

УДК 547.34

ПОЛИФТОРАЛКИЛФОСФАТЫ С ПРОПАРГИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2019 г. С. И. Верхотурова^а, А. М. Налибаева^б, С. Н. Арбузова^а, Т. И. Казанцева^а,
С. В. Зинченко^а, В. Л. Михайленко^с, Н. А. Чернышева^а, Г. К. Бишимбаева^б,
Н. К. Гусарова^а, Б. А. Трофимов^{а, *}

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

^б Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

^с Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

Поступило в Редакцию 29 декабря 2018 г.
После доработки 29 декабря 2018 г.
Принято к печати 11 января 2019 г.

Полифторалкилдихлорфосфаты легко реагируют с пропаргильным спиртом в достаточно мягких условиях (22–62°C, 3 ч, пиридин–толуол), образуя неизвестные ранее бис(2-пропинил)-полифторалкилфосфаты с выходом 36–41%, тройная связь в которых способна участвовать в реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

Ключевые слова: полифторалкилдихлорфосфаты, алкилдихлорфосфаты, пропаргильный спирт, бис(2-пропинил)полифторалкилфосфаты, бис(2-пропинил)алкилфосфаты, азид-алкиновое циклоприсоединение

DOI: 10.1134/S0044460X19040115

В последние годы фторалкилфосфаты привлекают все большее внимание исследователей как эффективные антипирены (например, негорючие добавки к электролитам для Li-ионных батарей [1–5]), компоненты для создания поверхностно-активных материалов [6, 7], а также перспективные прекурсоры для дизайна лекарственных средств [8–11]. Введение в молекулу фторалкилфосфатов дополнительных реакционноспособных групп открывает новые возможности для широкого использования этих соединений в направленном органическом синтезе. В этом отношении перспективны фторалкилфосфаты с пропаргильными заместителями, тройная связь в которых может вступать далее в различные атом-экономные реакции присоединения и циклоприсоединения [12–14], в частности, в реакцию азид-алкинового циклоприсоединения [14, 15–18].

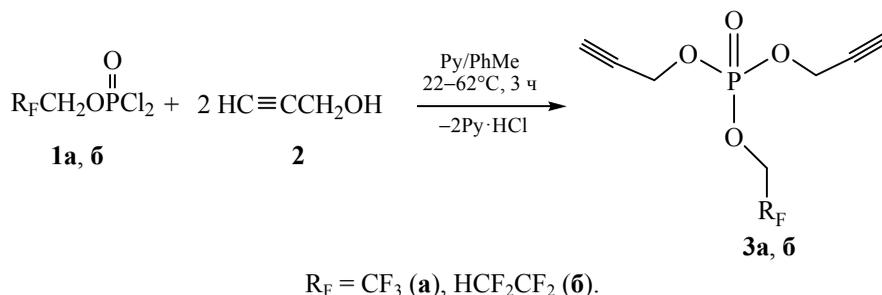
В настоящей работе мы впервые сообщаем о синтезе функциональных фосфатов, содержащих одновременно фторалкильные и пропаргильные группы. Синтез реализован на основе реакции 2,2,2-трифторэтил- и 2,2,3,3-тетрафторпропилдихлор-

фосфатов **1a**, **б** с пропаргильным спиртом **2** в системе пиридин–толуол. Мониторинг осуществляли методом спектроскопии ЯМР ³¹P по исчезновению сигналов исходных дихлорфосфатов **1a**, **б** в области 9–10 м. д. и появлению сигналов целевых бис(2-пропинил)полифторалкилфосфатов **3a**, **б** в области –1–0 м. д. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 2 ч с конверсией исходных фторалкилдихлорфосфатов **1a**, **б** 80%. Для достижения полной конверсии реакционную смесь дополнительно нагревали при 60–62°C в течение 1 ч (схема 1).

В оптимизированных условиях (22–62°C, 3 ч, система Ру–толуол) выход фосфатов **3a**, **б** близок к количественному (ЯМР ³¹P). Однако выделение фосфатов **3a**, **б** из реакционной смеси и особенно их очистка перегонкой в вакууме приводит к значительному снижению препаративного выхода (до 36–41%) целевых соединений за счет их значительного осмоления.

