF<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{CF}}$  254.3,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 110.1 т. т (HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{CF}}$  265.2,  $^2J_{\text{CF}}$  31.0 Гц), 111.0

т. т ( $\underline{\text{CF}}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  265.6,  $^2J_{\text{CF}}$  30.4 Гц), 115.1 т. т. д ( $\underline{\text{CF}}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  256.4,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^3J_{\text{CF}}$  6.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -137.4 д. м ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.1 Гц), -130.4 м ( $\underline{\text{CF}}_2\text{CHF}_2$ ), -125.4 м ( $\underline{\text{CF}}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -120.6 м ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 123.6 т ( $^4J_{\text{PF}}$  5.7 Гц). Найдено, %: С, 33.21; Н, 3.72; F, 42.02; P, 8.62.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_8\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С, 32.98; Н, 3.60; F, 41.74; P, 8.51.

### 3.4. Синтез амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями

**Общая методика синтеза бис(2,2,2-трифторэтил)-диорганиламидофосфитов 26а,б.** К раствору 0.2 моль (20.01 г) 2,2,2-трифтор-1-этанола **8** и 0.2 моль (20.24 г) триэтиламина в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляли по каплям при перемешивании раствор 0.1 моль диорганиламидодихлорфосфита **25а,б** в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение 1 ч при температуре  $-25 \div -20^\circ\text{C}$  (сухой лед/ацетон). При этом наблюдалось образование осадка белого цвета (гидрохлорид триэтиламина). Охлаждение затем убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 1 ч, добавляли 100 мл гексана и оставляли на ночь, после чего анализировали методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ . В спектрах фиксируется исчезновение сигналов исходных дихлорфосфитов **25** (при 163.1 м. д. для **25а** и при 150.4 м. д. для **25б**) и появление сигналов конечных продуктов **26а,б**. Гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали и промывали гексаном (5x30 мл). Промывные гексановые растворы и растворитель из фильтрата объединяли, растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

**Бис(2,2,2-трифторэтил)диаллиламидофосфит (26а).** Выход 19.6 г (60%), прозрачная жидкость, т. кип.  $53^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.3918,  $n_D^{20}$  1.2514. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3085 ср, 2995 с, 2936 с, 2918 ср, 2865 ср, 1643 ср, 1455 ср, 1444 ср, 1419 с, 1360 ср, 1300 с, 1282 с, 1168 с, 1100 ср, 1074 с, 994 ср, 965 с, 927 с, 890 ср, 848 с, 795 ср, 772 с, 730 ср, 652 ср, 588 ср, 553 ср, 536 ср, 509 сл, 435 ср, 422 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.63 д. д. т (4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  9.4,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2,  $^4J_{\text{HH}}$  1.0 Гц), 3.98

и 4.07 д. д. к (4Н, ОСН<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>НН</sub> 12.4, <sup>3</sup>J<sub>НР</sub> 6.6, <sup>3</sup>J<sub>НF</sub> 8.8 Гц), 5.15 д. д. т (2Н, СН<sub>2</sub>=, Н<sub>транс</sub>, <sup>3</sup>J<sub>НН</sub> 16.8, <sup>2</sup>J<sub>НН</sub> 1.5, <sup>4</sup>J<sub>НН</sub> 1.0 Гц), 5.17 д. м (2Н, СН<sub>2</sub>=, Н<sub>цис</sub>, <sup>3</sup>J<sub>НН</sub> 10.6 Гц), 5.67 д. д. т (2Н, СН=, <sup>3</sup>J<sub>НН</sub> 16.8, <sup>3</sup>J<sub>НН</sub> 10.6, <sup>3</sup>J<sub>НН</sub> 6.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ<sub>С</sub>, м. д.: 46.2 д (СН<sub>2</sub>Н, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 20.1 Гц), 61.5 к. д (СН<sub>2</sub>О, <sup>2</sup>J<sub>СF</sub> 36.1, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 16.1 Гц), 117.7 (СН<sub>2</sub>=), 123.9 к. д (СF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>СF</sub> 278.1, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 8.7 Гц), 135.3 д (СН=, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 2.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ<sub>F</sub>, м. д.: -75.5 т. д (СF<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FН</sub> 8.8, <sup>4</sup>J<sub>FР</sub> 6.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> 151.3 м. д. Найдено, %: С 37.08; Н 4.61; F 35.23; N 4.53; P 9.50. С<sub>10</sub>Н<sub>14</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>P. Вычислено, %: С 36.93; Н 4.34; F 35.05; N 4.31; P 9.52.

**Бис(2,2,2-трифторэтил)-N,N-дифениламидофосфит (26б).** Выход 22.2 г (56%), прозрачная жидкость, т. кип. 103-104°C (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3402 ср, 3087 сл, 3039 ср, 2938 ср, 2888 сл, 1594 с, 1510 ср, 1490 с, 1451 ср, 1416 ср, 1301 с, 1281 с, 1258 ср, 1168 с, 1096 с, 1067 с, 1030 ср, 1007 сл, 964 с, 915 сл, 889 ср, 847 ср, 797 ср, 751 с, 693 с, 655 ср, 611 сл, 555 ср, 532 ср, 487 сл. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д.: 4.10 и 4.14 д. д. к (4Н, ОСН<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>НН</sub> 12.4, <sup>3</sup>J<sub>НР</sub> 6.0, <sup>3</sup>J<sub>НF</sub> 8.4 Гц), 7.24 м (4Н, *o*-Ph), 7.36 м (4Н, *m*-Ph), 7.33 м (2Н, *n*-Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ<sub>С</sub>, м. д.: 61.9 к. д (СН<sub>2</sub>О, <sup>2</sup>J<sub>СF</sub> 36.3, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 16.8 Гц), 123.4 к. д (СF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>СF</sub> 278.4, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 8.0 Гц), 125.2 (С<sup>n</sup>), 125.9 д (С<sup>o</sup>, <sup>3</sup>J<sub>СР</sub> 6.9 Гц), 129.3 (С<sup>m</sup>), 143.6 д (С<sup>unco</sup>, <sup>2</sup>J<sub>СР</sub> 10.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ<sub>F</sub>, м. д.: -75.0 т. д (СF<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>FН</sub> 8.4, <sup>4</sup>J<sub>FР</sub> 6.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> 141.8 м. д. Найдено, %: С 48.54; Н 3.38; F 28.55; N 3.37; P 7.68. С<sub>16</sub>Н<sub>14</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>P. Вычислено, %: С 48.38; Н 3.55; F 28.69; N 3.53; P 7.80.

**Синтез бис(2,2,2-трифторэтил)диметиламидофосфита 27.** К раствору бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфита (0.08 моль, 21.16 г) в 120 мл СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub>, охлажденному до -25 ÷ -20°C (сухой лед/ацетон), добавляли свежеприготовленный раствор диметиламина (0.44 моль, 19.84 г) в 60 мл СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub> в течение 1 ч при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали затем еще 1 ч при -20°C и 1 ч при комнатной температуре, оставляли на ночь. Гидрохлорид диметиламина отфильтровывали и промывали 30 мл СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub>. Промывные растворы и растворитель из фильтрата объединяли, СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub> удаляли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме, получили 9.18 г (выход

42%) **бис(2,2,2-трифторэтил)диметиламидофосфита 27**, прозрачная жидкость, т. кип. 24-25°C (1 мм рт. ст.), лит. данные 25°C (1 мм рт. ст.) [114]),  $n_D^{20}$  1.3820 ( $n_D^{20}$  1.3823 [114]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.67 д (6H, Me,  $^3J_{\text{HF}}$  9.2 Гц), 3.99 кв (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HP}}$  8.4 Гц), 4.00 кв (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HP}}$  8.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 51.0. Найдено, %: C 26.17; H 3.44; F 41.91; P 11.12.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}$ . Вычислено, %: C 26.39; H 3.69; F 41.74; P 11.34.

**Общая методика синтеза бис(диорганиламидо)-полифторалкилфосфитов 31а-д.** Раствор 0.25 моль вторичного амина **28-30** и 0.25 моль (25.30 г) триэтиламина в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  охлаждали до  $-40 \div -35^\circ\text{C}$  (в случае диэтиламина), до  $-25 \div -20^\circ\text{C}$  (при использовании диметиламина) и до  $-10 \div -5^\circ\text{C}$  (когда в реакцию вводили диаллиламин). К полученным растворам при указанной температуре добавляли по каплям растворы 0.125 моль полифторалкилдихлорфосфитов **1а-в** в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение 20 мин (при использовании трифторэтилдихлорфосфита **1а** или октафторпентилдихлорфосфита **1в**) и в течении 1 ч (для тетрафторпропилфосфита **1б**). Наблюдалось образование осадка гидрохлорида триэтиламина. Реакционную смесь затем доводили до комнатной температуры в течение 1 ч при перемешивании, добавляли 100 мл гексана и оставляли на ночь, после чего анализировали методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ . В спектрах фиксируется исчезновение сигналов исходных дихлорфосфитов **1а-в** в области 180-182 м. д. и появление сигналов конечных продуктов **31а-д** при 137-142 м. д. Осадок отфильтровывали и промывали гексаном (5x30 мл). Промывные гексановые растворы объединяли с растворителем из фильтрата. Растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

**Бис(диэтиламино)-2,2,2-трифторэтилфосфит (31а).** Выход 19.2 г (56%), бесцветная жидкость, т. кип. 78-80°C (1 мм рт. ст.). Соединение **31а** кристаллизуется при перегонке, бесцветные кристаллы, т. пл. 56-69°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2971 с, 2934 с, 2871 с, 2726 сл, 1463 с, 1415 ср, 1377 с, 1345 сл, 1281 с, 1190 ср, 1189 ср, 1162 с, 1100 с, 1074 с, 1024 с, 1011 с, 965 с, 923 ср, 845 ср, 789 ср, 768

сл, 672 ср, 649 сл, 560 сл, 533 сл, 526 сл, 496 сл, 479 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.02 т (12H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 2.93 и 3.05 д. д. к (8H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  16.6,  $^3J_{\text{HP}}$  9.7,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 3.86 д. к (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  7.7,  $^3J_{\text{HF}}$  8.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.6 д (Me,  $^3J_{\text{CP}}$  2.3 Гц), 38.9 д ( $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  19.5 Гц), 61.9 к. д ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  35.2,  $^2J_{\text{CP}}$  21.0 Гц), 124.3 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  278.4,  $^3J_{\text{CP}}$  10.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -75.2 т. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{FH}}$  8.8,  $^4J_{\text{FP}}$  6.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  140.7 м. д. Найдено, %: С 43.54; Н 8.18; F 20.55; N 10.07; P 11.38.  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: С 43.79; Н 8.09; F 20.78; N 10.21; P 11.29.

**Бис(диаллиламида)-2,2,2-трифторэтилфосфит (31б).** Выход 26.9 г (67%), бесцветная жидкость, т. кип. 82-83°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.0981,  $n_D^{20}$  1.4520. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3080 ср, 3009 сл, 2981 ср, 2903 ср, 2848 ср, 1640 ср, 1439 ср, 1417 с, 1349 ср, 1280 с, 1162 с, 1095 с, 1049 ср, 993 с, 921 с, 846 ср, 759 с, 648 сл, 585 сл, 555 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.46 д. д. д (4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.2,  $^3J_{\text{HP}}$  8.9,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1 Гц), 3.61 д. д. д (4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.2,  $^3J_{\text{HP}}$  8.4,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1 Гц), 3.92 д. к (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  8.2,  $^3J_{\text{HF}}$  8.7 Гц), 5.10 д (4H,  $\text{CH}_2=$ ,  $\text{H}_{\text{транс}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  17.9 Гц), 5.10 д (4H,  $\text{CH}_2=$ ,  $\text{H}_{\text{цис}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.7 Гц), 5.67 д. д. т (4H,  $\text{CH}=$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  17.9,  $^3J_{\text{HH}}$  9.7,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 47.7 д ( $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  18.4 Гц), 62.4 к. д ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  35.6 Гц,  $^2J_{\text{CP}}$  20.8 Гц), 117.0 ( $\text{CH}_2=$ ), 124.1 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  278.0,  $^3J_{\text{CP}}$  10.8 Гц), 136.0 д ( $\text{CH}=$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  2.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -75.1. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  139.7 м. д. Найдено, %: С 52.02; Н 6.78; F 17.48; N 8.54; P 9.98.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: С 52.17; Н 6.88; F 17.68; N 8.69; P 9.61.

**Бис(диметиламида)-2,2,3,3-тетрафторпропилфосфит (31в).** Выход 16.3 г (52%), бесцветная жидкость, т. кип. 30-31°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.1619,  $n_D^{20}$  1.4067. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2994 ср, 2972 ср, 2923 с, 2884 с, 2839 с, 2795 с, 1484 ср, 1462 с, 1454 с, 1409 сл, 1352 сл, 1277 с, 1229 с, 1201 с, 1134 ср, 1121 с, 1082 с, 976 с, 955 с, 832 с, 771 с, 685 с, 659 ср, 584 сл, 548 с, 532 сл, 506 сл, 456 сл, 409 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.52 и 2.55 с (12H, Me), 3.87 т. д. т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.6,  $^3J_{\text{HP}}$  6.9,  $^4J_{\text{HF}}$  1.6 Гц), 5.90 т. т (1H,  $\text{NCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.3,  $^3J_{\text{HF}}$  5.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 36.2 и 36.4 (Me), 61.4 т. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  29.5,  $^2J_{\text{CP}}$  17.6 Гц), 109.2 т. т ( $\text{NCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.3,  $^2J_{\text{CF}}$

34.80 Гц), 115.2 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.9,  $^2J_{\text{CF}}$  26.4,  $^3J_{\text{CF}}$  8.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -149.3 д ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.3 Гц), -126.3 ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  142.0 м. д. Найдено, %: С 33.59; Н 6.13; F 30.58; N 11.09; P 12.33.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{F}_4\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: С 33.61; Н 6.04; F 30.38; N 11.20; P 12.38.

**Бис(диаллиламидо)-2,2,3,3-тетрафторпропилфосфит (31г).** Выход 30.1 г (68%), вязкая жидкость светло-желтого цвета, т. кип. 98-99°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.1390,  $n_D^{20}$  1.4527. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3082 ср, 3009 ср, 2982 ср, 2917 ср, 2858 ср, 2793 сл, 2732 сл, 2670 сл, 2423 сл, 1679 сл, 1642 ср, 1442 ср, 1419 с, 1359 ср, 1280 с, 1259 с, 1231 с, 1207 с, 1109 с, 993 с, 1049 ср, 993 с, 927 с, 833 ср, 762 ср, 670 сл, 548 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.47 д. д. д (4Н,  $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.2,  $^3J_{\text{HP}}$  9.0,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1 Гц), 3.60 д. д. д (4Н,  $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.2,  $^3J_{\text{HP}}$  8.7,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4 Гц), 3.92 т. д (2Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.5,  $^3J_{\text{HP}}$  6.1 Гц), 5.12 уш. д (4Н,  $\text{CH}_2=$ ,  $\text{H}_{\text{транс}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  17.9 Гц), 5.13 уш. д (4Н,  $\text{CH}_2=$ ,  $\text{H}_{\text{цис}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.4 Гц), 5.68 м (4Н,  $\text{CH}=\text{}$ ), 5.92 т. т (1Н,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.3,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 47.8 д ( $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  18.8 Гц), 61.9 т. д ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  30.3,  $^2J_{\text{CP}}$  19.9 Гц), 109.2 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  249.6,  $^2J_{\text{CF}}$  34.3 Гц), 115.2 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.0,  $^2J_{\text{CF}}$  26.5,  $^3J_{\text{CF}}$  10.2 Гц), 116.8 ( $\text{CH}_2=$ ), 136.0 ( $\text{CH}=\text{}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -139.9 д ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.3 Гц), -125.9 ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  137.5 м. д. Найдено, %: С 50.81; Н 6.53; F 21.40; N 7.89; P 8.71.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{N}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: С 50.85; Н 6.54; F 21.45; N 7.91; P 8.74.

**Бис(диаллиламидо)-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилфосфит (31д).** Выход 42.0 г (74%), жидкость желтого цвета, т. кип. 123-124°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.2302,  $n_D^{20}$  1.4318. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3082 ср, 3010 ср, 2983 ср, 2909 ср, 2852 ср, 1641 ср, 1441 ср, 1419 с, 1359 ср, 1289 ср, 1259 ср, 1233 ср, 1172 с, 1132 с, 1094 ср, 1046 ср, 993 с, 923 с, 905 ср, 848 сл, 808 ср, 763 ср, 672 сл, 547 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.46 и 3.59 д. д. д (8Н,  $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.3,  $^3J_{\text{HP}}$  8.3,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6 Гц), 4.02 т. д. т (2Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  14.0,  $^3J_{\text{PH}}$  6.8,  $^4J_{\text{HF}}$  1.4 Гц), 5.10 уш. д (4Н,  $\text{CH}_2=$ ,  $\text{H}_{\text{транс}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  17.7 Гц), 5.10 уш. д (4Н,  $\text{CH}_2=$ ,  $\text{H}_{\text{цис}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  9.5 Гц), 5.65 д. д. д. д (4Н,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  17.7,  $^3J_{\text{HH}}$  9.5,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6 Гц), 6.03 т. т (1Н,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 47.7 д ( $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  19.0 Гц), 61.6 т. д ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  25.9,  $^2J_{\text{CP}}$  21.6 Гц),

107.7 т. т (HCF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 253.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 31.0 Гц), 109.9 м (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 111.0 т. кв (HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 264.2, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.6 Гц), 115.6 т. т. д (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 256.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.2, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 9.5 Гц), 116.9 (CH<sub>2</sub>=), 136.0 д (CH=, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 2.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ<sub>F</sub>, м. д.: -137.2 д. м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 51.9 Гц), -130.3 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -125.2 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -120.0 м (2F, CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> 139.8 м. д. Найдено, %: С 44.83; Н 5.09; F 33.18; N 6.04; P 6.76. C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OP. Вычислено, %: С 44.94; Н 5.10; F 33.45; N 6.17; P 6.82.

### 3.5. Синтез полифторалкилфосфатов со смешанными радикалами

#### 3.5.1. Синтез исходных полифторалкилдихлорфосфатов

**Общая методика синтеза полифторалкилдихлорфосфатов 32.** Смесь 55.2 г (0.36 моль) POCl<sub>3</sub>, 0.12 моль полифторалканола **8**, **9** (**8** для **32a**, **9** для **32б**) и 0.042 г (1 ммоль) LiCl перемешивали при нагревании (50-75°C для **32a**, 50-110°C для **32б**) в течение 5-6 ч до прекращения выделения хлористого водорода. Температуру реакции медленно поднимали с 50°C до максимальной в течение первых 2-3 ч. Избыток POCl<sub>3</sub> отгоняли из реакционной смеси при атмосферном давлении, остаток перегоняли в вакууме (соединение **32a** необходимо перегонять дважды).

**2,2,2-Трифторэтилдихлорфосфат (32a).** Выход 15.1 г (58%), прозрачная жидкость, т. кип. 49-50°C (6 мм рт. ст.), лит. данные 59-61°C (10 мм рт. ст.) [135]. Спектральные характеристики идентичны литературным [135].

**2,2,3,3-Тетрафторпропилдихлорфосфат (32б).** Выход 21.5 г (72%), прозрачная жидкость, т. кип. 53-54°C (1 мм рт. ст.), лит. данные 60°C (1 мм рт. ст.) [158]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 4.45 т. д (2H, OCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 11.9, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.6 Гц), 5.87 т. т (H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53.1, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 3.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> 9.7 м. д.

## 3.5.2. Синтез полифторалкилфосфатов с пропаргильными заместителями

**Общая методика синтеза бис(2-пропинил)алкилфосфатов 33а-г.** К раствору дихлорфосфата **32** (0.04 моль) в 80 мл толуола добавляли по каплям (в течение 1 ч, комнатная температура) при перемешивании раствор пропаргильного спирта (0.08 моль, 4.49 г) и пиридина (0.09 моль, 7.12 г) в 15 мл толуола, при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида пиридина. Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч при комнатной температуре и затем еще 1 ч при 60-62°C и оставляли на ночь. Органический слой декантировали и фильтровали, толуол из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 30 мл дихлорметана. Осадок (гидрохлорид пиридина), оставшийся после декантации органического слоя, растворяли в 30 мл воды, водный раствор экстрагировали дихлорметаном (5x20 мл). Растворы дихлорметана объединяли, промывали последовательно насыщенным водным раствором NaHCO<sub>3</sub> (5x20 мл) и водой (5x20 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дихлорметан отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Для синтеза фосфата **33в** использовали 0.04 моль (6.52 г) этилдихлорфосфата, для синтеза **33г** 0.04 моль (7.08 г) пропилдихлорфосфата.

**Бис(2-пропинил)(2,2,2-трифторэтил)фосфат (33а).** Выход 4.2 г (41%), прозрачная жидкость, т. кип. 62-64°C (0.4 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.3470,  $n_D^{20}$  1.4098. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3303 с, 3246 с, 3008 ср, 2973 ср, 2955 ср, 2889 ср, 2829 сл, 2744 сл, 2596 сл, 2440 сл, 2413 сл, 2256 сл, 2132 с, 1992 сл, 1915 сл, 1807 сл, 1624 сл, 1455 ср, 1423 ср, 1376 ср, 1276 с, 1178 с, 1109 ср, 1033 с, 994 ср, 886 ср, 777 ср, 689 ср, 658 ср, 505 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.65 т (2H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.3 Гц), 4.41 кв (2H, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.0, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 8.0 Гц), 4.74 д. д (4H, ≡CCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 10.7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 2.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 56.0 д (≡CCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 4.9 Гц), 63.8 к. д (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 38.2, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 4.4 Гц), 76.6 д (-C≡, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 7.1 Гц), 76.9 (CH≡), 122.4 к. д (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 277.6, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 10.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F,  $\delta_F$ , м. д.: -75.0 т (CF<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 8.0 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P:  $\delta_P$  -0.9 м. д. Найдено, %: С 37.32; Н 3.24; F 22.24; Р 11.78. С<sub>8</sub>Н<sub>8</sub>F<sub>3</sub>О<sub>4</sub>Р. Вычислено, %: С 37.52; Н 3.15; F 22.25; Р 12.09.

**Бис(2-пропинил)(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфат (33б).** Выход 4.1 г (36%), прозрачная жидкость, т. кип. 85-87°C (0.4 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.3802,  $n_D^{20}$  1.4128. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3305 с, 3246 ср, 3005 сл, 2964 сл, 2889 сл, 2853 сл, 2440 сл, 2132 сл, 1984 сл, 1913 сл, 1806 сл, 1657 сл, 1455 сл, 1414 сл, 1376 сл, 1286 с, 1237 ср, 1213 ср, 1189 ср, 1109 ср, 1034 с, 994 ср, 949 ср, 886 ср, 833 ср, 778 ср, 733 ср, 677 ср, 647 ср, 549 ср, 510 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.65 т (2H,  $\text{CH}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4 Гц), 4.43 т. д. т (2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.1,  $^3J_{\text{HP}}$  7.0,  $^4J_{\text{HF}}$  1.3 Гц), 4.74 д. д (4H,  $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  10.9,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4 Гц), 5.96 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1,  $^3J_{\text{HF}}$  4.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 56.0 д ( $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  4.7 Гц), 63.4 т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  30.2,  $^2J_{\text{CP}}$  4.7 Гц), 76.4 д ( $-\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  6.9 Гц), 77.0 ( $\text{CH}\equiv$ ), 109.0 т. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.4,  $^2J_{\text{CF}}$  34.9 Гц), 113.7 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  251.3,  $^2J_{\text{CF}}$  27.3,  $^3J_{\text{CP}}$  9.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -138.4 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1 Гц), -125.2 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  -0.8 м. д. Найдено, %: С 37.35; Н 3.19; F 26.30; P 10.60.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_4\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 37.52; Н 3.15; F 26.37; P 10.75.

**Бис(2-пропинил)этилфосфат (33в).** Выход 3.1 г (38%), прозрачная жидкость, т. кип. 85-87°C (0.4 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.1560,  $n_D^{20}$  1.4500 ( $n_D^{20}$  1.4488 [241]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3295 с, 3229 с, 2987 с, 2945 ср, 2913 ср, 2883 ср, 2826 сл, 2779 сл, 2747 сл, 2636 сл, 2529 сл, 2438 сл, 2127 с, 2080 сл, 2024 сл, 1899 сл, 1783 сл, 1637 сл, 1479 ср, 1451 ср, 1395 ср, 1374 ср, 1277 с, 1166 ср, 1031 с, 995 с, 857 с, 851 с, 754 ср, 688 ср, 649 ср, 560 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.32 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 2.56 т (2H,  $\text{CH}\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4 Гц), 4.15 кв (2H,  $\text{MeCH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1,  $^3J_{\text{HP}}$  7.1 Гц), 4.64 д. д (4H,  $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  10.2,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 15.5 д (Me,  $^3J_{\text{CP}}$  6.9 Гц), 54.7 д ( $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  4.3 Гц), 64.2 д ( $\text{MeCH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  6.0 Гц), 75.7 ( $\text{CH}\equiv$ ), 76.9 д ( $-\text{C}\equiv$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  -0.3 м. д. Найдено, %: С 47.82; Н 5.47; P 15.13.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 47.53; Н 5.48; P 15.32.

**Бис(2-пропинил)пропилфосфат (33г).** Выход 3.6 г (42%), прозрачная жидкость, т. кип. 87-89°C (0.4 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.1206,  $n_D^{20}$  1.4511 ( $n_D^{20}$  1.4512 [241]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3295 с, 3228 с, 2972 с, 2942 ср, 2901 ср, 2882 ср, 2743 сл, 2689 сл, 2438 сл, 2128 с, 1922 сл, 1817 сл, 1623 сл, 1455 ср, 1394 ср, 1375 ср, 1351

ср, 1277 с, 1153 ср, 1029 с, 994 с, 944 с, 910 ср, 873 ср, 782 ср, 688 ср, 648 ср, 558 ср, 383 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.95 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 1.71 секстет (2H, MeCH $_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 2.56 т (2H, CH $\equiv$ ,  $^4J_{\text{HH}}$  2.3 Гц), 4.05 д. к (2H, EtCH $_2$ O,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $^3J_{\text{HP}}$  6.9 Гц), 4.67 д. д (4H,  $\equiv$ CCCH $_2$ O,  $^3J_{\text{HP}}$  10.1,  $^4J_{\text{HH}}$  2.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 10.0 (Me), 23.6 д (MeCH $_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.2 Гц), 55.2 д ( $\equiv$ CCCH $_2$ O,  $^2J_{\text{CP}}$  4.9 Гц), 70.1 д (EtCH $_2$ O,  $^2J_{\text{CP}}$  6.1 Гц), 76.1 (CH $\equiv$ ), 77.5 д (-C $\equiv$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  -0.2 м. д. Найдено, %: C 50.05; H 6.12; P 14.05. C $_9$ H $_{13}$ O $_4$ P. Вычислено, %: C 50.01; H 6.06; P 14.33.

### 3.5.3. Реакция азид-алкинового циклоприсоединения: синтез

#### бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)алкилфосфатов

**Общая методика синтеза бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)алкилфосфатов 34.** К раствору бис(2-пропинил)алкилфосфата **33** (0.85 ммоль) в 2 мл ацетонитрила последовательно добавляли бензилхлорид (1.7 ммоль, 0.215 г), азид натрия (1.7 ммоль, 0.11 г), CuSO $_4$ ·5H $_2$ O (0.05 ммоль, 0.01 г), аскорбат натрия (0.18 ммоль) и триэтиламин (1.7 ммоль, 0.172 г). Аскорбат натрия использовали в виде свежеприготовленного водного раствора, который получали из аскорбиновой кислоты (0.18 ммоль, 0.32 г), NaOH (0.18 ммоль, 0.07 г) и 0.2 мл H $_2$ O. Реакционную смесь перемешивали в атмосфере азота при комнатной температуре в течение 4 ч (для **33а,б**) или 7 ч (для **33г**), фильтровали, растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме и анализировали. Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) полученный продукт представляет собой смесь соединений, в которой присутствуют ожидаемые бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)алкилфосфаты **34**, а также гидрохлорид триэтиламмония и хлорид триэтилбензиламмония (идентифицированы методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{15}\text{N}$  с использованием заведомых образцов). Спектральные характеристики соединений **34а, б, г** приведены ниже.

**Бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)(2,2,2-трифторэтил)фосфат (34а).**

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 4.05 д. к (2H,  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  6.3,  $^3J_{\text{HF}}$  8.9 Гц), 4.91 д (4H, триазол- $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.1 Гц), 5.38 с (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.14-7.27 м (10H, Ph), 7.55 с (2H,  $\text{H}_{\text{триазол}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 53.9 ( $\text{PhCH}_2$ ), 59.1 д (триазол- $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  5.4 Гц), 62.5 к. д ( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  35.5,  $^2J_{\text{CP}}$  4.3 Гц), 123.9 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  278.0,  $^3J_{\text{CP}}$  10.9 Гц), 123.0 ( $\text{C}^5_{\text{триазол}}$ ), 128.0 ( $\text{C}^o$ ), 128.5 ( $\text{C}^n$ ), 128.9 ( $\text{C}^m$ ), 134.6 ( $\text{C}^{\text{unco}}$ ), 146.0 д ( $\text{C}^4_{\text{триазол}}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -132.0 ( $\text{N}^1$ ), -32.0 ( $\text{N}^3$ ), -20.0 ( $\text{N}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -74.9 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  -1.0 м. д. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 522 (0.2)  $[\text{M}]^+$ .

**Бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфат**

**(34б).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 4.07 т. д (2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.7,  $^3J_{\text{HF}}$  5.7 Гц), 4.94 д (триазол- $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  7.0 Гц), 5.41 с (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.94 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.8 Гц), 7.17-7.45 м (10H, Ph), 7.57 с (2H,  $\text{H}_{\text{триазол}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 53.0 ( $\text{PhCH}_2$ ), 59.1 д (триазол- $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  5.0 Гц), 62.4 м ( $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 110.3 т. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  247.5,  $^2J_{\text{CF}}$  32.3 Гц), 116.4 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  248.9,  $^2J_{\text{CF}}$  25.4,  $^3J_{\text{CP}}$  9.3 Гц), 124.9 ( $\text{C}^5_{\text{триазол}}$ ), 128.9 ( $\text{C}^o$ ), 129.7 ( $\text{C}^m$ ), 131.1 ( $\text{C}^n$ ), 137.1 ( $\text{C}^{\text{unco}}$ ), 146.2 д ( $\text{C}^4_{\text{триазол}}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  8.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -130.1 ( $\text{N}^1$ ), -28.3 ( $\text{N}^3$ ), -18.5 ( $\text{N}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta_{\text{F}}$ , м. д.: -139.7 д. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.2,  $^3J_{\text{FF}}$  6.6 Гц), -126.0 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  -0.9 м. д.

**Бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)пропилфосфат (34г).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.81 т (3H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 1.51 секстет (2H,  $\text{MeCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 3.72 д. т (2H,  $\text{EtCH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4,  $^3J_{\text{HF}}$  7.0 Гц), 4.97 д (триазол- $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  6.9 Гц), 5.43 с (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.20-7.48 м (10H, Ph), 7.62 с (2H,  $\text{H}_{\text{триазол}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 11.3 (Me), 24.5 д ( $\text{MeCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 53.7 ( $\text{PhCH}_2$ ), 59.0 д (триазол- $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  4.8 Гц), 66.9 д ( $\text{EtCH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  5.8 Гц), 124.9 ( $\text{C}^5_{\text{триазол}}$ ), 128.9 ( $\text{C}^o$ ), 129.7 ( $\text{C}^m$ ), 133.6 ( $\text{C}^n$ ), 137.1 ( $\text{C}^{\text{unco}}$ ), 146.2 д ( $\text{C}^4_{\text{триазол}}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  8.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м. д.: -130.1 ( $\text{N}^1$ ), -27.8 ( $\text{N}^3$ ), -18.6 ( $\text{N}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  0.2 м. д.

### 3.5.4. Синтез исходных бис(полифторалкил)хлорфосфатов

**Общая методика синтеза бис(полифторалкил)хлорфосфатов 35.** Смесь 0.12 моль полифторалкилдихлорфосфата **32**, 0.12 моль полифторалканола (**8** для **35a** или **9** для **35б**), и 0.042 г (1 ммоль) LiCl перемешивали при нагревании (50-95°C для **35a**, 80-110°C для **35б**) в течение 5-6 ч до прекращения выделения хлористого водорода. Температуру реакции медленно поднимали с 50°C до максимальной в течение первых 2-3 ч. Реакционную смесь перегоняли в вакууме (соединение **35a** необходимо перегонять дважды).

**Бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфат (35a).** Выход 16.1 г (48%), прозрачная жидкость, т. кип. 52-54°C (5 мм рт. ст.), лит. данные 61-62°C (10 мм рт. ст.) [135]. Спектральные характеристики идентичны литературным [135].

**Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)хлорфосфат (35б).** Выход 22.7 г (55%), прозрачная жидкость, т. кип. 99-100°C (1 мм рт. ст.), лит. данные 101°C (1 мм рт. ст.) [158]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4.53 т. д (4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HF}}$  11.9,  $^3J_{\text{HF}}$  8.3 Гц), 5.89 т. т (2H, CHF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HF}}$  53.0,  $^3J_{\text{HF}}$  3.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  6.2 м. д.

### 3.5.5. Синтез цианоэтилированных полифторалкилфосфатов

**Общая методика синтеза бис(алкил)(2-цианоэтил)фосфатов 37.** К раствору 30 ммоль бис(алкил)хлорфосфата **35** в 90 мл диэтилового эфира добавляли по каплям при перемешивании раствор 2.13 г (30 ммоль) 3-гидроксипропанонитрила **36** и 2.37 г (30 ммоль) пиридина в 15 мл диэтилового эфира в течение 1 ч при комнатной температуре, при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида пиридина. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре или небольшом нагревании (32-34°C) в течение 8-15 ч (Таблица 2.3), оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

Для укрупненного синтеза **37a** использовали 25.24 г (90 ммоль) бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфата **35a**, 6.40 г (90 ммоль) 3-гидроксипропанонитрила, 7.12 г (90 ммоль) пиридина и 200 мл диэтилового эфира.

**Бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфат (37a)**. Выход 7.2 г (76%), выход укрупненного синтеза 21.5 г (80%), прозрачная жидкость, т. кип. 129°C (1 мм рт. ст.), т. кип. укрупненного синтеза 129-130°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.5191,  $n_D^{20}$  1.3672. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3184 сл, 3093 сл, 3066 сл, 2962 ср, 2888 сл, 2793 сл, 2735 сл, 2618 сл, 2571 сл, 2442 сл, 2409 сл, 2383 сл, 2240 сл, 2116 ср, 2005 сл, 1941 ср, 1867 сл, 1783 сл, 1724 сл, 1592 с, 1491 с, 1454 ср, 1411 ср, 1284 с, 1196 с, 1063 с, 1025 ср, 1002 сл, 961 с, 861 с, 816 ср, 770 с, 722 ср, 690 с, 656 ср, 614 ср, 592 ср, 548 ср, 499 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.78 т. д (2H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0,  $^4J_{\text{HP}}$  0.7 Гц), 4.32 д. т (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0,  $^3J_{\text{HP}}$  8.0 Гц), 4.41 д. д. д и 4.43 д. д. д (4H,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  12.8,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2,  $^3J_{\text{HP}}$  8.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 19.6 д ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.7 Гц), 63.1 д ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  5.0 Гц), 64.2 к. д ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  38.6,  $^2J_{\text{CP}}$  4.6 Гц), 115.9 (CN); 122.1 к. д ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  278.4,  $^3J_{\text{CP}}$  9.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: -75.4 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  -2.1 м. д. Найдено, %: С 26.37; Н 2.29; F 36.47; N 4.42; P 10.13. Найдено (укрупненный синтез), %: С 26.34; Н 2.27; F 36.49; N 4.39; P 10.11.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_6\text{NO}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 26.68; Н 2.56; F 36.18; N 4.45; P 9.83.

**Бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)(2-цианоэтил)фосфат (37b)**. Выход 6.6 г (58%), прозрачная жидкость, т. кип. 174-175°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.6076,  $n_D^{20}$  1.3773. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3012 ср, 2977 с, 2921 ср, 2356 сл, 2259 ср, 1959 сл, 1630 сл, 1459 ср, 1417 ср, 1293 с, 1261 ср, 1238 с, 1214 ср, 1106 с, 1011 ср, 951 с, 893 с, 835 с, 766 ср, 734 ср, 676 с, 647 ср, 617 сл, 582 ср, 549 с, 493 с, 435 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.74 т. д (2H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1,  $^4J_{\text{HP}}$  0.9 Гц), 4.27 д. т (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1,  $^3J_{\text{HP}}$  8.0 Гц), 4.41 т. д (4H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.6,  $^3J_{\text{HP}}$  7.8 Гц), 5.91 т. т (2H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.9,  $^3J_{\text{HF}}$  3.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 19.4 д ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 62.0 д ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  5.0 Гц), 63.52 т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  29.8,  $^2J_{\text{CP}}$  4.6 Гц), 109.1 т. т ( $\text{CHF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.5,  $^2J_{\text{CF}}$  36.3 Гц), 113.5 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.1,  $^2J_{\text{CF}}$  28.3,  $^3J_{\text{CP}}$  8.4 Гц), 116.1 (CN). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: -139.7 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.9 Гц), -126.5 уш. т

(CF<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 11.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> -2.2 м. д. Найдено, %: С 28.61; Н 2.32; F 40.42; N 3.67; P 8. 50. С<sub>9</sub>Н<sub>10</sub>F<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 28.51; Н 2.66; F 40.09; N 3.69; P 8.17.

**Диэтил(2-цианоэтил)фосфат (37в).** Выход 4.8 г (77%), прозрачная жидкость, т. кип. 152-153°C (1 мм рт. ст.), d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1876, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4251. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2986 с, 2936 ср, 2913 ср, 2874 ср, 2778 сл, 2748 сл, 2347 сл, 2254 с, 1848 ср, 1768 ср, 1479 ср, 1446 ср, 1395 с, 1370 ср, 1338 ср, 1275 с, 1167 с, 1034 с, 980 с, 799 с, 744 ср, 584 ср, 514 с, 471 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.28 т (6H, Me, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3 Гц), 2.71 т (2H, CH<sub>2</sub>CN, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.3 Гц), 4.08 д. к (4H, MeCH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 7.9 Гц), 4.17 д. т (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.3, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> 7.9 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 15.6 д (Me, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 6.9 Гц), 19.2 д (CH<sub>2</sub>CN, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 7.2 Гц), 61.4 д (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 5.2 Гц), 63.92 д (MeCH<sub>2</sub>O, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 6.0 Гц), 116.4 (CN). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>P</sub> -0.9 м. д. Найдено, %: С 40.62; Н 6.52; N 6.74; P 15.25. С<sub>7</sub>Н<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 40.58; Н 6.81; N 6.76; P 14.95.