Подобранные условия оказались также подходящими для синтеза бис(2-пропинил)этил- и

Схема 1.



бис(2-пропинил)пропилфосфатов **3в**, **г** из этил (пропил)дихлорфосфатов **1в**, **г** и пропаргильного спирта (препаративный выход соединений **3в**, **г** достигал 38 и 42% соответственно).

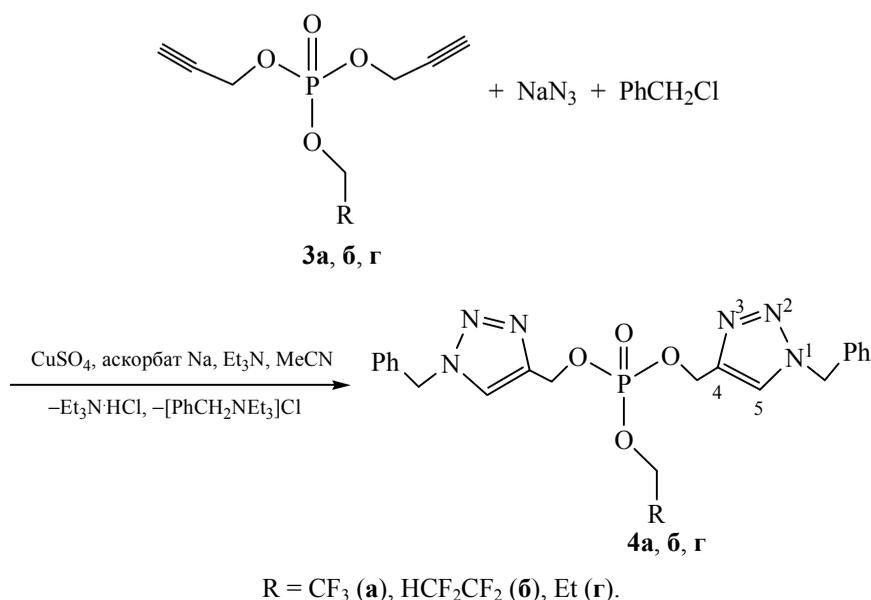
На примере дипропаргилфосфатов **3а**, **б** и **3г** получены предварительные результаты о возможности использования синтезированных соединений в реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Так, фосфаты **3а**, **б** и **3г** реагируют с бензилазидом (который генерируется *in situ* из азидата натрия и бензилхлорида) как терминальные диацетилены, образуя бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)алкилфосфаты **4а**, **б** и **4г**. Реакция протекает при комнатной температуре за 4 (**3а**, **б**) или 7 ч (**3г**) при использовании традиционной каталитической системы CuSO₄–аскорбат натрия–Et₃N [15, 16] в среде водного ацетонитрила (схема 2). В отсутствие триэтиламина при прочих равных условиях реакция не реализуется. Структура

синтезированных триазолов **4** однозначно доказана методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F и ³¹P, в том числе с использованием двумерной спектроскопии ЯМР (COSY, HSQC, HMBC).

В ходе данного процесса образуются также гидрохлорид триэтиламмония и хлорид триэтилбензиламмония. Попытки очистить целевые соединения **4** от указанных солей (флеш-хроматография на Al₂O₃ или на силикагеле, элюент – хлороформ, дихлорметан, ацетон) не привели к желаемому результату. Более того, триазолы **4** в этих растворителях неустойчивы и претерпевают превращения, возможно, полимеризацию, поскольку в спектрах ЯМР ¹H и ³¹P появляются уширенные неразрешенные сигналы.

Известно, что пропаргильные соединения (например, пропаргильные эфиры, *N*-пропаргилпирролы, *N*-пропаргилимидазол, *N*-пропаргил-1,2,4-триазол) в присутствии сильных оснований (*t*-

Схема 2.