**Синтез тетраэтилдифосфата 38в в системе Et<sub>3</sub>N/CCl<sub>4</sub>.** К раствору 10.43 г (60 ммоль) диэтилхлорфосфата **35в** в 90 мл CCl<sub>4</sub> добавляли по каплям при перемешивании раствор 4.26 г (60 ммоль) 3-гидроксипропанонитрила **36** и 7.27 г (72 ммоль) триэтиламина в 10 мл CCl<sub>4</sub> в течение 1.5 ч при комнатной температуре, при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при нагревании (32-34°C) в течение 11 ч. Осадок отфильтровывали и промывали CCl<sub>4</sub> (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Получали 7.29 г (65%) смеси диэтил(2-цианоэтил)фосфата **37в** и тетраэтилдифосфата **38в** в соотношении 4:1 (данные хроматомасс-спектрометрии и спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P), т. кип. 150-151°C (1 мм рт. ст.), спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) смеси **37в** и **38в** содержит сигналы в области 1.28 т. и 4.08 м. д., относящиеся к этильной группе соединений **37в** и **38в**, а также сигналы при 2.70 т. и 4.16 д. т, относящиеся к сигналам протонов CH<sub>2</sub>-групп 2-цианоэтильного фрагмента соединения **37в**. Тетраэтилдифосфат **38в**, спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>P</sub> -12.6 м. д., лит. данные (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -13.1 м. д. [289]. Масс-спектр **38в**, m/z: 290 [M]<sup>+</sup>.

В аналогичных условиях были синтезированы смеси **37а**, **38а** и **37б**, **38б**. Соединения **38а** и **38б** в этих смесях идентифицированы с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Тетра(2,2,2-трифторэтил)дифосфат **38а**:  $\delta_{\text{P}}$  -12.4 м. д. Тетра(2,2,3,3-тетрафторпропил)дифосфат **38б**:  $\delta_{\text{P}}$  -13.2 м. д.

### 3.6. Синтез полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидов

**Общая методика синтеза 1,3,2-диоксафосфоланоксидов 41-47.** К раствору 0.05 моль дихлорфосфата **32** в 150 мл диэтилового эфира добавляли по каплям при перемешивании раствор 0.05 моль 1,2-диола **39** (для **41**, **42**, **44**, **46**) или **40** (для **43**, **45**, **47**) и 7.9 г (0.1 моль) пиридина в 10 мл диэтилового эфира в течение 2 ч при температуре  $-10 \div -5$  °С, при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида пиридина. Охлаждение убирали, реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 3 ч, оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

**4-Метил-2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид (41)**, смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 1.2 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 8.65 г (69%), прозрачная жидкость, т. кип. 116°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.5279,  $n_D^{20}$  1.3880. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2989 с, 2941 ср, 2915 ср, 1478 ср, 1459 с, 1391 с, 1346 с, 1294 с, 1260 ср, 1237 ср, 1211 ср, 1105 с, 1016 с, 960 ср, 924 ср, 897 ср, 868 ср, 840 ср, 780 ср, 735 сл, 677 сл, 647 сл, 577 сл, 545 сл, 530 сл, 506 ср (491 пл.), 453 сл, 430 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 1.42 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.89 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.44 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.44 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.74 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 5.88 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1,  $^3J_{\text{HF}}$  4.0 Гц); для *цис*-изомера: 1.46 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.99 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.39 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.43 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.82 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 5.88 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.1,  $^3J_{\text{HF}}$  3.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 18.9 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  6.9 Гц), 63.6 т. т ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  29.8,  $^3J_{\text{CF}}$  4.7 Гц), 72.2 д ( $\text{C}^5$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  1.7 Гц), 75.7 д ( $\text{C}^4$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.4 Гц), 109.0 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.3,  $^2J_{\text{CF}}$  35.9 Гц),

113.6 т. т ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.4,  $^2J_{\text{CF}}$  28.0 Гц); для *цис*-изомера: 19.0 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  6.1 Гц), 63.6 т. т ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  29.8,  $^3J_{\text{CF}}$  4.7 Гц), 72.1 д ( $\text{C}^5$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.1 Гц), 76.0 д ( $\text{C}^4$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.5 Гц), 109.1 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.4,  $^2J_{\text{CF}}$  36.2 Гц), 113.7 т. т ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.3,  $^2J_{\text{CF}}$  27.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: -138.0 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  55.7 Гц), -125.2 м ( $\text{CF}_2$ ); для *цис*-изомера: -137.8 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.6 Гц), -125.1 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: для *транс*-изомера - 17.2, для *цис*-изомера - 17.4. Найдено, %: С 28.88; Н 3.88; F 29.86; P 12.00.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_4\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 28.59; Н 3.60; F 30.14; P 12.29.

**4-Метил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид (42)**, смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 1.1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 13.39 г (76%), прозрачная жидкость, т. кип. 129°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.7003,  $n_D^{20}$  1.3695. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2992 с, 2945 сл, 2915 сл, 1459 с, 1402 сл, 1391 с, 1360 сл, 1343 сл, 1291 с, 1227 сл, 1205 сл, 1174 ср, 1131 ср, 1071 сл, 1017 ср, 961 ср, 923 сл, 899 ср, 869 ср, 844 сл, 808 ср, 786 сл, 753 сл, 732 сл, 710 сл, 691 сл, 676 сл, 629 сл, 609 ср, 572 сл, 545 ср, 520 сл, 496 ср, 456 сл, 433 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 1.41 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4 Гц), 3.89 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.48 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.53 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.81 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 6.03 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.7,  $^3J_{\text{HF}}$  5.5 Гц); для *цис*-изомера: 1.45 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3 Гц), 3.98 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.38 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.52 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.72 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 6.05 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 18.8 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.5 Гц), 63.6 т. т ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  27.6,  $^3J_{\text{CF}}$  6.0 Гц), 72.2 д ( $\text{C}^5$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  1.8 Гц), 75.7 д ( $\text{C}^4$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.5 Гц), 107.5 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.3,  $^2J_{\text{CF}}$  31.1 Гц), 107.6 т. к ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  253.9,  $^2J_{\text{CF}}$  30.0 Гц), 109.9 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), 114.0 т. т. д ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  257.4,  $^2J_{\text{CF}}$  30.7,  $^3J_{\text{CP}}$  7.1 Гц); для *цис*-изомера: 18.9 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  6.1 Гц), 63.6 т. т ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  27.6,  $^3J_{\text{CF}}$  6.0 Гц), 72.0 д ( $\text{C}^5$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.4 Гц), 76.1 д (4-С,  $^2J_{\text{CP}}$  2.5 Гц), 107.5 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.3,  $^2J_{\text{CF}}$  31.1 Гц), 107.6 т. к ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  253.9,  $^2J_{\text{CF}}$  30.0 Гц), 109.9 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), 114.0 т. т. д ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  257.4,  $^2J_{\text{CF}}$  30.7,  $^3J_{\text{CP}}$  7.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. для обоих изомеров: -137.4 д ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.6 Гц), -130.0 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -125.3 м ( $\underline{\text{C}}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), -121.1 м ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: для *транс*-

изомера - 17.4, для *цис*-изомера - 17.6. Найдено, %: С 27.14; Н 2.82; F 43.45; P 8.52. С<sub>8</sub>H<sub>9</sub>F<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 27.29; Н 2.58; F 43.16; P 8.80.

**4,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид (43)** смесь трех стереоизомеров в соотношении 4 : 2 : 1 (согласно <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР). Выход 14.5 г (79%), прозрачная жидкость, т. кип. 127°С (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.5584,  $n_D^{20}$  1.4357. Соединение **3с** кристаллизуется при хранении (~8°С), прозрачные кристаллы, т. пл. ~30°С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2992 с, 2944 ср, 2881 сл, 2767 сл, 2292 ср, 2184 сл, 1688 с, 1459 с, 1448 ср, 1391 с, 1361 сл, 1248 с, 1171 с, 1092 сл, 1017 с, 945 ср, 914 ср, 848 ср, 807 ср, 784 с, 755 ср, 711 с, 692 с, 677 с, 598 ср, 567 ср, 544 ср, 490 ср, 458 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. для изомера (Рис. 2.2, структура **A**): 1.39 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.2 Гц), 1.42 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.2 Гц), 4.25 м, 4.33 м (2H, C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H), 4.53 м (2H, CH<sub>2</sub>), 6.03 т. т (1H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 51.9, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5.4 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **B**): 1.37 д (6H, 2CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.3 Гц), 4.57 м (2H, CH<sub>2</sub>), 4.70 м (2H, C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H), 6.03 т. т (1H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 51.9, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5.4 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **C**): 1.33 д (6H, 2CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.9 Гц), 4.02 т. м (2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 14.4 Гц), 4.79 м (2H, C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H), 6.05 т. т (1H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52.0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. для изомера (Рис. 2.2, структура **A**): 17.9 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 9.2 Гц), 18.1 д (CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 7.4 Гц), 63.6 т (CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 26.9 Гц), 81.7 д (C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 2.1 Гц), 82.2 д (C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 1.5 Гц), 107.6 т. т (CF<sub>2</sub>H, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 254.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 31.2 Гц), 107.7 т. к (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.2 Гц), 110.8 т. т (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 265.0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 32.9 Гц), 114.1 т. т. д (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 257.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 31.1, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 7.4 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **B**): 15.4 д (2CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 6.3 Гц), 63.8 т (CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 26.6 Гц), 78.5 д (C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 1.4 Гц), 107.6 т. т (CF<sub>2</sub>H, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 254.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 31.2 Гц), 107.7 т. к (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.2 Гц), 110.8 т. т (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 265.0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 32.9 Гц), 114.1 т. т. д (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 257.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 31.1, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 7.4 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **C**): 15.0 д (2CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 5.2 Гц), 60.1 т (CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 25.8 Гц), 78.9 д (C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 2.0 Гц), 107.6 т. т (CF<sub>2</sub>H, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 254.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 31.2 Гц), 107.7 т. к (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 30.2 Гц), 110.8 т. т (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 265.0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 32.9 Гц), 114.1 т. т. д (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 257.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 31.1, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 7.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F,  $\delta$ , м. д. для трех изомеров: -137.3 д (HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52.6 Гц), -130.0 м (CF<sub>2</sub>), -125.3 м (CF<sub>2</sub>), -120.97 м (CF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P,  $\delta$ , м. д.: для изомера (Рис.

2.2, структура **A**) - 15.1, для изомера (Рис. 2.2, структура **B**) - 15.4 и для изомера (Рис. 2.2, структура **C**) - 16.7. Найдено, %: С, 29.08; Н, 3.26; F, 41.96; P, 8.02.  $C_9H_{11}F_8O_4P$ . Вычислено, %: С, 29.52; Н, 3.03; F, 41.51; P, 8.46.

**4-Метил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид (44)** смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 1.2 (согласно  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР). Выход 16.28 г (72%), прозрачная жидкость, т. кип. 143°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.6613,  $n_D^{20}$  1.3609. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2992 с, 2916 ср, 1460 с, 1402 ср, 1392 ср, 1294 с, 1268 ср, 1248 сл, 1200 с, 1172 ср, 1141 с, 1071 с, 1020 с, 961 ср, 925 ср, 894 ср, 866 с, 833 ср, 796 ср, 780 сл, 769 ср, 741 ср, 715 ср, 692 ср, 675 сл, 655 сл, 609 ср, 574 ср, 542 ср, 496 ср, 454 сл, 432 сл. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 1.40 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.3 Гц), 3.91 м (1H,  $C^5H_2$ ), 4.42 м (1H,  $C^5H_2$ ), 4.52 м (2H,  $CH_2CF_2$ ), 4.80 м (1H,  $C^4H$ ), 6.02 т. т (1H,  $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.0,  $^3J_{HF}$  5.4 Гц); для *цис*-изомера: 1.44 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.3 Гц), 4.00 м (1H,  $C^5H_2$ ), 4.43 м (1H,  $C^5H_2$ ), 4.52 м (2H,  $CH_2CF_2$ ), 4.73 м (1H,  $C^4H$ ), 6.02 т. т (1H,  $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.0,  $^3J_{HF}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 18.8 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP}$  7.0 Гц), 63.9 т. д ( $CH_2CF_2$ ,  $^2J_{CF}$  27.5,  $^2J_{CP}$  6.0 Гц), 72.2 д ( $C^5$ ,  $^2J_{CP}$  1.8 Гц), 75.7 д ( $C^4$ ,  $^2J_{CP}$  2.6 Гц), 107.6 т. т ( $HCF_2$ ,  $^1J_{CF}$  254.1,  $^2J_{CF}$  31.5 Гц), 110.0 м ( $CF_2$ ), 110.4 м ( $CF_2$ ), 110.5 м ( $CF_2$ ), 110.9 м ( $CF_2$ ), 114.1 м ( $CF_2$ ); для *цис*-изомера: 18.9 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP}$  5.5 Гц), 63.7 т. д ( $CH_2CF_2$ ,  $^2J_{CF}$  27.9,  $^2J_{CP}$  5.9 Гц), 72.0 д ( $C^5$ ,  $^2J_{CP}$  2.2 Гц), 76.1 д ( $C^4$ ,  $^2J_{CP}$  2.6 Гц), 107.6 т. т ( $HCF_2$ ,  $^1J_{CF}$  254.1,  $^2J_{CF}$  31.5 Гц), 110.0 м ( $CF_2$ ), 110.4 м ( $CF_2$ ), 110.5 м ( $CF_2$ ), 110.9 м ( $CF_2$ ), 114.1 м ( $CF_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$ ,  $\delta$ , м. д. для обоих изомеров: -137.3 д ( $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  48.9 Гц), -129.6 м ( $CF_2$ ), -122.6 м ( $CF_2$ ), -122.5 м ( $CF_2$ ), -122.3 м ( $CF_2$ ), -120.9 м ( $CF_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta$ , м. д.: для *транс*-изомера - 17.3, для *цис*-изомера - 17.6. Найдено, %: С 26.54; Н 2.16; P 6.50.  $C_{10}H_9F_{12}O_4P$ . Вычислено, %: С 26.56; Н 2.01; P 6.85.

**4,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид (45)**, смесь трех стереоизомеров в соотношении 3 : 1.5 : 1 (согласно  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР). Выход 16.69 г (72%), прозрачная жидкость, т. кип. 151-152°C (1 мм рт. ст.), т. пл. 42-43°C, прозрачные кристаллы. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2996 с, 2943 ср, 2927 сл, 2887 сл, 2857 сл, 1460 с, 1449 ср, 1407 ср, 1390 с, 1339 ср, 1308

сл, 1292 с, 1266 ср, 1197 с, 1170 ср, 1141 с, 1017 ср, 1067 ср, 1045 ср, 1021 ср, 998 ср, 965 с, 918 ср, 868 ср, 840 с, 810 сл, 797 ср, 776 сл, 761 ср, 747 ср, 714 ср, 691 ср, 654 ср, 610 ср, 573 ср, 542 ср, 507 ср, 480 ср, 449 сл, 416 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для изомера (Рис. 2.2, структура **A**): 1.38 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 1.41 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 4.24 м, 4.32 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 4.53 т. д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  13.1,  $^3J_{\text{HP}}$  10.8 Гц), 6.04 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.1 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **B**): 1.35 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 4.53 т. д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  13.1,  $^3J_{\text{HP}}$  10.8 Гц), 4.70 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 6.04 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.1 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **C**): 1.32 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1 Гц), 4.53 т. д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  13.1,  $^3J_{\text{HP}}$  10.8 Гц), 4.79 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 6.04 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. для изомера (Рис. 2.2, структура **A**): 17.9 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  8.8 Гц), 18.0 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.4 Гц), 63.6 т. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  27.6,  $^2J_{\text{CP}}$  4.1 Гц), 81.8, 82.2 ( $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 107.6 т. т ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.7,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 109.7 м ( $\text{CF}_2$ ), 110.7 м ( $\text{CF}_2$ ), 110.9 м ( $\text{CF}_2$ ), 111.0 м ( $\text{CF}_2$ ), 114.2 м ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  260.6,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^3J_{\text{CP}}$  5.9 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **B**): 15.4 д ( $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  6.3 Гц), 63.6 т. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  27.6,  $^2J_{\text{CP}}$  4.1 Гц), 78.5 ( $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 107.6 т. т ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.7,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 109.7 м ( $\text{CF}_2$ ), 110.7 м ( $\text{CF}_2$ ), 110.9 м ( $\text{CF}_2$ ), 111.0 м ( $\text{CF}_2$ ), 114.2 м ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  260.6,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^3J_{\text{CP}}$  5.9 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **C**): 15.1 д ( $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  4.8 Гц), 63.9 т. д ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  27.6,  $^2J_{\text{CP}}$  4.1 Гц), 78.9 ( $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 107.6 т. т ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254.7,  $^2J_{\text{CF}}$  31.3 Гц), 109.7 м ( $\text{CF}_2$ ), 110.7 м ( $\text{CF}_2$ ), 110.9 м ( $\text{CF}_2$ ), 111.0 м ( $\text{CF}_2$ ), 114.2 м ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  260.6,  $^2J_{\text{CF}}$  30.6,  $^3J_{\text{CP}}$  5.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д. для трех изомеров: -137.2 д ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.3 Гц), -129.6 м ( $\text{CF}_2$ ), -123.5 м ( $\text{CF}_2$ ), -123.4 м ( $\text{CF}_2$ ), -122.3 м ( $\text{CF}_2$ ), -120.8 м ( $\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: для изомера (Рис. 2.2, структура **A**) - 15.1, для изомера (Рис. 2.2, структура **B**) - 15.4 и для изомера (Рис. 2.2, структура **C**) - 16.7. Найдено, %: С 28.58; Н 2.40; Р 6.64.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 28.34; Н 2.38; Р 6.64.

**4-Метил-2-(метокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид (46)**, смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 1.1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 1.78 г (23%), прозрачная жидкость, т. кип 97°C (1 мм рт. ст.), (93°C (1 мм рт. ст.) [290]),  $d_4^{20}$  1.3288,  $n_D^{20}$  1.4251. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2961 с, 2912 сл, 2858 ср, 1459 с, 1388 с,

1344 ср, 1283 с, 1188 ср, 1137 сл, 1109 сл, 1055 с, 1014 с, 958 ср, 922 ср, 890 ср, 856 с, 831 ср, 764 ср, 695 сл, 610 ср, 562 ср, 514 сл, 497 ср, 473 ср, 453 сл, 433 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *транс*-изомера: 1.36 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.76 д (3H,  $\text{OCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HR}}$  11.7 Гц), 3.82 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.40 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.74 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ); для *цис*-изомера: 1.40 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.77 д (3H,  $\text{OCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HR}}$  11.8 Гц), 3.94 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.33 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.64 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д. для *транс*-изомера: 18.9 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.7 Гц), 54.9 д ( $\text{OCH}_3$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  6.2 Гц), 71.8 ( $\text{C}^5$ ), 75.1 д ( $\text{C}^4$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.6 Гц); для *цис*-изомера: 19.0 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 54.8 д ( $\text{OCH}_3$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  6.2 Гц), 71.7 ( $\text{C}^5$ ), 75.0 д ( $\text{C}^4$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  2.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: для *транс*-изомера - 18.3 и для *цис*-изомера - 18.5. Найдено, %: С 31.50; Н 5.91; Р 19.89.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 31.59; Н 5.96; Р 20.37.