ВуОК, КОН–ДМСО) легко подвергаются протропной изомеризации (при температуре 20–45°C) [12]. В то же время оказалось, что синтезированные дипропаргилфосфаты **3** (показано на примере соединений **3б** и **3г**) при нагревании до 97–98°C в течение 3 ч в системе *t*-ВуОК(30 моль%)–ДМСО-*d*₆ устойчивы и не претерпевают никаких изменений, согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H и ³¹P.

Таким образом, на основе реакции полифторалкилдихлорфосфатов с пропаргильным спиртом, легко протекающей в системе пиридин–толуол в мягких условиях (22–62°C, 3 ч), разработан удобный метод синтеза неизвестных ранее полифторалкилфосфатов с пропаргильными заместителями. Синтезированные соединения являются перспективными прекурсорами лекарственных средств, востребованными компонентами для дизайна инновационных материалов и реакционно-способными строительными блоками для элементо-органического синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ³¹P получены на спектрометрах Bruker DPX 400 и Bruker AV-400 (400.13, 101.61, 40.55, 376.50 и 161.98 МГц соответственно), внутренний стандарт – ГМДС (¹H, ¹³C), MeNO₂ (¹⁵N), CFCl₃ (¹⁹F), внешний стандарт – 85%-ная H₃PO₄ (³¹P). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C использовали двумерные гомо- и гетероядерные методы спектроскопии ЯМР (COSY, HSQC, HMBC). ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS 25 в тонком слое. Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) получены на приборе GCMS-QP5050A Shimadzu.

Исходные полифторалкилдихлорфосфаты **1а**, **б** были получены из POCl₃ и полифторалканолов в присутствии LiCl по известной методике [10, 19]; алкилдихлорфосфаты **1в**, **г** получали по методике [20].

Общая методика синтеза бис(2-пропинил)-алкилфосфатов 3а–г. К раствору дихлорфосфата **1** (0.04 моль) в 80 мл толуола добавляли по каплям раствор пропаргильного спирта (0.08 моль, 4.49 г) и пиридина (0.09 моль, 7.12 г) в 15 мл толуола в течение 1 ч при комнатной температуре и перемешивании. Наблюдалось 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 декантирования органического слоя, растворяли в 30 мл воды, водный раствор экстрагировали дихлорметаном (5 × 20 мл). Растворы дихлорметана объединяли, промывали последовательно насыщенным водным раствором NaHCO₃ (5 × 20 мл) и водой (5 × 20 мл), сушили над Na₂SO₄. Дихлорметан отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

Бис(2-пропинил)(2,2,2-трифторэтил)фосфат (3а). Выход 4.2 г (41%), прозрачная жидкость, т. кип. 62–64°C (0.4 мм рт. ст.), *d*₄²⁰ 1.3470, *n*_D²⁰ 1.4098. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3303 с, 3246 с, 3008 с_p, 2973 с_p, 2955 с_p, 2889 с_p, 2829 с_p, 2744 с_p, 2596 с_p, 2440 с_p, 2413 с_p, 2256 с_p, 2132 с, 1992 с_p, 1915 с_p, 1807 с_p, 1624 с_p, 1455 с_p, 1423 с_p, 1376 с_p, 1276 с, 1178 с, 1109 с_p, 1033 с, 994 с_p, 886 с_p, 777 с_p, 689 с_p, 658 с_p, 505 с_p. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.65 т (2H, CH \equiv , ⁴J_{HH} = 2.3 Гц), 4.41 к (2H, CF₃CH₂, ³J_{HF} = 8.0, ³J_{HP} = 8.0 Гц), 4.74 д. д (4H, \equiv CCH₂, ³J_{HP} = 10.7, ⁴J_{HH} = 2.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: 56.0 д (\equiv CCH₂, ²J_{CP} = 4.9 Гц), 63.8 к. д (CF₃CH₂, ²J_{CF} = 38.2, ²J_{CP} = 4.4 Гц), 76.6 д (C \equiv , ³J_{CP} = 7.1 Гц), 76.9 (CH \equiv), 122.4 к. д (CF₃, ¹J_{CF} = 277.6, ³J_{CP} = 10.5 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ _F, м. д.: -75.0 т (CF₃, ³J_{HF} = 8.0 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ _P -0.9 м. д. Найдено, %: C 37.32; H 3.24; F 22.24; P 11.78. C₈H₈F₃O₄P. Вычислено, %: C 37.52; H 3.15; F 22.25; P 12.09.