**4,5-Диметил-2-(метокси)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксид (47)**, смесь трех стереоизомеров в соотношении 3 : 1.5 : 1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 1.33 г (16%), прозрачная жидкость, т. кип.  $92^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.) ( $85^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.) [290]),  $d_4^{20}$  1.2555,  $n_D^{20}$  1.4274. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2985 с, 2961 сл, 2939 сл, 2857 сл, 2749 сл, 1649 ср, 1457 с, 1387 с, 1338 сл, 1267 с, 1188 ср, 1169 сл, 1020 с, 965 ср, 911 ср, 845 ср, 798 сл, 767 сл, 754 сл, 597 ср, 567 сл, 525 сл, 493 ср, 458 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для изомера (Рис. 2.2, структура **A**): 1.31 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 1.34 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0 Гц), 3.74 д (3H,  $\text{OCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HR}}$  11.7 Гц), 4.13 м, 4.23 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ); для изомера (Рис. 2.2, структура **B**): 1.29 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3 Гц), 3.73 д (3H,  $\text{OCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HR}}$  11.6 Гц), 4.60 м (2H,  $2\text{CH}$ ); для изомера (Рис. 2.2, структура **C**): 1.25 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3 Гц), 3.76 д (3H,  $\text{OCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HR}}$  11.8 Гц), 4.69 м (2H,  $2\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. для изомера (Рис. 2.2, структура **A**): 17.5 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  8.8 Гц), 17.6 д ( $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  8.1 Гц), 54.5 д ( $\text{OCH}_3$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  6.6 Гц), 81.0 (2CH); для изомера (Рис. 2.2, структура **B**): 15.1 д ( $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.9 Гц), 54.4 д ( $\text{OCH}_3$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 77.5 д (2CH,  $^2J_{\text{CP}}$  2.2 Гц); для изомера (Рис. 2.2, структура **C**): 14.8 д ( $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  5.1 Гц), 54.9 д ( $\text{OCH}_3$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  5.9 Гц), 81.0 (2CH). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: для изомера (Рис. 2.2, структура **A**) - 15.9, для изомера (Рис. 2.2, структура **B**) - 16.4 и для изомера (Рис. 2.2, структура **C**) - 17.7. Найдено, %: С 35.85; Н 6.63; Р 18.39.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 36.15; Н 6.67; Р 18.65.

## 3.7. Синтез полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов

**Общая методика синтеза 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов 49-53.** К раствору 0.05 моль дихлорфосфата **32** в 150 мл диэтилового эфира добавляли по каплям при перемешивании раствор 0.05 моль 1,3-диола **23** (для **50**) или **48** (для **49, 51-53**) и 7.9 г (0.1 моль) пиридина в 10 мл диэтилового эфира в течение 2 ч при температуре  $-10 \div -5^{\circ}\text{C}$ , при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида пиридина. Охлаждение убирали, реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 3 ч, оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

Для укрупненного синтеза **49** использовали 21.69 г (0.1 моль) трифторэтилдихлорфосфата **32a**, 9.01 г (0.1 моль) 1,3-бутандиола **48**, 15.82 г (0.2 моль) пиридина и 170 мл диэтилового эфира.

**4-Метил-2-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид (49),** смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР в растворе  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Выход 6.91 г (59%), прозрачная жидкость, т. кип.  $92.5^{\circ}\text{C}$  (0.03 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.4107. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3551 ср, 3499 ср, 3222 сл, 2985 с, 2933 с, 2745 сл, 2593 сл, 2131 сл, 2013 сл, 1939 сл, 1727 сл, 1645 сл, 1478 с, 1454 с, 1425 с, 1389 с, 1284 с, 1175 с, 1103 с, 1069 с, 1038 с, 995 с, 967 с, 903 с, 869 с, 841 с, 813 с, 740 с, 657 с, 602 с, 557 с, 507 с, 481 с, 439 с. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера : 0.89 д. д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4,  $^4J_{\text{HF}}$  1.7 Гц), 0.98 м, 1.11 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 3.72 м, 3.79 м (2H,  $\text{C}^6\text{H}_2$ ), 4.07 м (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.15 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ); для *транс*-изомера: 0.85 д. д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2,  $^4J_{\text{HF}}$  2.7 Гц), 0.61 м, 1.22 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 3.61 м, 3.68 м (2H,  $\text{C}^6\text{H}_2$ ), 3.94 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 4.07 м (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 31.6 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 63.57 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ), 66.7 ( $\text{C}^6\text{H}_2$ ), 77.0 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 123.6 ( $\text{CF}_3$ ); для *транс*-изомера: 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), 32.6 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 63.58 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ), 68.2 ( $\text{C}^6\text{H}_2$ ), 77.6 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 123.6 ( $\text{CF}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: -75.19 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц); для *транс*-изомера: -75.12 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.2 Гц). Спектр

ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: -5.75; для *транс*-изомера: -7.56. Найдено, %: С 30.42; Н 4.71.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 30.78; Н, 4.31.

**2-(2,2,3,3-Тетрафторпропокси)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид (50).**

Выход 4.06 г (32%), прозрачная жидкость, т. кип. 143°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.5343,  $n_D^{20}$  1.3973. Соединение **5a** кристаллизуется при хранении (~8°C), прозрачные кристаллы, т. пл. ~30°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3022 ср, 2980 с, 2947 ср, 2917 с, 2850 сл, 2803 сл, 2751 сл, 2613 сл, 2427 сл, 2250 сл, 2213 сл, 2198 сл, 1952 сл, 1903 сл, 1804 сл, 1736 сл, 1698 сл, 1656 сл, 1545 сл, 1471 с, 1430 с, 1402 с, 1382 с, 1357 ср, 1300 с, 1259 с, 1238 с, 1211 ср, 1180 с, 1141 с, 1108 с, 1048 с, 974 с, 935 с, 888 с, 857 ср, 832 с, 761 ср, 718 ср, 673 ср, 646 сл, 613 сл, 595 ср, 581 ср, 552 ср, 488 с, 461 с, 440 с. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.84 д. д. т. т (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_e$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  15.0,  $^4J_{\text{HP}}$  2.7,  $^3J_{\text{HH}}$  2.6,  $^3J_{\text{HH}}$  2.5 Гц), 2.34 м (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_a$ ), 4.39-4.54 м (6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.93 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.9,  $^3J_{\text{HF}}$  3.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.8 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 62.4 т. д ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  29.3,  $^2J_{\text{CP}}$  4.0 Гц), 69.3 д ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}}$  7.3 Гц), 109.2 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.5,  $^2J_{\text{CF}}$  36.7 Гц), 113.8 т. т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  250.3,  $^2J_{\text{CF}}$  28.4,  $^3J_{\text{CP}}$  9.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: -137.4 д ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.0 Гц), -124.7 т. д ( $\text{CF}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.6,  $^3J_{\text{HF}}$  3.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: -7.5. Найдено, %: С 28.91; Н 3.64; F 29.83; P 12.23.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_4\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 28.59; Н 3.60; F 30.14; P 12.29.

**4-Метил-2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-**

**оксид (51)**, смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1.1 : 1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 9.41 г (71%), прозрачная жидкость, т. кип. 140°C (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.7203,  $n_D^{20}$  1.3994. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2988 с, 2939 ср, 2916 сл, 1480 ср, 1459 с, 1451 ср, 1428 ср, 1392 с, 1343 сл, 1294 с, 1254 ср, 1236 ср, 1211 ср, 1186 с, 1159 ср, 1136 ср, 1102 с, 1063 с, 1036 с, 996 с, 976 с, 960 с, 902 с, 869 с, 835 с, 813 с, 745 ср, 720 ср, 675 ср, 648 ср, 606 ср, 581 ср, 548 ср, 507 с, 489 с, 473 ср, 429 с, 398 ср. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера (диэкваториальное расположение метильной группы и фторированного заместителя у фосфора): 1.40 д. д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3,  $^4J_{\text{HP}}$  1.9 Гц), 1.98 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.30-4.56 м (4H,  $2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.76 м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 5.90 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.9,  $^3J_{\text{HF}}$  4.0 Гц); для *транс*-изомера: 1.37 д. д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2,  $^4J_{\text{HP}}$  2.8 Гц), 1.75 м, 1.97 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 4.30-4.56 м (4H,  $2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.57 м (1H,

$C^4H$ ), 5.89 т. т (1H,  $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.8,  $^3J_{HF}$  4.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: 21.4 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP}$  5.8 Гц), 32.0 д ( $C^5H_2$ ,  $^3J_{CP}$  8.0 Гц), 63.1 т. д ( $\underline{C}H_2CF_2$ ,  $^2J_{CF}$  30.0,  $^2J_{CP}$  4.8 Гц), 68.4 д ( $C^6H_2$ ,  $^2J_{CP}$  7.1 Гц), 78.0 д ( $C^4H$ ,  $^2J_{CP}$  7.2 Гц), 109.0 т. т ( $HCF_2$ ,  $^1J_{CF}$  250.3,  $^2J_{CF}$  35.4 Гц), 113.8 м ( $CF_2$ ,  $^1J_{CF}$  250.1,  $^2J_{CF}$  27.8 Гц); для *транс*-изомера: 22.0 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP}$  9.4 Гц), 32.9 д ( $C^5H_2$ ,  $^3J_{CP}$  5.8 Гц), 62.2 т. д ( $\underline{C}H_2CF_2$ ,  $^2J_{CF}$  29.7,  $^2J_{CP}$  4.6 Гц), 67.0 д ( $C^6H_2$ ,  $^2J_{CP}$  6.1 Гц), 77.2 д ( $C^4H$ ,  $^2J_{CP}$  7.2 Гц), 109.2 т. т ( $HCF_2$ ,  $^1J_{CF}$  250.2,  $^2J_{CF}$  36.5 Гц), 113.8 м ( $CF_2$ ,  $^1J_{CF}$  250.1,  $^2J_{CF}$  27.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: -138.2 д ( $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.9 Гц), -125.3 м ( $CF_2$ ); для *транс*-изомера: -137.3 д ( $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.8 Гц), -124.6 м ( $CF_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta$ , м. д.: для *транс*-изомера: -7.5 и для *цис*-изомера: -5.6. Найдено, %: С 31.67; Н 4.14; F 28.85; Р 11.34.  $C_7H_{11}F_4O_4P$ . Вычислено, %: С 31.59; Н 4.17; F 28.56; Р 11.64.

**4-Метил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилокси)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид (52)**, смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1.1 : 1 (согласно  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР). Выход 12.84 г (70%), прозрачная жидкость, т. кип.  $153^\circ C$  (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.5936,  $n_D^{20}$  1.3800. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2999 с, 2941 ср, 2916 сл, 2224 сл, 1852 сл, 1775 сл, 1639 сл, 1481 ср, 1459 ср, 1428 сл, 1393 ср, 1297 с, 1175 с, 1068 с, 997 ср, 996 ср, 961 ср, 903 с, 868 ср, 806 ср, 758 ср, 711 ср, 675 сл, 629 сл, 601 ср, 563 сл, 546 ср, 506 ср, 483 ср, 433 ср, 399 ср. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: 1.39 д. д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.4,  $^4J_{HP}$  1.7 Гц), 1.90 м (1H,  $C^5H_2$ ), 2.01 м (1H,  $C^5H_2$ ), 4.30 м (1H,  $C^6H_2$ ), 4.37 м (1H,  $C^6H_2$ ), 4.46 м (2H,  $CH_2CF_2$ ), 4.75 м (1H,  $C^4H$ ), 6.04 т. т (1H,  $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  51.8,  $^3J_{HF}$  5.2 Гц); для *транс*-изомера: 1.36 д. д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.2,  $^4J_{HP}$  2.8 Гц), 1.76 м (1H,  $C^5H_2$ ), 2.01 м (1H,  $C^5H_2$ ), 4.32 м (1H,  $C^6H_2$ ), 4.41 м (1H,  $C^6H_2$ ), 4.43 м (2H,  $CH_2CF_2$ ), 4.56 м (1H,  $C^4H$ ), 6.03 т. т (1H,  $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  51.8,  $^3J_{HF}$  5.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: 21.7 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP}$  5.2 Гц), 32.7 д ( $C^5H_2$ ,  $^3J_{CP}$  8.9 Гц), 62.3 т ( $\underline{C}H_2CF_2$ ,  $^2J_{CF}$  29.5 Гц), 68.4 д ( $C^6H_2$ ,  $^2J_{CP}$  7.0 Гц), 77.9 д ( $C^4H$ ,  $^2J_{CP}$  7.0 Гц), 107.5 т. т ( $HCF_2$ ,  $^1J_{CF}$  253.9,  $^2J_{CF}$  31.0 Гц), 109.9 м ( $\underline{C}F_2CF_2H$ ), 114.1 м ( $\underline{C}F_2\underline{C}F_2CH_2$ ); для *транс*-изомера: 20.9 д ( $CH_3$ ,  $^3J_{CP}$  9.6 Гц), 31.5 д ( $C^5H_2$ ,  $^3J_{CP}$  5.9 Гц), 62.8 т ( $\underline{C}H_2CF_2$ ,  $^2J_{CF}$  28.0 Гц), 66.8 д ( $C^6H_2$ ,  $^2J_{CP}$  7.4 Гц), 77.4 д ( $C^4H$ ,  $^2J_{CP}$  7.0 Гц), 107.5 т. т ( $HCF_2$ ,  $^1J_{CF}$  253.9,  $^2J_{CF}$  31.0 Гц), 109.9 м ( $\underline{C}F_2CF_2H$ ); 114.1 м ( $\underline{C}F_2\underline{C}F_2CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: -137.6 д ( $HCF_2$ ,

$^2J_{\text{HF}}$  51.5 Гц), -130.1 м (CF<sub>2</sub>), -125.2 (CF<sub>2</sub>), -121.1 м (CF<sub>2</sub>); для *транс*-изомера: -137.6 д (HCF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HF}}$  51.5 Гц), -130.2 м (CF<sub>2</sub>), -125.3 м (CF<sub>2</sub>), -121.1 м (CF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: для *транс*-изомера: -7.5 и для *цис*-изомера: -5.8. Найдено, %: С 29.73; Н 3.05; F 42.00; P 8.19. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>F<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 29.52; Н 3.03; F 41.51; P 8.46.

**4-Метил-2-(метокси)-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид (53)**, смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1.3 : 1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР). Выход 2.05 г (25%), прозрачная жидкость, т. кип. 133°C (1 мм рт. ст.), (90°C (0.8 мм рт. ст.) для смеси *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 1 : 5.7 [291]),  $d_4^{20}$  1.2726,  $n_D^{20}$  1.4386, ( $n_D^{20}$  1.4390 для смеси *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 16 : 1 [291]). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2982 с, 2960 с, 2936 ср, 2911 сл, 2856 ср, 1476 сл, 1451 с, 1428 ср, 1390 с, 1381 сл, 1340 сл, 1286 с, 1253 ср, 1228 сл, 1186 с, 1159 с, 1136 ср, 1118 ср, 1080 ср, 1051 с, 1035 с, 993 с, 973 с, 956 с, 899 с, 859 ср, 830 с, 807 с, 736 ср, 727 ср, 708 сл, 652 сл, 603 ср, 590 сл, 529 сл, 512 с, 501 с, 471 ср, 460 ср, 446 ср, 426 с, 401 сл, 390 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: 1.29 д. д (3H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3,  $^4J_{\text{HP}}$  1.9 Гц), 1.84 м (2H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 3.67 д (3H, OCH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HP}}$  10.9 Гц), 4.27 м (1H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 4.34 м (1H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 4.64 м (1H, C<sup>4</sup>H); для *транс*-изомера: 1.27 д. д (3H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2,  $^4J_{\text{HP}}$  2.7 Гц), 1.65 м (1H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 1.86 м (1H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 3.66 д (3H, OCH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HP}}$  11.4 Гц), 4.20 м (1H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 4.26 м (1H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 4.43 м (1H, C<sup>4</sup>H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. для *цис*-изомера: 21.5 д (CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{CP}}$  6.6 Гц), 32.4 д (C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{CP}}$  6.6 Гц), 54.5 д (OCH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{CP}}$  6.6 Гц), 66.4 д (C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{CP}}$  5.5 Гц), 75.9 д (C<sup>4</sup>H,  $^2J_{\text{CP}}$  5.9 Гц); для *транс*-изомера: 22.0 д (CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{CP}}$  9.5 Гц), 33.0 д (C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{CP}}$  5.5 Гц), 53.3 д (OCH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{CP}}$  5.5 Гц), 67.7 д (C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{CP}}$  6.6 Гц), 76.9 д (C<sup>4</sup>H,  $^2J_{\text{CP}}$  7.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: для *транс*-изомера: -5.3 и для *цис*-изомера: -3.7, (-6.4 для *транс*-изомера и -5.1 для *цис*-изомера (без растворителя) [291]). Найдено, %: С 35.86; Н 6.47; P 18.35. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 36.15; Н 6.67; P 18.65.

## 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-диоксафосфоланами 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-диоксафосфоланы 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-диоксафосфолан-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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flett, D. S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants / D. S. Flett // *J. Organometal. Chem.* – 2005. – V. 690, N 10. – P. 2426–2438.
2. Free, M. L. *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications* / M. L. Free. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2013. – 444 p.
3. Taylor, R. *Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel* / R. Taylor. – 1 Edition. – Elsevier Ltd.: Woodhead Publishing, 2015. – 684 p.
4. Rakotomalala, M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications / M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring // *Materials.* – 2010. – V. 3, N 8. – P. 4300–4327.
5. Schartel, B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms - old hat or a starting point for future development? / B. Schartel // *Materials.* – 2010. – V. 3, N 10. – P. 4710–4745.
6. Duda, A. Milestones in development of a ring-opening polymerization of the heterocyclic monomers - view from a personal perspective / A. Duda, P. Kubisa, G. Lapienis, S. Slomkowski // *Polimery.* – 2014. – V. 59, N 1. – P. 9–23.
7. D'Arrigo, P. Synthesis of lysophospholipids / P. D'Arrigo, S. Servi // *Molecules.* – 2010. – V. 15, N 3. – P. 1354–1377.
8. Pradere, U. Synthesis of nucleoside phosphate and phosphonate / U. Pradere, E. C. Garnier-Amblard, S. J. Coats, F. Amblard, R. F. Schinazi // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114, N 18. – P. 9154–9218.
9. Wiemer, A. J. Prodrugs of phosphonates and phosphates: Crossing the membrane barrier / A. J. Wiemer, D. F. Wiemer // *Top. Curr. Chem.* – 2015. – V. 360. – P. 115–160.
10. Corbridge, D. E. C. *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology.* – 6 Edition. – CRC Press, Inc., 2013. – 1473 p.

11. Salmeia, K. A. Recent advances for flame retardancy of textiles based on phosphorus chemistry / K. A. Salmeia, S. Gaan, G. Malucelli // *Polymers*. – 2016. – V. 8, N 319. – P. 1–36.
12. Johnson, D. W. Phosphate esters, thiophosphate esters and metal thiophosphates as lubricant additives / D. W. Johnson, J. E. Hils // *Lubricants*. – 2013. V. 1, N 4. – P. 132–148.
13. Gupta, R. C. Classification and uses of organophosphates and carbamates. Ch. 2. In: *Toxicology of organophosphate & carbamate compounds* / Ed. R.C. Gupta. – Elsevier, Inc., 2006. – P. 5–24.
14. Kamer, P. C. J. Phosphorus(III) ligands in homogeneous catalysis: Design and synthesis / P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Leeuwen. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2012. – 566 p.
15. Timperley, C. M. Ch. 2. Phosphonyl Compounds In: *Best synthetic methods: Organophosphorus (V) chemistry* / Ed. C. M. Timperley. – Elsevier Ltd., 2015. – P. 91–325.
16. Ganoub, N. A. Overview on the phosphonation of the C=X functional groups utilizing alkyl phosphites / N. A. Ganoub, E. Sabry, W. M. Abdou // *Synth. Commun.* – 2017. – V. 47, N 18. – P. 1631–1660.
17. Wendels, S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P-C bond and their applications / S. Wendels, T. Chavez, M. Bonnet, K. A. Salmeia, S. Gaan // *Materials*. – 2017. – V. 10, N 7. – P. 784–815.
18. Шмаков, А. Г. Гашение углеводородных пламен фосфорорганическими соединениями и смесями на их основе / А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, С. А. Якимов, А. Н. Баратов, С. Н. Копылов, Д. Б. Жиганов // *Физика горения и взрыва*. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 22–29.
19. Chernyshov, D. V. Substituted dioxaphosphinane as an electrolyte additive for high voltage lithium-ion cells with overlithiated layered oxide / D. V. Chernyshov, S. A. Krachkovskiy, A. V. Kapylou, I. A. Bolshakov, W. C. Shin, M. Ue // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161, N 4. – P. A633–A642.