Бис(2-пропинил)(2,2,3,3-тетрафторпропил)-фосфат (3б). Выход 4.1 г (36%), прозрачная жидкость, т. кип. 85–87°C (0.4 мм рт. ст.), *d*₄²⁰ 1.3802, *n*_D²⁰ 1.4128. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3305 с, 3246 с_p, 3005 с_p, 2964 с_p, 2889 с_p, 2853 с_p, 2440 с_p, 2132 с_p, 1984 с_p, 1913 с_p, 1806 с_p, 1657 с_p, 1455 с_p, 1414 с_p, 1376 с_p, 1286 с, 1237 с_p, 1213 с_p, 1189 с_p, 1109 с_p, 1034 с, 994 с_p, 949 с_p, 886 с_p, 833 с_p, 778 с_p, 733 с_p, 677 с_p, 647 с_p, 549 с_p, 510 с_p. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.65 т (2H, CH \equiv , ⁴J_{HH} = 2.4 Гц), 4.43 т. д. т (2H, CF₂CH₂O, ³J_{HF} = 12.1, ³J_{HP} = 7.0, ⁴J_{HF} = 1.3 Гц), 4.74 д. д (4H, \equiv CCH₂O, ³J_{HP} = 10.9, ⁴J_{HH} = 2.4 Гц), 5.96 т. т (1H, CHF₂, ²J_{HF} = 53.1, ³J_{HF} = 4.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: 56.0 д (\equiv CCH₂O, ²J_{CP} = 4.7 Гц), 63.4 т. д (CF₂CH₂O, ²J_{CF} = 30.2, ²J_{CP} = 4.7 Гц), 76.4 д (C \equiv , ³J_{CP} = 6.9 Гц), 77.0 (CH \equiv), 109.0 т. т (CHF₂, ¹J_{CF} = 250.4, ²J_{CF} = 34.9 Гц), 113.7 т. т. д (CF₂, ¹J_{CF} = 251.3, ²J_{CF} = 27.3 Гц, ³J_{CP} = 9.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: -138.4 д (CHF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 53.1$ Гц), -125.2 м (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{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 (Зв). Выход 3.1 г (38%), прозрачная жидкость, т. кип. $85-87^\circ\text{C}$ (0.4 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1560, n_D^{20} 1.4500 (n_D^{20} 1.4488 [21]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3295 с, 3229 с, 2987 с, 2945 с, 2913 с, 2883 с, 2826 с, 2779 с, 2747 с, 2636 с, 2529 с, 2438 с, 2127 с, 2080 с, 2024 с, 1899 с, 1783 с, 1637 с, 1479 с, 1451 с, 1395 с, 1374 с, 1277 с, 1166 с, 1031 с, 995 с, 857 с, 851 с, 754 с, 688 с, 649 с, 560 с. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , 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 к (2H, MeCH_2O , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{HP}} = 7.1$ 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}C (CDCl_3), δ_{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 (MeCH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 75.7 ($\text{CH}\equiv$), 76.9 д ($\text{C}\equiv$, $^3J_{\text{CP}} = 7.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{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 (Зг). Выход 3.6 г (42%), прозрачная жидкость, т. кип. $87-89^\circ\text{C}$ (0.4 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1206, n_D^{20} 1.4511 (n_D^{20} 1.4512 [21]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3295 с, 3228 с, 2972 с, 2942 с, 2901 с, 2882 с, 2743 с, 2689 с, 2438 с, 2128 с, 1922 с, 1817 с, 1623 с, 1455 с, 1394 с, 1375 с, 1351 с, 1277 с, 1153 с, 1029 с, 994 с, 944 с, 910 с, 873 с, 782 с, 688 с, 648 с, 558 с, 383 с. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , 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, $\text{CH}\equiv$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Гц), 4.05 д. к (2H, EtCH_2O , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$ Гц), 4.67 д. д (4H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HP}} = 10.1$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.0 (Me), 23.6 д (MeCH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Гц), 55.2 д ($\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J_{\text{CP}} = 4.9$ Гц), 70.1 д (EtCH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Гц), 76.1 ($\text{CH}\equiv$), 77.5 д ($\text{C}\equiv$, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -0.2 м. д. Найдено, %: С 50.05; Н 6.12; P 14.05. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 50.01; Н 6.06; P 14.33.