20. Aspern, N. Phosphorus additives for improving high voltage stability and safety of lithium ion batteries / N. Aspern, S. Röser, B. R. Rad, P. Murmann, B. Streipert, X. Mönnighoff, S. D. Tillmann, M. Shevchuk, O. Stubbmann-Kazakova, G.-V. Rösenthaller, S. Nowak, M. Winter, I. Cekic-Laskovic // *J. Fluor. Chem.* – 2017. – V. 198. – P. 24–33.
21. Su, C.-C. Functionality selection principle for high voltage lithium-ion battery electrolyte additives / C.-C. Su, M. He, C. Peebles, L. Zeng, A. Tornheim, C. Liao, L. Zhang, J. Wang, Y. Wang, Z. Zhang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9, N 36. – P. 30686–30695.
22. Zhang, H. Electrolyte additives for lithium metal anodes and rechargeable lithium metal Batteries: Progress and Perspectives / H. Zhang, G. G. Eshetu, X. Judez, C. Li, L. M. Rodriguez-Martínez, M. Armand // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57, N 46. – P. 15002–15027.
23. Liu, K. Materials for lithium-ion battery safety / K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, Y. Cui // *Sci. Adv.* – 2018. – V. 4, N 6. – P. eaas9820.
24. Romanenko, V. D. Fluorinated organophosphates for biomedical targets / V. D. Romanenko, V. P. Kukhar // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64, N 27. – P. 6153–6190.
25. Lu, P. Design, synthesis and anti-HBV activity of novel bis(trifluoroethyl)phosphonomethyl ether derivatives of acyclovir / P. Lu., S. H. Jiang, J. X. Liu, Y. S. Yang, R. Y. Ji // *Chin. Chem. Lett.* – 2009. – V. 20, N 5. – P. 507–510.
26. Крутикова, В. В. Полифторалкоксильные производные фосфоновых и фосфиновых кислот. II. Обратимые ингибиторы эстераз / В. В. Крутикова, В. И. Крутиков, А. В. Еркин // *ЖОХ.* – 2010. – Т. 80, Вып. 3. – С. 410–416.
27. Fu, X.Z. Design, synthesis and in vitro evaluation of mono (2,2,2-trifluoroethyl) esters, mono L-amino acid ester prodrugs of acyclic nucleoside phosphonates as anti-HBV agents / X. Z. Fu, Y. Ou, J. Xin, Y. S. Yang // *Chin. Chem. Lett.* – 2011. – V. 22, N 12. – P. 1387–1390.

28. Skoreński, M. Efficient methods for the synthesis of  $\alpha$ -aminophosphate fluoroalkyl esters / M. Skoreński, J. Oleksyszyn, M. Sieńczyk // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54, N 12. – P. 1566–1568.
29. Tahara, A. Catalyst design of Vaska-type iridium complexes for highly efficient synthesis of  $\pi$ -conjugated enamines / A. Tahara, Y. Miyamoto, R. Aoto, K. Shigeta, Y. Une, Y. Sunada, Y. Motoyama, H. Nagashima // *Organometallics.* – 2015. – V. 34, N 20. – P. 4895–4907.
30. Lee, J. P. Synthetic, structural, and spectroscopic studies of mixed sandwich Ru(II) complexes involving  $\eta^6$ -p-cymene with monodentate fluorine-containing phosphines or phosphites / J. P. Lee, M. J. Hankins, A. D. Riner, T. V. Albu // *J. Coordination Chem.* – 2016. – V. 69, N 1. – P. 20–38.
31. Schießl, J. An industrial perspective on counter anions in gold catalysis: Underestimated with respect to “Ligand Effects” / J. Schießl, J. Schulmeister, A. Doppiu, E. Wörner, M. Rudolph, R. Karch, A. S. K.Hashmia // *Adv. Synth. Catal.* – 2018. – V. 360, N 13. – P. 2493–2502.
32. Xu, F. Synthesis of N-H bearing imidazolidinones and dihydroimidazolones using Aza-Heck cyclizations / F. Xu, S. A. Shuler, D. A. Watson // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57, N 37. – P. 12081–12085.
33. Hussein, S. Filling a niche in “Ligand Space” with bulky, electron-poor phosphorus(III) alkoxides / S. Hussein, D. Priester, P. Beet, J. Cottom, S. J. Hart, T. James, R. J. Thatcher, A. C. Whitwood, J. M. Slattery // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25, N 9. – P. 2262–2271.
34. Pillay, M. N. Fluoro-, fluoroalkyl-, and heterofluorogold complexes / M. N. Pillay, W. E. Van Zyl // *Comments Inorg. Chem.* – 2013. – V. 33, N 3-4. – P. 122-160.
35. Хасиятуллина, Н. Р. Получение и кристаллическая структура 1,1-тетрамилэтилендиокси-3,4-дифенил-6-трихлорметил-2,5,7,1-триоксафосфабицикло[2.2.11,4]гептана и 2-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтокси)-4,4,5,5-тетрамил-2-оксо-1,3,2-диоксафосфолана / Н. Р. Хасиятуллина, В. Ф. Миронов, Е. В. Миронова, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов // *ЖОХ.* – 2016. – Т. 86, Вып. 3. – С. 408–420.

36. Klaehn, J. R. Phosphoranimines containing cationic N-imidazolium moieties / J. R. Klaehn, H. W. Rollins, J. S. McNally, N. Arulsamy, E. J. Dufek // *Inorg. Chim. Acta.* – 2017. – V. 466. – P. 254–265.
37. Křižková, P. M. Formal synthesis of P-chiral [<sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O]phosphoenol pyruvates by means of the  $\alpha$ -hydroxyphosphonate-phosphate rearrangement / P. M. Křižková, A. Roller, F. Hammerschmidt // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 2018. – V. 193, N 8. – P. 515–519.
38. Миронов, В. Ф. Фторалкоксипроизводные трехвалентного фосфора: синтез и реакционная способность / В. Ф. Миронов, И. В. Коновалова, Л. М. Бурнаева, Е. Н. Офицеров // *Усп. хим.* – 1996. – Т. 65, Вып. 11. – С. 1013–1051.
39. Кнунянц, И. Л. Взаимодействие алифатических окисей с фтористым водородом / И. Л. Кнунянц, Щ. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская // *ЖОХ.* – 1949. – Т. 19, Вып. 1. – С. 101–110.
40. Leeuwen, P. W. N. M. On the mechanism of the nickel-catalysed regioselective cyclodimerization of isoprene / P. W. N. M. Leeuwen, C. F. Roobeek // *Tetrahedron.* – 1981. – V. 37, N 10. – P. 1973–1983.
41. Dakternieks, D. Preparation and Characterization of Some Phosphorus Compounds Containing the Hexafluoroisopropoxy Group / D. Dakternieks, G.-V. Röschenhaler, R. Schmutzler // *J. Fluor. Chem.* – 1978. – N 11. – P. 387–398.
42. Bhattacharyya, P. Phosphorus(III) ligands with fluoros ponytails / P. Bhattacharyya, D. Gudmunsen, E. G. Hope, R. D. W. Kemmitt, D. R. Paige, A. M. Stuart // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1997. – N 24. – P. 3609–3612.
43. Denney, D. B. Attempted preparations of phosphoranes containing perfluorophenyl groups / D. B. Denney, D. Z. Denney, L.-T. Liu // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1982. – V. 13, N 1. – P. 1–7.
44. Krogh, L. C. The preparation of 1,1-di-H-heptafluorobutyl iodide and 1,1-di-H-heptafluorobutyl bromide and their intermediates / L. C. Krogh, T. S. Reid, H. A. Brown // *J. Org. Chem.* – 1954. – V. 19, N 7 – P. 1124–1126.

45. Mahmood, T. Polyfluoroalkyl dibasic acid phosphates, bis(polyfluoroalkyl) monobasic acid phosphates, and their precursors / T. Mahmood, J. M. Shreeve // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, N 21. – P. 3830–3837.
46. Кролевец, А. А. Взаимодействие  $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфторалканолов с трехбромистым фосфором / А. А. Кролевец, Л. И. Рагулин, В. И. Шевченко, Е. И. Любимова // *ЖОХ.* – 1986. – Т. 56, Вып. 3. – С. 584–588.
47. Пронс, В. Н. Синтез и реакционная способность фторалкилхлор- и фторалкилфосфитов / В. Н. Пронс, М. И. Гринблат, А. И. Клебанский // *ЖОХ.* – 1971. – Т. 41, Вып. 2. – С. 483.
48. Фокин, А. В.  $\alpha,\alpha,\omega$ -Тригидроперфторалканолы и их фосфорсодержащие производные / А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, В. А. Комаров, А. И. Рапкин, К. И. Пасевина, А. А. Кролевец // *Докл. АН СССР.* – 1977. – Т. 237, № 3 – С. 619–622.
49. Фокин, А. В. Реакция  $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфторалканолов с треххлористым фосфором / А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, В. А. Комаров, А. И. Рапкин, А. А. Кролевец, К. И. Пасевина // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1979. – № 1. – С. 159–163.
50. Миронов, В. Ф. К синтезу тетракис(гексафторизопропокси)хлорфосфорана / В. Ф. Миронов, И. В. Коновалова // *ЖОХ.* – 1993. – Т. 63, Вып. 11. – С. 2537–2541.
51. Mathivet, T. Easy two-step synthesis of new tris(perfluoroalkylphenyl)phosphites / T. Mathivet, E. Monflier, Y. Castanet, A. Mortreux, J.-L. Couturier // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 9411–9414.
52. Mathivet, T. Hydroformylation of higher olefins by rhodium/tris-((1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecyl)phenyl)phosphites complexes in a fluorocarbon/hydrocarbon biphasic medium: effects of fluorinated groups on the activity and stability of the catalytic system / T. Mathivet, E. Monflier, Y. Castanet, A. Mortreux, J.-L. Couturier // *Tetrahedron.* – 2002. – V. 58, N 20. – P. 3877-3888.

53. Mathivet, T. Unexpected synthesis of a new highly fluorocarbon soluble phosphite for biphasic catalysis / T. Mathivet, E. Monflier, Y. Castanet, A. Mortreux, J.-L. Couturier // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – P. 3885–3888.
54. Hosaka, H. Synthesis of antisense oligodeoxyribonucleotide analogues by use of deoxyribonucleoside 3'-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl) phosphites as new key intermediates / H. Hosaka, T. Watanabe, Y. Suzuki, H. Takaku // *Heteroatom Chem.* – 1991. – N 2. – P. 197–204.
55. San, K. K. Liquid alkoxides of a perfluorotertiary alcohol and their derivatives / K. K. San, C. Tamborski, K. C. Eapen // *J. Fluor. Chem.* – 1981. – N 17. – P. 457–461.
56. Mill, T. Preparation and reactions of fluoro ketone cyanohydrins / T. Mill, J. O. Rodin, R. M. Silverstein, C. Woolf // *J. Org. Chem.* – 1964. – N 29. – P. 3715–3716.
57. Bauer, D. P. Novel iron tetracarbonyl fluorophosphine complexes / D. P. Bauer, J. K. Ruff // *Inorg. Chem.* – 1983. – N 22. – P. 1686–1689.
58. Kownacki, I. Effect of triorganophosphites on platinum catalyzed curing of silicon rubber / I. Kownacki, B. Marciniak, H. Steinberger, M. Kubicki, M. Hoffmann, A. Ziarko, K. Szubert, M. Majchrzak, S. Rubinsztajn // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2009. – V. 362, N 1–2. – P. 106–114.
59. Кролевец, А. А. Взаимодействие трехбромистого фосфора с 1,1,5-тригидроперфторпентанолом / А. А. Кролевец, Л. И. Рагулин // *ЖОХ.* – 1985 – Т. 5, Вып. 2. – С. 461–463.
60. Коновалова, И. В. Реакция Перкова в ряду смешанных бис(1,1,3-тригидроперфторпропил)алкилфосфитов / И. В. Коновалова, Е. Н. Офицеров, В. Ф. Миронов, А. Н. Пудовик // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1983. – № 6. – С. 1432–1434.
61. Kokin, K. A. Study on the Z-selective reaction of methyl diarylphosphonoacetates Horner-Wadsworth-Emmons (Hwe) / K. Kokin, K.-I. Iitake, W. Takaguchi, H. Aoyama, S. Hayashi, J. Motoyoshiya // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1998. – V. 133, N 1. – P. 21–40.

62. Breuer, E. Synthesis and reactions of 2,2,2-trihaloethyl  $\alpha$ -hydroxyiminobenzylphosphonates. The influence of the ester group on the chemistry of phosphonates / E. Breuer, M. Mahajna // *Heteroatom Chemistry*. – V. 3, N 3. – 1992. – P. 251–260.
63. Motoyoshiya, J. The Horner-Wadsworth-Emmons reaction of mixed phosphonoacetates and aromatic aldehydes: Geometrical selectivity and computational investigation / J. Motoyoshiya, T. Kusaura, K. Kokin, S.-I. Yokoya, Y. Takaguchi, S. Narita, H. Aoyama // *Tetrahedron*. – 2001. – V. 57, N 9. – P. 1715–1721.
64. Dennis, R.W. An Electron Spin Resonance Study of fluoroalkoxy- and fluoroalkylphosphoranyl radicals / R. W. Dennis, I. H. Elson, B. P. Roberts, R. C. Dobbie // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. – 1977. – N 7. – P. 889–896.
65. Ким, Т. В. Имид-амидная перегруппировка винилокси фосфазосоединений / Т. В. Ким, Е. И. Киселева // *ЖОХ*. – 1984. – Т. 54, Вып. 1. – С. 228–229.
66. Ким, Т. В. Фосфорилирование галогензамещенных  $\beta$ -дикарбонильных соединений хлоридами фосфора в присутствии триэтиламина / Т. В. Ким, Е. И. Киселева // *ЖОХ*. – 1987. – Т. 57, Вып. 4. – С. 807–813.
67. Сувалова, Е. А. Образование  $\alpha$ -ациламинополифторалкилфосфорильных производных при фосфит-фосфонатной и фосфинит-фосфиноксидной перегруппировках / Е. А. Сувалова, Т. И. Чудакова, П. П. Онысько, А. Д. Синица // *ЖОХ*. – 1995. – Т. 65, Вып. 7. – С. 1223–1224.
68. Heine, J. Trapping Reactions for Unstable [1-Chloro-2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl] Dialkyl Phosphites / J. Heine, G.-V. Rösenthaller // *Chem. Ber.* – 1988. – V. 121, N 2. – P. 379–381.
69. Francke, R. Phosphites and hexafluoroacetone-hexafluoroacetylacetones: a comparison / R. Francke, J. Heine, G.-V. Rösenthaller // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1990. – V. 49/50, N 1–4. – P. 377–380.
70. Mir, Q.-Ch. F-(Tri-*tert*-butoxy)phosphine and F-(Penta-*tert*-butoxy)phosphorene / Q.-Ch. Mir, R. W. Shreeve, J.M. Shreeve // *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* – 1980. – V. 8, N 3. – P. 331–333.

71. Миронов, В. Ф. Диспропорционирование бис(фторалкил)фосфитов в трис(фторалкил)фосфиты под действием оснований / В. Ф. Миронов, И. В. Коновалова // ЖОХ. – 1993. – Т. 63, Вып. 10. – С. 2228–2232.
72. Алексейчук, И. А. Фосфолипиды. Синтез 1-гидрокси-3-ацилоксипропилфосфоновых кислот и их производных / И. А. Алексейчук, Е. Н. Офицеров, И. В. Коновалова // ЖОХ. – 1992. – Т. 62, Вып. 4. – С. 786–796.
73. White, M. L. Synthesis, isomerization, and polymerization of mixed phosphoranimines / M. L. White, K. Matyjaszewski // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1996. – V. 34, N 2. – P. 277–289.
74. Фосс, В. Л. О взаимодействии ангидрида тетраэтилдиамидофосфористой кислоты с карбонильными соединениями / В. Л. Фосс, Н. В. Лукашев, Ю. Е. Цветков, И. Ф. Луценко // ЖОХ. – 1982. – Т. 52, Вып. 12. – С. 2183–2186.
75. Коновалова, И. В. Пентаалкоксифосфораны в реакциях алкилен-(1,1,3-тригидроперфторпропил)фосфитов с хлоралем и бромалем / И. В. Коновалова, Е. Н. Офицеров, Т. Н. Синяшина, В. Ф. Миронов, А. Н. Пудовик // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 5. – С. 1164–1167.
76. Миронов, В. Ф. Селективное дезоксигенирование диалкилфосфонсульфенилхлоридов при взаимодействии с 2-фторалкокси-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоланами / В. Ф. Миронов, Р. А. Мавлеев, И. В. Коновалова, Р. А. Черкасов // ЖОХ. – 1992. – Т. 62, Вып. 3. – С. 701–703.
77. Зверев, В. В. Фотоэлектронные спектры и электронные структуры фосфорорганических соединений. XVII.\* Производные Р (III), содержащие пирокатехиновый и салициловый фрагменты / В. В. Зверев, О. Ю. Миронова, З. Г. Бажанова, В. Ф. Миронов // ЖОХ. – 1993. – Т. 63, Вып. 11. – С. 2573–2584.
78. Artyushin, O.  $\alpha$ -Fluorinated cyclic amidophosphite ligands. Their synthesis, Rh complexes and catalytic activity in the hydroformylation of styrene / O. Artyushin, I. Odinets, E. Goryunov, I. Fedyanin, K. Lyssenko, T. Mastryukova, G.-V. Röshenthaler, T. Kégl, G. Keglevich, L. Kollár // J. Organomet. Chem. – 2006. – V. 691. – P. 5547–5559.

79. Denney, D. B. Preparation and Nuclear Magnetic Resonance Studies of pentacoordinated phosphorus compounds containing hexafluoroisopropoxy groups / D. B. Denney, D. Z. Denney, P. J. Hammond, L.-T. Liu, Yu-P. Wang // *J. Org. Chem.* – 1983. – V. 48. – P. 2159–2164.
80. Abdou, W. M. On the preparation and pseudorotation of certain monocyclic pentaoxyphosphoranes / W. M. Abdou, M. R. Mahran // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1986. – V. 26, N 1. – P. 119–127.
81. Odinets, I. Novel  $\alpha$ -fluorinated cyclic phosphite and phosphinite ligands and their Rh-complexes as suitable catalysts in hydroformylation / I. Odinets, T. Kégl, E. Sharova, O. Artyushin, E. Goryunov, G. Molchanova, K. Lyssenko, T. Mastryukova, G.-V. Röshenthaler, G. Keglevich, L. Kollár // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690. – P. 3456–3464.
82. Bohlen, R. Substitutionen und oxidative additionen an 2-chlor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan / R. Bohlen, G.-V. Roschenthaler // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1984. – V. 513. – P. 199–207.
83. Коновалова, И. В. Синтез циклических трифторацилфосфитов / И. В. Коновалова, В. Ф. Миронов, Е. Н. Офицеров, А. Н. Пудовик // *ЖОХ.* – 1983. – Т. 53, Вып. 2. – С. 470–471.
84. Bohlen, R. 1,2,2,2-Tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethylat als Nukleophil und oxydierendes Fluorierungsmittel für 2-Halogen-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan / R. Bohlen, G.-V. Röschenthaler // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1989. – V. 578. – С. 47–57.
85. Волковицкий, В. Н. Фторсодержащие диоксафосфоланы. 1,3,2-Диоксафосфоланы с 3-координационным атомом фосфора / В. Н. Волковицкий, Л. И. Зиновьева, Э. Г. Быховская, И. Л. Кнунянц // *Журн. Всесоюзн. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева* – 1974. – Т. 19, № 4 – С. 470–471.
86. Коновалова, И. В. Реакции пирокатехинтрифторацилфосфита со спиртами и кислотами / И. В. Коновалова, Е. Н. Офицеров, В. Ф. Миронов, В. И. Костюк, А. Н. Пудовик. / *ЖОХ.* – 1983. – Т. 53, Вып. 9. – С. 1945–1950.

87. Коновалова, И. В. Сохранение валентности атома фосфора в продукте реакции хлораля с пирокатехинтрифторацилфосфитом / И. В. Коновалова, Е. Н. Офицеров, В. Ф. Миронов, А. Н. Пудовик // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 1. – С. 236.
88. Yu, J. Conformational properties of cyclic pentaalkoxy phosphoranes: Apical–equatorial attachment and nonchair conformation of the phosphorus-containing six-membered ring / J. Yu, A. E. Sopchik, A. M. Arif, W. G. Bentrude, G.-V. Rösenthaller // *Heteroatom Chem.* – 1991. – V. 2. – P. 177–185.
89. Yu, J. H. Pentacovalent phosphorus-containing models of P(V) H<sub>2</sub>O- or Enzyme-cAMP adducts. Nonchair conformations of the phosphorus-containing rings as determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and X-ray crystallography / J. H. Yu, A. M. Arif, W. G. Bentrude // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 7451–7461.
90. Миронов, В. Ф. Реакция 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с гексафторацетоном простой синтез функциональных замещенных фторсодержащих фосфепанов / В. Ф. Миронов, И. В. Коновалова, Р. А. Мавлеев, А. Ш. Мухтаров, Е. Н. Офицеров, А. Н. Пудовик // *ЖОХ.* – 1991. – Т. 61, Вып. 10. – С. 2150–2154.
91. Губайдуллин, А. Т. Получение и сравнительный анализ строения и супрамолекулярной структуры диастереомеров 2-фторалкокси-2,5-диоксо-4,4-бис(трифторметил)-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов / А. Т. Губайдуллин, В. Ф. Миронов, Л. М. Бурнаева, И. А. Литвинов, А. Б. Добрынин, Е. И. Горюнов, Г. А. Ивкова, И. В. Коновалова, Т. А. Мاستрюкова // *ЖОХ.* – 2004. – Т. 74, Вып. 60. – С. 915–932.
92. Said, M. A. Crystal structure of (E)-1-{2-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)oxy]naphthalen-1-yl}-N-(4-fluorophenyl)methanimine / M. A. Said, B. L. Al Belewia, D. L. Hughes // *Acta Cryst.* – 2015. – V. E71. – P. 85–87.
93. Bohlen, R. A Stable spirocyclic tetraoxa(hydro)-phosphorane containing a six-membered ring / R. Bohlen, H. Hacklin, J. Heine, W. Offermann, G.-V. Rösenthaller // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1986. – V. 27, N 3. – P. 321–326.

94. Нифантьев, Э. Е. Синтез первого представителя бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов / Э. Е. Нифантьев, Т. С. Кухарева, В. И. Дьяченко, А. Ф. Коломиец // ЖОХ. – 1993. – Т. 63, Вып. 3. – С. 706–707.
95. Нифантьев, Э. Е. Первые представители хинолино-1,3,2-диоксафосфоринанов / Э. Е. Нифантьев, Т. С. Кухарева, В. И. Дьяченко, А. Ф. Коломиец, В. К. Бельский, Л. К. Васянина // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1995. – № 9. – С. 1817–1820.
96. Кухарева, Т. С. 2-Полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны / Т. С. Кухарева, Л. К. Васянина, М. Ю. Антипин, К. А. Лысенко, Э. Е. Нифантьев, Н. О. Соболева // ЖОХ. – 2001. – Т. 71, Вып. 4. – С. 551–557.
97. Görg, M. Hexafluoroacetone addition to amidophosphites / M. Görg, E. Lork, A. A. Kolomeitsev, G.-V. Rösenthaller // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 1997. – V. 127, N 1. – P. 15–25.
98. Pat. JP 04210695 A 199207. Preparation of aminophosphazene compounds / H. Suzuki, S. Katayama, F. Okada. – 1992; C. A. – 1992. – V. 117. – P. 25156h.
99. Пронс, В. Н. Синтез и некоторые свойства фторалкилфосфитов и фосфонитов / В. Н. Пронс, М. П. Гринблат, А. Л. Клебанский / ЖОХ. – 1975. – Т. 45, Вып. 11. – С. 2423–2426.
100. Francke, R. Aminophosphite und Aminophosphorane mit der 2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl-Gruppierung / R. Francke, R. Di Giacomo, D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1984. – V. 619. – P. 141–147.
101. Wisian-Neilson, R. H. Synthesis of new *N*-silylphosphinimines: Phosphazene precursors / R. H. Wisian-Neilson, R. H. Neilson // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19, N 7. – P. 1875–1878.
102. Storzer, W. Darstellung von 2-Amino-1.3.2.  $\lambda^3(\lambda^5)$ -dioxaphospholanen / W. Storzer, D. Schomburg, G.-V. Rösenthaller // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. – 1981. – V. 36. – P. 1071–1079.
103. Storzer, W. Oxidative additionen an 2-amino-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxaphospholan / W. Storzer, G.-V. Roschentaler, R. Schmutzler // Chem. Ber. – 1981. – V. 114. – P. 3609–3624.

104. Denney, D. B. Preparation and Structural Studies of a Number of Heterocyclic Phosphoranes / D. B. Denney, D. Z. Denney, L.-T. Liu // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 1985. – V. 22, N 1. – P. 71–84.
105. Takaku, H. Use of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl protecting group in the synthesis of DNA fragments via phosphoramidite intermediates / H. Takaku, T. Watanabe, S. Hamamoto // Tetrahedron Lett. – 1988. – V. 29, N 1. – P. 81–84.
106. Keat, R. Synthesis and properties of 2,4-dialkoxy-1,3-di-*t*-butylcyclophosph(III)-azanes / R. Keat, D.S. Rycroft, D.G. Thompson // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1979. – N 7. – P. 1224–1230.
107. Kamil, W. A. Synthesis and X-ray structure of *cis*-1,3-di-*tert*-butyl-2,4-bis(pentafluorophenoxy)-1,3,2,4-diazadiphosphetidine / W. A. Kamil, M. R. Bond, J.-M. Shreeve // Inorg. Chem. – 1987. – N 26. – P. 2015–2016.
108. Kamil, W. A. Syntheses and structural characteristics of new highly fluorinated di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidines // W. A. Kamil, M. R. Bond, R. D. Willett, J.-M. Shreeve // Inorg. Chem. – 1987. – N 26. – P. 2829–2833.
109. Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries / S. S. Zhang // J. Power Sources. – 2006. – V. 162, N 2. – P. 1379–1394.
110. Pat. US 2007/0048622 A1. Organic electrolytic solution and lithium battery using the same / J.-G. Yoon, S.-G. Doo, S.-S. Hwang, K.-S. Park, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov. – 2007; C. A. – 2007. – V. 146. – P. 277725.
111. Pat. JP 2017004603 A 20170105. Nonaqueous electrolyte and nonaqueous secondary battery using thereof / M. Aoki, D. Hirayama, H. Mimura. – 2017; C. A. – 2017. – V. 166. – P. 147888.
112. Pat. Eur 2746288 A1 20140625. Electrolyte additive and electrolyte including same and lithium rechargeable battery including electrolyte / D. Chernyshov, W.-C. Shin, P. A. Shatunov, A. Tereshchenko, V. Egorov, M. Khasanov, M.-H. Jeong. – 2014; C. A. – 2014. – V. 160. – P. 578867.
113. Pat. US 2014/0220426 A1. Phosphorus containing compound, method of preparing same, and electrolyte for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery including the same / D. Chernyshov, W.-C. Shin, V. Egorov, P. Shatunov,

- A. Tereshchenko, M. Khasanov, J.-Y. Yu, S.-I. Han, S.-H. Kim, D.-H. Kim, M.-H. Jeong, S.-T. Lee, T.-H. Bae, M.-H. Lee, E.-M. Lee, H.-R. Lee, M.-S. Kim, I.-H. Cho, E.-R. Cho, D.-M. Choi. – 2014; C. A. – 2014. – V. 161. – P. 309199.
114. Pat. US 2014/0308562 A1. Electrolyte for lithium secondary battery and lithium secondary battery including the same / M.-H. Jeong, S.-J. Kim, M.-H. Woo, H.-J. Park, M.-S. Kim, S.-Y. Cha, M.-J. Lee, V. Egorov, W.-Ch. Shin. – 2014; C. A. – 2014. – V. 161. – P. 615656.
115. Pat. KR 2015007145 A. Electrolyte additive for lithium secondary battery, electrolyte for lithium secondary battery including the same, and lithium secondary battery using the electrolyte / S.-I. Han, D. Chernyshov, U.-Ch. Shin, D.-H. Kim, B. A. Trofimov. – 2015; C. A. – 2015. – V. 162. – P. 276043.
116. Шмаков, А. Г. Исследование фосфорорганических, фторорганических, металлсодержащих соединений и твердотопливных газогенерирующих составов с добавками фосфорсодержащих соединений в качестве эффективных пламегасителей / А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, С. А. Якимов, Д. А. Князьков, В. Ф. Комаров, Г. В. Сакович // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 64–73.
117. Yanagisawa, S. Direct C-H arylation of (hetero)arenes with aryl iodides via rhodium catalysis / S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, N 36 – P. 11748–11749.
118. Liu, R. Generation of rhodium(I) carbenes from ynamides and their reactions with alkynes and alkenes / R. Liu, G. N. Winston-McPherson, Z.-Y. Yang, X. Zhou, W. Song, I. A. Guzei, X. Xu, W. Tang // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135, N 22. – P. 8201–8204.
119. Ueda, K.  $\beta$ -Selective C–H arylation of pyrroles leading to concise syntheses of lamellarins C and I / K. Ueda, K. Amaike, R. M. Maceiczky, K. Itami, J. Yamaguchi // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – P. 13226–13232.
120. Yanagisawa, S. Direct coupling of arenes and iodoarenes catalyzed by a rhodium complex with a strongly  $\pi$ -accepting phosphite ligand / S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami // Tetrahedron. – 2008. – V. 64. – P. 6073–6081.

121. Hosaka, H. Nucleoside phosphite, *O*-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl) deoxyribonucleosid-3'-yl phosphites. A versatile synthetic intermediate for phosphonate modified nucleotide and oligonucleotide synthesis / H. Hosaka, H. Nakamura, H. Funakoshi, H. Takaku // Chem. Lett. – 1992. – V. 21, N 6. – P. 935–938.
122. Dabkowski, W. Fluorination of trimethylsilyl phosphites and their structural analogues by sulfur chloride fluoride: Simple preparation of phosphorofluoridates and related compounds, including deoxynucleoside phosphorofluoridates / W. Dabkowski, F. Cramer, J. Michalski // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1992. – N 11. – P. 1447-1452.
123. Pat. JP 05186482 A 19930727. Manufacture of fluorine-containing N-trimethylsilylphosphazenes / H. Suzuki, S. Katayama, F. Okada; Shin Etsu Chem Co Ltd. – JP 16506691A; 10.06.1991; 27.07.1993.
124. Pat. JP 04120083 A 19920421. Manufacture of N-silyl phosphazene / F. Okada, H. Suzuki; Shin Etsu Chem Co Ltd. – JP 23943490A; 10.09.1990; 21.04.1992; C. A. – 1993. – V. 118. – P. 7498.
125. Pat. JP 04145090 A 19920519. Preparation of organocyclophosphazenes as flame-retardants for polymers / H. Suzuki, F. Okada; Shin Etsu Chem Co Ltd. – JP 26639390A; 05.03.1990; 19.05.1992.
126. Pat. JP 10017584 A 19980120. Preparation of phosphorus compounds as lubricating materials for magnetic recording medium / T. Furuya, K. Miyata. – 1998; C. A. – 1998. – V. 128. – P. 108515.
127. Sellers, K. Organic fluorine compounds. III. Some fluorinated phosphate esters / K. Sellers // J. Appl. Chem. – 1956. – N 6. – P. 45–48.
128. Pat. US 2890235. Trifluoromethyl-substituted triaryl phosphate esters / C. F. Raley. – 1959.
129. Захаров, Л. С. Каталитическое фосфорилирование полифторированных спиртов. Сообщение 1. Получение триполифторалкил- и арилполифторалкилфосфатов / Л. С. Захаров, В. В. Писаренко, Н. Н.

- Годовиков, М. И. Кабачник // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 11. – С. 2503–2508.
130. Кабачник, М. И. Каталитические методы синтеза полифторалкиловых эфиров кислот фосфора / М. И. Кабачник, Л. С. Захаров, Е. И. Горюнов, И. Ю. Кудрявцев, Г. Н. Молчанова, М. А. Курыкин, П. В. Петровский, Т. М. Щербинина, А. П. Ларетина // ЖОХ. – 1994. – Т. 64, Вып. 6. – С. 902–912.
131. Paciorek, K. J. L. Perfluoroalkyl- and perfluoroalkylether-substituted aromatic phosphates and phosphonates / K. J. L. Paciorek, W.-H. Lin, S. R. Masuda // J. Fluorine Chem. – 1998. – V. 88. – P. 55-61.
132. Гитель, П. О. Синтез и некоторые превращения трис( $\alpha,\alpha,\omega$ -трихлорперфторалкил)фосфатов / П. О. Гитель, Л. Ф. Осипова, О. П. Соловова, А. Я. Якубович // ЖОХ. – 1969. – Т. 39, Вып. 2. – С. 301–303.
133. Кабачник, М. И. Каталитические методы синтеза эфиров кислот пятивалентного фосфора, содержащих третичные полифторалкильные группы / М. И. Кабачник, Л. С. Захаров, Е. И. Горюнов, П. В. Петровский Каталитические методы синтеза эфиров кислот пятивалентного фосфора, содержащих третичные полифторалкильные группы // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 314, № 6 – С. 1415–1419.
134. Timperley, C. M. Fluorinated phosphorus compounds. Part 3. The synthesis of symmetrical and unsymmetrical fluoroalkyl phosphates / C. M. Timperley, I. Holden, I. J. Morton, M. J. Waters // J. Fluor. Chem. – 2000. – V. 106. – P. 153–161.
135. Timperley, C. M. Fluorinated phosphorus compounds. Part 1. The synthesis and reactions of some fluoroalkyl phosphoryl compounds / C. M. Timperley, M. Bird, J. F. Broderick, I. Holden, I. J. Morton, M. J. Waters // J. Fluor. Chem. – 2000. – V. 104. – P. 215–223.
136. Pat. US 2754318. Fluorinated phosphates / J. C. Conly. – N 215019; 10.03.1951; 10.07.1956; C. A. – 1957. – V. 51. – P. 5607.

137. Pat. US 2754316. Method of making fluorinated phosphate esters and resulting new compositions / J. C. Conly. – N 216271; 17.03.1951; 10.07.1956; C. A. – 1957. – V. 51. – P. 5605.
138. Кабачник, М. И. Каталитическое фосфорилирование кремнийсодержащих спиртов / М. И. Кабачник, Л. С. Захаров, Г. Н. Молчанова, П. В. Петровский // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – № 10. – С. 2397.
139. Timperley, C. M. Fluorinated phosphorus compounds. Part 9. The reactions of bis(fluoroalkyl) phosphorochloridates with oxygen nucleophiles / C. M. Timperley, M. Bird, M. J. Waters // J. Fluor. Chem. – 2005. – V. 126. – P. 892–901.
140. Ивин, С. З. О реакции диалкилфосфитов и диалкилфосфонитов с гексафторацетоном / С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Е. А. Фокин // ЖОХ. – 1967. – Т. 37, Вып. 11. – С. 2511–2512.
141. Timperley, C. M. The synthesis and reactions of dialkyl fluoroalkyl phosphates / C. M. Timperley, I. J. Morton, M. J. Waters, J. L. Yarwood // J. Fluor. Chem. – 1999. – V. 96. – P. 95-100.
142. Saunders, B. C. Esters containing phosphorus. Part V. Esters of substituted phosphonic and phosphonous acids / B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, I. G. E. Wilding // J. Chem. Soc. – 1948. – P. 699–703.
143. Марковский, Л. Н. Пента( $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидрополифторалкокси)фосфораны / Л. Н. Марковский, Н. П. Колесник, Ю. Г. Шермолевич // ЖОХ. – 1979. – Т. 49, Вып. 8. – С. 1764–1768.
144. Heine, J.  $\alpha$ -Hydroxyphosphonates and their isomeric phosphates from phosphonic acid esters and hexafluoroacetone / J. Heine, G-V. Rösenthaller // Chem.-Zeit. – 1989. – V. 113, N 5. – P. 186–188.
145. Janzen, A. F. Reaction of dialkyl phosphonates with hexafluoroacetone / A. F. Janzen, R. Pollitt // Can. J. Chem. – 1970. – V. 48. – P. 1987–1990.
146. Atherton, F. R. Studies on phosphorylation. Part III. Further observations on the reaction of phosphites with polyhalogen compounds in presence of bases and its application to the phosphorylation of alcohols / F. R. Atherton, A. R. Todd // J. Chem. Soc. – 1947. – P. 674–678.

147. Адамов В. М. Синтез, масс- и ЯМР спектры эфиров кислот фосфора, содержащих третичные полифторированные радикалы / В. М. Адамов, В. А. Бабаин, Б. Н. Беляев, Д. А. Васильев, В. А. Михалев, А. Э. Ритары // ЖОХ. – 1988. – Т. 58, Вып. 12. – С. 2771–2774.
148. Коновалова, И. В. Реакции эфиров и изоцианатов 2,2,2-трифторэтилфосфористой кислоты с карбонильными соединениями / И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, И. В. Логинова, А. Н. Пудовик // ЖОХ. – 1991. – Т. 61, Вып. 11. – С. 2476–2481.
149. Чугунов, В. С. Получение фторсодержащих триалкилфосфатов / В. С. Чугунов, Е. В. Сапгир // ЖОХ. – 1968. – Т. 38, Вып. 2. – С. 416.
150. Swarts, M. F. Sur la chaleur de formation de l'aniline et de quelquesuns de ses derives / M. F. Swarts // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1909. – N 28. – P. 155–165.
151. Фокин, А. В. Реакция пятиокси фосфора с  $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфторалканолами / А. В. Фокин, В. А. Комаров, А. Ф. Коломиец, А. И. Рапкин, К. И. Пасевина, Т. М. Потарина, О. В. Вереникин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 7. – С. 1574–1579.
152. Фокин, А. В. Некоторые реакции трис( $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфторалкил)фосфитов / А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, В. А. Комаров, А. И. Рапкин, К. И. Пасевина, О. В. Вереникин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – № 1. – С. 163–169.
153. Миронов, В. Ф. Реакции 2-алкокси-4Н-1,3,2-бензодиоксафосфорин-4-онов с галогензамещенными ацетоуксусными эфирами. Квантово-химическое изучение строения продуктов методом ППДП/2 / В. Ф. Миронов, М. Б. Бобров, Р. А. Мавлеев, Р. М. Аминова, И. В. Коновалова, К. И. Пашкевич, П. П. Чернов // ЖОХ. – 1993. – Т. 63, Вып. 4. – С. 797–809.
154. Алейников С. Ф. Взаимодействие эфиров кислот Р (III) с гидратом 1,5-дигидроперфторпентанала / С. Ф. Алейников, В. И. Крутиков, Л. И. Микишева, А. Н. Лаврентьев // ЖОХ. – 1984. – Т. 54, Вып. 4. – С. 968.

155. Миронов, В. Ф. Галогенквазифосфониевые соли в реакциях с альдегидами / В. Ф. Миронов, И. В. Коновалова, Л. М. Бурнаева // ЖОХ. – 1995. – Т. 65, Вып. 3. – С. 401–405.
156. Фокин, А. В. Окисление бис( $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфторалкил)- и трис( $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидроперфторалкил)фосфитов / А. В. Фокин, Ю. Н. Студнев, А. И. Рапкин, К. И. Пассевина, А. Ф. Коломиец // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – № 7. – С. 1641–1643.
157. Синяшина, Т. Н. Каталитическое действие хлораля и бромаля при окислении трис-(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфита кислородом / Т. Н. Синяшина, В. Ф. Миронов, Е. Н. Офицеров, И. В. Коновалова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 6. – С. 1451.
158. Чаузов, В. А. Синтез  $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидрополифторалкилхлорфосфатов взаимодействием  $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидрополифторалкилфосфитов с хлористым сульфуром / В. А. Чаузов, Ю. Н. Студнев, Л. И. Рагулин, А. А. Устинов, А. В. Фокин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 1. – С. 146–149.
159. Миронов, В. Ф. Особенности поведения фторалкилфосфитов в реакциях с хлоридами серы / В. Ф. Миронов, Р. А. Мавлеев, И. В. Коновалова, Р. А. Черкасов // ЖОХ. – 1994. – Т. 64, Вып. 8. – С. 1358–1361.
160. Миронов, В. Ф. Особенности взаимодействия 2-нитропентахлор-1,3-бутадиена с фосфорсодержащими нуклеофилами / В. Ф. Миронов, Л. М. Бурнаева, В. И. Поткин, И. В. Коновалова // ЖОХ. – 1993. – Т. 63, Вып. 10. – С. 2237–2239.
161. Миронов, В. Ф. Реакции присоединения пентафторфенокситетрахлор- и бис(пентафторфенокси)трихлорфосфоранов к хлоралю: сохранение координации атома фосфора / В. Ф. Миронов, И. В. Коновалова, Е. Н. Офицеров, Э. И. Гольдфарб // ЖОХ. – 1992. – Т. 62, Вып. 10. – С. 2231–2235.
162. Шермолевич, Ю. Г. Алкилирование альдегидов и кетонов пента( $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидрополифторалкокси)фосфоранами / Ю. Г. Шермолевич, Н. П. Колесник, З. З. Рожкова, А. В. Кашкин, Ю. Л. Бахмутов, Л. Н. Марковский // ЖОХ. – 1982. – Т. 52, Вып. 11. – С. 2526–2531.

163. Dalby, K. N. Models for nuclease catalysis: mechanisms for general acid catalysis of the rapid intramolecular displacement of methoxide from a phosphate diester / K. N. Dalby, A. J. Kirby, F. J. Hollfelder // Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1993. – N 7. – P. 1269–1281.
164. Wozniak, L. A. A new method of phosphorus-selenium bond cleavage. Stereocontrolled synthesis of P-chiral phosphoric-trifluoroacetic anhydrides / L. A. Wozniak, B. Krzyzanowska, W. J. Stec // J. Org. Chem. – 1992. – V. 57, N 22. – P. 6057–6060.
165. Libiszowski, J. Polymerization of Cyclic Esters of Phosphoric Acid. VI. Poly(alkyl Ethylene Phosphates). Polymerization of 2-Alkoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholans and Structure of Polymers / J. Libiszowski, K. Kaluzynski, S. Penczek // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. – 1978. – V. 16, N 6. – 1275–1283.
166. Волковицкий, В. Н. Фторсодержащие диоксафосфоланы. 1. Взаимодействие хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с гексафторацетоном / В. Н. Волковицкий, И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1973. – Т.18, №1. – С. 112-114.
167. Hacklin, H. Uber die reaktionen von 2-halogen-1,3,2-dioxaphosphorinanen mit hexafluoraceton / H. Hacklin, G.-V. Rösenthaller // Chem.-Ztg. – 1987. – V. 111, N 4. – P. 143–144.
168. Heine, J. Trimethylsilylphosphite und Hexafluoraceton: Phosphonate versus Dioxaphospholane – 1:1- und/oder 1:2-Addukte / J. Heine, G.-V. Rösenthaller // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. – 1988. – V 43. – P. 196–202.
169. Миронов, В. Ф. Реакции 3-алкокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с диэтиловым эфиром мезоксалевой кислоты и орто-хлоранилом. Синтез спирофосфоранов с эндоциклическим ангидридным фрагментом / В. Ф. Миронов, Л. А. Бурнаева, И. В. Коновалова, Г. А. Хлопушина, Р. А. Мавлеев, П. П. Чернов, А. Н. Пудовик // ЖОХ. – 1993. – Т. 63, Вып. 1. – С. 25–32.
170. Миронов, В. Ф. Реакция 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с метил-2-оксо-3,3,3-трифторпропионатом. Пространственное строение 2,5-

- диоксо-4-метоксикарбонил-4-трифторметил-2-этокси-6,7-бензо-1,4,2-диоксафосфепина / В. Ф. Миронов, А. Т. Губайдуллин, И. В. Коновалова, И. А. Литвинов, Л. М. Бурнаева, Т. А. Зябликова, С. В. Романов, Р. А. Мавлеев // ЖОХ. – 2000. – Т. 70, Вып. 11. – С. 1812–1832.
171. Mironov, V. F. Stereoselective PCO/POC-rearrangement of P–C-cage phosphorane in the reaction of 4,5-dimethyl-2-(2-oxo-1,2-diphenyl)ethoxy-1,3,2-dioxaphospholane with hexafluoroacetone / V. F. Mironov, M. N. Dimukhametov, S. V. Efimov, R. M. Aminova, F. Kh. Karataeva, D. B. Krivolapov, E. V. Mironova, V. V. Klochkov // *J. Org. Chem.* – 2016. V. 81, N 14. – P. 5837–5850.
172. Thuong, N. T. New method of preparation for phosphorylcholine, phosphorylhomocholeline, and their derivatives / N. T. Thuong, C. Pierre // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1974. – N 3–4, Pt. 2. – P. 667–671.
173. Lapienis, G. Cationic Polymerization of 2-alkoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinanes (1,3-propylene alkyl phosphates) / G. Lapienis, S. Penczek // *Macromolecules.* – 1977. – V. 10, N 6. – P. 1301–1306.
174. Миронов, В. Ф. Реакция 4-оксо-5-фенил-2-феноксид-1,3,2-диоксафосфолана с гексафторацетоном: расширение фосфоланового гетероцикла до фосфоринанового / В. Ф. Миронов, О. В. Цапаева, К. М. Еникеев, А. И. Коновалов // ЖОХ. – 2000. – Т. 70, Вып. 3. – С. 519–520.
175. Миронов, В. Ф. Реакции 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с хлоралем и бромалем. Рентгеноструктурный анализ 2,5-диоксо-2-фенил- и 2,5-диоксо-2-метокси-3-трихлорметил-6,7-бензо-1,4,2-диоксафосфепинов / В. Ф. Миронов, И. А. Литвинов, А. Т. Губайдуллин, Р. М. Аминова, Л. М. Бурнаева, Н. М. Азанчеев, М. Е. Филатов, И. В. Коновалова // ЖОХ. – 1998. – Т. 68, Вып. 7. – С. 1080-1095.
176. Kaukorat, T. The reaction of 2-hydro-2-oxo-5,6-benzo-1,3,2λ<sup>4</sup>-dioxaphosphorin-4-one with imines and carbonyl compounds. Unusual formation and first x-ray crystal structure determination of a benzodioxaphosphepinone ring system / T. Kaukorat, I. Neda, H. Thoennesen, P. G. Jones, R. Schmutzler // *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* – 1996. – V. 51, N 10. – P. 1501–1510.

177. Коновалова, К. В. Особенности взаимодействия 2-*R*-бензо[*e*]-1,3,2-диоксафосфорин-4-онов с перфтордиацетилом. Получение и пространственная структура 8-оксо-4,5-бис(трифторметил)-2-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-9,10-бензо-1,3,6,7-тетраокса-2-фосфаспиро[4.5]децена-4 / К. В. Коновалова., В. Ф. Миронов, Г. А. Ивкова, Э. Р. Загидуллина, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, М. А. Курыкин // *ЖОХ*. – 2005. – Т. 75, Вып. 4. – С. 587 – 599.
178. Hanes, R. E. Jr. Toward a stable hydroxyphosphorane / R. E. Jr. Hanes, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, K. N. Dalby / *Org. Lett.* – 2002. – V. 4, N 2. – P. 201–203.
179. Pat. Pol 167814 B1 19951130. Preparation of phosphorus triesters from selenophosphates or selenophosphamides / L. Wozniak, W. J. Stec. – PL 29528492A; 15.07.1992; 30.11.1995.
180. Baszczyński, O. Medicinal chemistry of fluorinated cyclic and acyclic nucleoside phosphonates / O. Baszczyński, Z. Janeba // *Med. Res. Rev.* – 2013. – V. 33, N 6. – P. 1304–1344.
181. Hecker, S. J. Prodrugs of Phosphates and Phosphonates / S. J. Hecker, M. D. Erion // *J. Med. Chem.* – 2008. – V. 51, N 8. – P. 2328-2345.
182. Piplani, M. Prodrugs of antiinfective agents: A Review / M. Piplani, A. C. Rana, P. C. Sharma // *J. Pharm. Sci.* – 2016. – V. 19, N 1. – P. 82–113.
183. Timperley, C. M. Fluorinated phosphorus compounds. Part 4. A lack of anticholinesterase activity for four tris(fluoroalkyl) phosphates // C. M. Timperley, D. J. Sellers, M. J. Waters // *J. Fluor. Chem.* – 2001. – V. 107, N 1. – P. 155–158.
184. Carroll, S. S. Antiviral efficacy upon administration of a HepDirect prodrug of 2'-C-methylcytidine to hepatitis C virus-infected chimpanzees / S. S. Carroll, K. Koeplinger, M. Vavrek, N. R. Zhang, L. Handt, M. MacCoss, D. B. Olsen, K. R. Reddy, Z. Sun, P. D. van Poelje, J. M. Fujitaki, S. H. Boyer, D. L. Linemeyer, S. J. Hecker, M. D. Erion // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 2011. – V. 55, N 8. – P. 3854–3860.
185. Yoshino, M. Physicochemical studies of bacteriorhodopsin reconstituted in partially fluorinated phosphatidylcholine bilayers / M. Yoshino, T. Kikukawa, H.

- Takahashi, T. Takagi, Y. Yokoyama, H. Amii, T. Baba, T. Kanamori, M. Sonoyama // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – V. 117. – P. 5422–5429.
186. Lakshmi Praveena, C. H. Synthesis characterization and antimicrobial activity of N-((5-((6-oxido-6-(4 substituted phenoxy)-4,8-dihydro-1H-[1,3,2] dioxaphosphepino [5,6-C]pyrazol-1-yl) methyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)carbamoyl) substituted benzene sulfonamides / C. H. Lakshmi Praveena, V. E. Rani, L. K. Ravindranath // *Int. J. Chem. Tech. Res.* – 2014–2015. – V. 7, N 1. – P. 55–67.
187. Bristow, L. J. Preclinical characterization of (R)-3-((3S,4S)-3-fluoro-4-(4-hydroxyphenyl)piperidin-1-yl)-1-(4-methylbenzyl)pyrrolidin-2-one (BMS-986169), a novel, intravenous, glutamate N-methyl-D-aspartate 2B (GluN2B) receptor negative allosteric modulator with potential in major depressive disorder / L. J. Bristow, J. Gulia, M. R. Weed, B. N. Srikumar, Y.-W. Li, J. D. Graef, P. S. Naidu, C. Sanmathi, J. Aher, T. Bastia, M. Paschapur, N. Kalidindi, K. V. Kumar, T. Molski, R. Pieschl, A. Fernandes, J. M. Brown, D. V. Sivarao, K. Newberry, M. Bookbinder, J. Polino, D. Keavy, A. Newton, E. Shields, J. Simmermacher, J. Kempson, J. Li, H. Zhang, A. Mathur, R. R. Kallem, M. Sinha, M. Ramarao, R. K. Vikramadithyan, S. Thangathirupathy, J. Warriar, J. J. Bronson, R. E. Olson, J. E. Macor, C. F. Albright, D. King, L. A. Thompson, L. R. Marcin, M. Sinz // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 2017. – V. 363, N 3. – P. 377–393.
188. Chen, H. Discovery of a potent (4R,5S)-4-fluoro-5-methylproline sulfonamide transient receptor potential ankyrin 1 antagonist and its methylene phosphate prodrug guided by molecular modeling / H. Chen, M. Volgraf, S. Do, A. Kolesnikov, D. G. Shore, V. A. Verma, E. Villemure, L. Wang, Y. Chen, B. Hu, A.-J. Lu, G. Wu, X. Xu, P.-W. Yuen, Y. Zhang, S. D. Erickson, M. Dahl, C. Brotherton-Pleiss, S. Tay, J. Q. Ly, L. J. Murray, J. Chen, D. Amm, W. Lange, D. H. Hackos, R. M. Reese, S. D. Shields, J. P. Lyssikatos, B. S. Safina, A. A. Estrada // *J. Med. Chem.* – 2018. – V. 61, N 8. – P. 3641–3659.
189. Milius, A. Synthesis of D-Glucose 3- and 6-(2-(perfluoroalkyl)ethyl phosphates): A new type of anionic surfactant for biomedical use / A. Milius, J. Greiner, J. G. Riess // *Carbohydr. Res.* – 1992. – V. 229, N 2. – P. 323–336.

190. Riches, J. A screening tool for Halon alternatives based on the flame ionisation detector / J. Riches, L. Knutsen, E. Morrey, K. Grant // *Fire Saf. J.* – 2002. – V. 37. – P. 287–301.
191. Timperley, C. M. Bis(fluoroalkyl)acrylic and methacrylic phosphate monomers, their polymers and some of their properties / C. M. Timperley, R. E. Arbon, M. Bird, S. A. Brewer, M. W. Parry, D. J. Sellers, C. R. Willis // *J. Fluor. Chem.* – 2003. – V. 121. – P. 23–31.
192. Aspern, N. Fluorine and lithium: Ideal partners for high-performance rechargeable battery electrolytes / N. Aspern, G-V. Rösenthaller, M. Winter, I. Cekic-Laskovic // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – P. 2–25.
193. Xu, K. Nonflammable electrolytes for Li-ion batteries based on a fluorinated phosphate / K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149, N 8. – P. A1079–A1082.
194. Shiga, T. Self-extinguishing electrolytes using fluorinated alkyl phosphates for lithium batteries / T. Shiga, Y. Kato, H. Kondo, C. Okuda // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – P. 5156–5163.
195. Mönnighoff, X. Post-mortem investigations of fluorinated flame retardants for lithium ion battery electrolytes by gas chromatography with chemical ionization // X. Mönnighoff, P. Murmann, W. Weber, M. Winter, S. Nowak // *Electrochim. Acta.* – 2017. – V. 246. – P. 1042–1051.
196. Xu, K. Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: I. Physical and electrochemical properties / K. Xu, M. S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, N 2. – P. A161–A169.
197. Nakagawa, H. In situ Raman study of graphite negative-electrodes in electrolyte solution containing fluorinated phosphoric esters / H. Nakagawa, Y. Domi, T. Doi, M. Ochida, S. Tsubouchi, T. Yamanaka, T. Abe, Z. Ogumi // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161, N 4. – P. A480–A485.
198. Pat. Eur 3038194 A1 20160629. Rechargeable lithium battery / H. Takase, H. Yokotsuji. – 2016; *C. A.* – 2016. – V. 165. – P. 155467.

199. Pat. US 2012/0244445 A1. Electrolyte for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery comprising same / S.-I. Han, W.-C. Shin, J.-Y. Yu, T.-H. Bae, M.-H. Lee, D. Chernyshov, A. Tereshchenko, P. Shatunov, B. A. Trofimov, N. K. Gusarova. – 2012; C. A. – 2012. – V. 157. – P. 525496.
200. Pat. US 2013/210976 A1. Fluorinated phosphates as surface active // S. Peng, A. M. Yake, X. Meng. – 2013; C. A. – 2013. – V. 159. – P. 349704.
201. Pat. US 8859799 B1. Partially fluorinated phosphates / R. B. Larichev, X. Meng, A. M. Yake. – 2014; C. A. – 2014. – V. 161. – P. 588221.
202. 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.
203. Altenbach, H.-J. Phosphor- und schwefelsubstituierte allene in der synthese. I. Einfache synthese von  $\beta$ -ketophosphonaten aus 1-alkin-3-olen / H.-J. Altenbach, R. Korff // Tetrahedron Lett. – 1981. – V. 22, N 51. – P. 5175–5178.
204. Ma, Sh. Palladium(0)-catalyzed highly regio- and stereoselective addition of organoboronic acids with 1,2-allenylphosphonates forming tri- or tetrasubstituted 1(*E*)-alkenylphosphonates / Sh. Ma, H. Guo, F. Yu // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71, N 17. – P. 6634–6636.
205. Schweifer, A. On the conversion of structural analogues of (*S*)-2-hydroxypropylphosphonic acid to epoxides by the final enzyme of fosfomycin biosynthesis in *S. fradiae* / A. Schweifer, F. Hammerschmidt // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2008. – V. 18, N 10. – P. 3056–3059.
206. Danowitz, A. M. Palladium-catalyzed [3,3]-rearrangement for the facile synthesis of allenamides / A. M. Danowitz, Ch. E. Taylor, T. M. Shrikian, A. K. Mapp // Org. Lett. – 2010. – V. 12, N 11. – P. 2574–2577.
207. Iorga, B. Dialkyl 1-alkynylphosphonates: a range of promising reagents / B. Iorga, F. Eymery, D. Carmichael, P. Savignac // Eur. J. Org. Chem. – 2000. – V. 2000, N 18. – P. 3103–3115.

208. Aimakov, O. A. Synthesis of 1,3,2-Dioxoazaphospholanes / O. A. Aimakov, A. Belgara, A. G. Maksimov // *Biochemistry & Physiology*. – 2017. – V. 6, N 1. – P. 1000216.
209. Dillon, K. B. The molecular structure of a 2-aryl-1,3,2-dioxaphospholane and its coordination behaviour towards platinum(II) species; molecular structures of four platinum(II) complexes / K. B. Dillon, A. E. Goeta, P. K. Monks, H. J. Shepherd // *Polyhedron*. – 2010. – V. 29, N 1. P. 606–612.
210. Keglevich, G. Borane and Platinum Complexes of Benzo-1,3,2-Dioxaphospholane Derivatives / G. Keglevich, A. Kerenyi, T. Kortvelyesi, K. Ludanyi, L. Drahos // *Lett. Org. Chem.* – 2010. – V. 7, N 3. – P. 235–239.
211. Johnson, K. R. D. A cascade reaction: ring-opening insertion of dioxaphospholane into lutetium alkyl bonds / K. R. D. Johnson, P. G. Hayes // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, N 6. – P. 2448–2457.
212. Howell, B. A. Pentaphenyl-1,3,2-dioxaphospholane as a Reactive Flame Retardant / B. A. Howell, J. Uzibor // *J. Vinyl Additive Technol.* – 2006. – V. 12, N 4. – P. 192–197.
213. Zang L. Novel star-shaped and hyperbranched phosphorus-containing flame retardants in epoxy resins / L. Zang, S. Wagner, M. Ciesielski, P. Müller, M. Döring // *Polym. Adv. Technol.* – 2011. – V. 22, N 7. – P. 1182–1191.
214. Верещагина Я. А. Конформационный анализ 4-метил-2-триметилсилокси-1,3,2-диоксафосфинана / Я. А. Верещагина, Э. А. Ишмаева, Д. В. Чачков, А. З. Алимова // *ЖОрХ*. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1330–1332.
215. Vereshchagina Y. A. Conformational analysis of 1,3,2-dioxaphospholane and pyrocatechine phosphite with  $\text{Os}(\text{O})\text{Cf}_3$  exocyclic substituents / Y. A. Vereshchagina, D. V. Chachkov, E. A. Ishmaeva, A. Z. Alimova // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 2013. – V. 188, N 1-3. – P. 137–139.
216. Liao S. In vitro evaluation of 9-(2-phosphonylmethoxyethyl)adenine ester analogues, a series of anti-HBV structures with improved plasma stability and liver release / S. Liao, S.-Y. Fan, Q. Liu, C.-K. Li, J. Chen, J.-L. Li, Z.-W. Zhang, Z.-Q.

- Zhang, B.-H. Zhong, J.-W. Xie // Arch. Pharm. Res. – 2014. – V. 37. – P. 1416–1425.
217. 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.
218. 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.
219. Bentrude W. G. Conformations of saturated phosphorus heterocycles. IV. Proton, carbon-13, and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of geometrical isomers of 2-Z-4-methyl- and 4-*tert*-butyl-1,3,2-dioxaphospholanes / W. G. Bentrude, H. V. Tan // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – V. 98, N 7. – P. 1850–1859.
220. Pouchoulin G. Analyse RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) de méthoxy-2 dioxaphospholanes-1,3,2 di- et tétraméthylés en position 4 et 5 / G. Pouchoulin, J. R. Llinas, G. Buono, E. J. Vincent // Org. Magn. Res. – 1976. – V. 8, N 10. – P. 518–521.
221. 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.
222. 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.
223. Gallagher, M. J. In: Phosphorus-31 NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis / Eds D. J. Verkade, L. D. Quin. – Deerfield Beach, Fla: VCH, 1987. – P. 297.
224. Quin, L. D. In: Phosphorus-31 NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis / Eds D. J. Verkade, L. D. Quin. – Deerfield Beach, Fla: VCH, 1987. – P. 391.
225. Нифантьев Э. Е. ЯМР исследование стереохимии 1,3,2-диоксафосфор(III)инанов / Э. Е. Нифантьев, С. Ф. Сорокина, А. А. Борисенко // ЖОХ. – 1985. – Т. 55, Вып. 8. – С. 1665–1684.
226. Bentrude W. G. Conformations of six-membered ring phosphorus heterocycles. Preferred axial orientation of methyl on phosphorus in a six-membered ring *tert*-butyl-substituted methylphosphonite / W. G. Bentrude, K. C. Yee, R. D. Bertrand, D. M. Grant // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – V. 93, N 3. – P. 797–798.
227. Teichert, J. F. Phosphoramidites: Privileged ligands in asymmetric catalysis / J. F. Teichert, B. L. Feringa // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49, N 14. – P. 2486–2528.
228. Гаврилов, К. Н. Диастереомерные *P,N*-бидентатные амидофосфиты на основе (*S,S*)- и (*R,R*)-гидробензоина как лиганды в Pd-катализируемом асимметрическом аллилировании / К. Н. Гаврилов, И. В. Чучелкин, С. В. Жеглов, Н. Н. Грошкин, И. М. Новиков, Е. А. Расторгуев, В. А. Даванков // Изв. АН. Сер. Хим. – 2011, № 10. – С. 2026–2030.
229. Gavrilov, K. N. Palladium catalyzed asymmetric reactions assisted by *P\*,P\**-bidentate bisdiamidophosphites based on 1,4-diols / K. N. Gavrilov, S. V. Zheglov, V. K. Gavrilov, M. G. Maksimova, V. A. Tafeenko, V. V. Chernyshev, K. P. Birin, I. S. Mikhel // Tetrahedron. – 2017. – V. 73, N 5. – P. 461–471.
230. Dabkowski, W. Diastereoisomerically pure dinucleosidylphosphorofluoridites and their application in stereospecific synthesis of dinucleosidylphosphorofluorido-

- thionates / W. Dabkowski, I. Tworowska, J. Michalski, F. Cramer // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – P. 1435–1436.
231. Michaelides, I. N. Synthesis of RNA containing 5-hydroxymethyl-, 5-formyl-, and 5-carboxycytidine / I. N. Michaelides, N. Tago, B. Viverge, T. Carell // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23, N 63. – P. 15894–15898.
232. Pujari, S. S. Chemical biology of N<sup>5</sup>-substituted formamidopyrimidine DNA adducts / S. S. Pujari, N. Tretyakova // *Chem. Res. Toxic.* – 2017. – V. 30, N 1. – P. 434–452.
233. Uzagare, M. C. A novel method for the labelling of peptides and proteins through a bioorthogonal Staudinger reaction by using 2-cyanoethyl phosphoramidites / M. C. Uzagare, I. Claussnitzer, M. Gerrits, W. Bannwarth // *Chem. Bio. Chem.* – 2012. – V. 13, N 15 – P. 2204–2208.
234. Durantie, E. A chiral phosphoramidite reagent for the synthesis of inositol phosphates / E. Durantie, S. Huwiler, J.-Ch. Leroux, B. Castagner // *Org. Lett.* – 2016. – V. 18, N 13. – P. 3162–3165.
235. Jud, L. An unconventional acid-labile nucleobase protection concept for guanosine phosphoramidites in RNA solid-phase synthesis / L. Jud, R. Micura // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23, N 14. – P. 3406–3413.
236. 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.
237. Rama, R. Effect of alkyl chain length of tri-n-alkyl phosphate extractants on the electrochemical behaviour of U(VI) in ionic liquid medium / R. Rama, A. Rout, K. A. Venkatesan, M. P. Antony // *J. Electroanalytic. Chem.* – 2016. – V. 771. – P. 87–93.
238. Xu, Y.-Zh. Nucleotides and oligonucleotides: mononucleotides. Ch. 4. / Y.-Zh. Xu, R. Narukulla. In: *Organophosphorus Chemistry: V. 43.* / Eds D. W. Allen, J. C. Tebby, D. Loakes. - Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014. – P. 117–145.

239. Nikolaev, A. V. Natural phosphoglycans containing glycosyl phosphate units: structural diversity and chemical synthesis / A. V. Nikolaev, I. V. Botvinko, A. J. Ross // *Carbohydr. Res.* – 2007. – V. 342, N 3-4. – P. 297–344.
240. Hardre, R. Mono, di and tri-mannopyranosyl phosphates as mannose-1-phosphate prodrugs for potential CDG-Ia therapy / R. Hardre, A. Khaled, A. Willemetz, T. Dupre, S. Moore, C. Gravier-Pelletier, Y. Le Merrer // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2007. – V. 17, N 1. – P. 152-155.
241. Pat. GE 2727479. Insecticide and acaricide made with phosphorus-containing compounds / G. Arend, W. Behrenz, H.-D. Block. – 1979; C. A. – 1979. – V. 90. – P. 138331.
242. Dahl, B. M. Improved synthesis of oligonucleotides with an allylic backbone. Oligonucleotides containing acyclic, achiral nucleoside analogues: *N*-1 or *N*-9-[3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)prop-1-enyl]nucleobases / B. M. Dahl, U. Henriksen, O. Dahl // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – V. 4, N 6. – P. 1115–1123.
243. Ohkubo, A. Synthesis of 5'-terminal capped oligonucleotides using O-N phosphoryl migration of phosphoramidite derivatives / A. Ohkubo, N. Tago, A. Yokouchi, Y. Nishino, K. Yamada, H. Tsunoda, K. Seio, M. Sekine // *Org. Lett.* – 2012. – V. 14, N 1. – P. 10–13.
244. Crich, D. Highly stereoselective synthesis of  $\alpha$ -d-mannopyranosyl phosphosugars / D. Crich, S. Picard // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74, N 24. – P. 9576–9579.
245. 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.
246. 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.

247. Трофимов, Б. А. Ацетилен: новые возможности классических реакций / Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова // Усп. хим. – 2007. – Т. 76, N 6. – С. 550–570.
248. Gusarova, N. K. Catalyst- and solvent-free addition of the P–H species to alkenes and alkynes: A green methodology for C–P bond formation / N. K. Gusarova, N. A. Chernysheva, B. A. Trofimov // Synthesis. – 2017. – V. 49, N 21. – P. 4783–4807.
249. Voronin, V. V. Acetylene in Organic Synthesis: Recent Progress and New Uses / V. V. Voronin, M. S. Ledovskaya, A. S. Bogachenkov, K. S. Rodygin, V. P. Ananikov // Molecules. – 2018. – V. 23, N 10. – P. 2442–2526.
250. Rostovtsev, V. V. A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes / V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V. 41, N 14. – P. 2596–2599.
251. Grischenko, L. A. Modification of arabinogalactan propargyl ethers by triazolyl functions / L. A. Grischenko, L. N. Parshina, L. I. Larina, L. N. Novikova, B. A. Trofimov // Carbohydrate Polymers. – 2015. – V. 115. – P. 294–304.
252. Erzunov, D. A. CuAAC Synthesis and Anion Binding Properties of Bile Acid Derived Tripodal Ligands / D. A. Erzunov, G. V. Latyshev, A. D. Averin, I. P. Beletskaya, N. V. Lukashev // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – V. 2015, N 28. – P. 6289–6297.
253. Стародубцева, Р. Р. Реакции диалкил (3,5-ди-трет-бутил-4-оксоциклогекс-2,5-диенидиденеметил)фосфонатов со спиртами и некоторые превращения аддуктов / Р. Р. Стародубцева, Э. М. Гибадуллина, Н. Б. Пазилова, В. И. Сякаев, М. А. Пудовик, А. Р. Бурилов // ЖОХ. – 2017. – Т. 87, Вып. 9. – С. 1424–1428.
254. 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.
255. Кудрявцев, И. Ю. Каталитическое фосфорилирование полифторалканов. Сообщение 9. Фосфорилирование 1,1-дигидрополифторалканолов в присутствии хлоридов металлов I группы периодической системы / И. Ю. Кудрявцев, Л. С. Захаров, М. И. Кабачник // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1982. – № 11. – С. 2535–2540.
256. Nalibayeva, A. Prospects for using a new phosphorus-containing extractant in uranium technology / A. Nalibayeva, G. Bishimbayeva, S. Saidullayeva, M. Kopbaeva, S. Verkhoturova, S. Arbuzova, N. Gusarova, U. Kydyrbayeva // The 6<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2018): Book of Abstracts. – Astana, Kazakhstan. – 2018. – P. 92.
257. Shi, D. Q. Synthesis and biological activity of cis 2-(6-chloropyridine-3-yl)methylamino-4-substitutedphenyl-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinane 2-oxides / D. Q. Shi, Y. Liu, A. D. Feras, X. S. Tan, J. X. Chen // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 2005. – V. 180, N 8. – P. 1937–1946.
258. Dadapeer, E. Synthesis and biological activity of alkyl -2-[5-(hydroxymethyl)-5-nitro-2-oxo-1,3,2λ5-dioxaphosphinan-2-yl]amino acid esters / E. Dadapeer, K. Reddi Mohan Naidu, M. Ramesh, C. Naga Raju, M. Nagalakshmi Devamma // J. Chem. Pharm. Res. – 2010. – V. 2, N 3. – P. 109–116.
259. Bhavani Aiswarya, K. S. Synthesis and anti-microbial activity of novel mannich bases containing 2-phenoxy-1,3,2-dioxaphospholanes and Indole systems / K. S. Bhavani Aiswarya, P. Jagadeeswara Rao, Y. N. Spoorthy, D. Ishrath Begum, L. K. Ravindranath // J. Chem. Pharm. Res. – 2012. – V. 4, N 8. – P. 4052–4059.
260. Sun, G.-Q. Solubility of 1,3,2-dioxaphosphorinane-5,5-dimethyl-2-(2,4,6-tribromophenoxy)-2-oxide in selected solvents / G.-Q. Sun, L.-Sh. Wang, J.-Ch. Du, Ch.-M. Qi // Fluid Phase Equilib. – 2013. – V. 360. – P. 97–105.

261. Fontaine, G. Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate / G. Fontaine, S. Bourbigot, S. Duquesne // *Polym. Degrad. Stab.* – 2008. – V. 93, N 1. – P. 68–76.
262. Hoang, D. Flame retardation performances of novel aryl cyclic phosphorus flame retardants when applied to highly flammable polymers / D. Hoang, J. Kim // *Macromol. Res.* – 2013. – V. 21, N 2. – P. 184–193.
263. Quintero, L. Conformational and configurational study of 2-phenyl-4-aryl-1,3,2-dioxaphosphonates derived from xylofuranose derivatives. The anomeric effect in the spontaneous isomerization of cyclic phosphonates / L. Quintero, H. Hopfl, M. Sosa-Rivadeneira, A. Ortiz, R. L. Meza-Leyn, S. Cruz-Gregorio, F. Sartillo-Piscil // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53, N 35. – P. 4727–4732.
264. Ślepokura, K. A. Reversible *chair* ↔ *skew* conformational interconversion of 1,3,2-dioxaphosphorinane ring in the solid state / K. A. Ślepokura // *Acta Cryst.* – 2016. – V. B72. – P. 117–125.
265. Azarakhshi, F. A theoretical study on applying conformational analysis of 2-halo-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinanes / F. Azarakhshi, N. Farhadyar, M. Khaleghian // *J. Appl. Chem. Res.* – 2016. – V. 10, N 1. – P. 83–94.
266. Iwasaki Y. Modern synthesis and thermoresponsivity of polyphosphoesters. In: *Biomedical engineering - frontiers and challenges* / Ed. R. Fazel. – InTech, 2011. – P. 1–24.
267. Müller, L. K. Multifunctional poly(phosphoester)s with two orthogonal protective groups / L. K. Müller, T. Steinbach, F. R. Wurm // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 42881–42888.
268. Pallitsch, K. The stereochemical course of the  $\alpha$ -hydroxyphosphonate–phosphate rearrangement / K. Pallitsch, A. Roller, F. Hammerschmidt // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21, N 28. – P. 10200–10206.
269. Markley, J. L. Phosphate tether-mediated ring-closing metathesis for the generation of *P*-stereogenic, *Z*-configured bicyclo[7.3.1]- and bicyclo[8.3.1]phosphates / J. L. Markley, S. Maitra, P. R. Hanson // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81, N 3. – P. 899–911.

270. 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.
271. 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.
272. Denney, D. B. Stereochemistries of some reactions of cyclic stereoisometric phosphites / D. B. Denney, D. Z. Denney, S. G. Schutzbank // *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* – 1980 – V. 8, N 3. – P. 369–372.
273. Nash, K. L. Fundamental investigations of separations science for radioactive materials / K. L. Nash, R. E. Barrans, R. Chiarizia, M. L. Dietz, M. P. Jensen, P. G. Rickert, B. A. Moyer, P. V. Bonnesen, J. C. Bryan, R. A. Sachleben // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2000. – V. 18, N 4. – P. 605-631.
274. Меньшиков, В. И. Концентрирование золота, серебра, палладия, платины и рутения фосфорорганическими экстрагентами / В. И. Меньшиков, И. Ю. Воронова, О. А. Пройдакова, С. Ф. Малышева, Н. И. Иванова, Н. А. Белогорлова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // *ЖПХ*. – 2009. – Т. 82, вып. 2. – С. 189-195.
275. Crossland, I. Nuclear fuel cycle science and engineering / Elsevier, 2012. – 626 p.
276. Пат. Казахстан 28579. Способ извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания / М. Ж. Садыков и др. – 2014.
277. McKay, H. A. C. The PUREX process. In: Science and technology of tributyl phosphate / Ed. B. Raton. – CRC Press, Inc., 1990. – P. 11.
278. Schulz, W. W. Science and Technology of Tributyl Phosphate / W. W. Schulz, K. Bender, L. Burger, J. Navratil / Ed. B. Raton. – CRC Press, Inc., 1990. – 352 p.
279. Burger, L. L. The solubility of tributyl phosphate in aqueous solutions / L. L. Burger, R. Forsman / Hanford Works: Richland, Wash, 1951. – 18 p. DOI: 10.2172/4349304

280. Nalibayeva, A. M. Bis(2,2,2-trifluoroethyl)(2-cyanoethyl) phosphate – a new uranium extragent / A. M. Nalibayeva, G. K. Bishimbayeva, S. A. Saidullayeva, M. P. Копбайева, S. I. Verkhoturova, S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova // *News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*. – 2020. – V. 1, N 439. – P. 109-115.
281. Чмутова, М. К. Экстракция актиноидов и лантаноидов дифенил[дибутилкарбамоилметил] фосфиноксидом в отсутствие растворителя / М. К. Чмутова, Ю. М. Куляко, М. Н. Литвина, Д. А. Маликов, Б. Ф. Мясоедов // *Радиохимия*. – 1998. – Т. 40, № 3 – С. 241- 247.
282. Rubo, A. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / A. Rubo, R. Kellens, J. Reddy, N. Steier, W. Hasenpusch / Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. – 344 p.
283. Нетрусов, А. И. Практикум по микробиологии: учебное пособие / ред. А. И. Нетрусов [и др.]. М.: Академия, 2005. – 608 с.
284. Кормачев, В. В. Препаративная химия фосфора / В. В. Кормачев, М. С. Федосеев. – Пермь: УрО РАН, 1992. – 458 с.
285. Verfürth, U., Asymmetrische Synthese chiraler Phosphorverbindungen durch destruktiv-selektive oxidation von P(III)-Verbindungen mittels chiraler Oxaziridine / U. Verfürth, I. Ugi // *Chem. Ber.* – 1991. – V. 124, N 7. – P. 1627–1634.
286. Troitskaya, L. L. Hydroxyferrocene as a prochiral analog of phenols: cyclopalladation of a mixed phosphite ester of hydroxyferrocene / L. L. Troitskaya, S. T. Ovseenko, Yu. L. Slovokhotov, I. S. Neretin, V. I. Sokolov // *J. Organometal. Chem.* – 2002. – V. 642, N 1-2. – P. 191–194.
287. Denney, D. B. Preparation and chemistry of penta- and hexacoordinated phosphorus compounds containing trifluoroethoxy groups / D. B. Denney, D. Z. Denney, P. J. Hammond, Y.-P. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, N 7. – P. 1785–1789.
288. Scotson, J. L. Phosphorothioate anti-sense oligonucleotides: the kinetics and mechanism of the sulfurisation of phosphites by phenylacetyl disulfide (PADS) / J.

- L. Scotson, B. I. Andrews, A. P. Lawsa, M. I. Page // *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – V. 14. – P. 10840–10847.
289. Cullis, P. M. On the mechanism of reaction of activated phosphoryl compounds with phosphoryl anions: a reassessment of the role of dioxadiphosphetanes / P. M. Cullis, A. D. Kaye, S. Trippett // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1987. – N 19. – P. 1464–1466.
290. Yasuda, H. High molecular weight poly(2-methoxy-1,3,2-dioxaphospholane 2-oxide) by ring-opening catalysis of tertiary amines. initiation and stepwise propagation mechanisms as studied by the stoichiometric reaction with triethylamine / H. Yasuda, M. Sumitani, K. Lee, T. Araki, A. Nakamura // *Macromolecules.* – 1982. – N 15. P. 1231–1237.
291. Stec, W. Stereochemistry of organophosphorus cyclic compounds-II: stereospecific synthesis of cis- and trans-2-halogeno-2-oxo-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinans and their chemical transformations / W. Stec, M. Mikolajczyk // *Tetrahedron.* – 1973. – V. 29, N 3. – P. 539–546.