Общая методика синтеза бис(1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)алкилфосфатов (4а, б, г). К раствору бис(2-пропинил)алкилфосфата **3** (0.85 ммоль) в 2 мл ацетонитрила последовательно добавляли бензилхлорид (1.7 ммоль, 0.215 г), азид натрия (1.7 ммоль, 0.11 г), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (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_2O . Реакционную смесь перемешивали в атмосфере азота при комнатной температуре в течение 4 (**3а, б**) или 7 ч (**3г**), затем фильтровали. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме и анализировали. Согласно данным спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P), полученный продукт представлял собой смесь бис(1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)алкилфосфата **4**, гидрохлорида триэтиламмония и хлорида триэтилбензиламмония (были идентифицированы методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{15}N с использованием заведомых образцов).

Бис(1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)(2,2,2-трифторэтил)фосфат (4а). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.05 д. к (2H, CF_3CH_2 , $^3J_{\text{HP}} = 6.3$, $^3J_{\text{HF}} = 8.9$ Гц), 4.91 д (4H, триазол- CH_2O , $^3J_{\text{HP}} = 8.1$ Гц), 5.38 с (4H, PhCH_2), 7.14–7.27 м (10H, Ph), 7.55 с (2H, $\text{H}_{\text{триазол}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 53.9 (PhCH_2), 59.1 д (триазол- CH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 5.4$ Гц), 62.5 к. д (CF_3CH_2 , $^2J_{\text{CF}} = 35.5$, $^2J_{\text{CP}} = 4.3$ Гц), 123.9 к. д (CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 278.0$, $^3J_{\text{CP}} = 10.9$ Гц), 123.0 ($\text{C}^{\text{S}_{\text{триазол}}}$), 128.0 (C^{o}), 128.5 (C^{n}), 128.9 (C^{m}), 134.6 (C^{unsco}), 146.0 д ($\text{C}^{\text{4}_{\text{триазол}}}$, $^3J_{\text{CP}} = 7.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3), δ_{N} , м. д.: -132.0 (N^1), -32.0 (N^3), -20.0 (N^2). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: -74.9 т (CF_3 , $^3J_{\text{HF}} = 8.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -1.0 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 522 (0.2) [M] $^+$.

Бис(1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфат (4б). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.07 т. д (2H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HF}} = 12.7$, $^3J_{\text{HP}} = 5.7$ Гц), 4.94 д (триазол- CH_2O , $^3J_{\text{HP}} = 7.0$ Гц), 5.41 с (4H, PhCH_2), 5.94 т. т (1H, 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}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 53.0 (PhCH_2), 59.1 д (триазол- CH_2O , $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц), 62.4 м ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$), 110.3 т. т (CHF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 247.5$, $^2J_{\text{CF}} = 32.3$ Гц), 116.4 т. т. д (CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 248.9$, $^2J_{\text{CF}} = 25.4$, $^3J_{\text{CP}} = 9.3$ Гц), 124.9 ($\text{C}^{\text{5}_{\text{триазол}}}$), 128.9 (C^{o}), 129.7 (C^{m}), 131.1 (C^{n}), 137.1 (C^{unsco}), 146.2 д ($\text{C}^{\text{4}_{\text{триазол}}}$, $^3J_{\text{CP}} = 8.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{N} , м. д.: -130.1 (N^1), -28.3 (N^3), -18.5 (N^2). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{F} , м. д.: -139.7 д. т (CHF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 52.2$, $^3J_{\text{FF}} = 6.6$ Гц), -126.0 м (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -0.9 м. д.

Бис(1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)пропилфосфат (4г). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.81 т (3H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 1.51 секстет (2H, MeCH_2 ,

$^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 3.72 д. т (2H, EtCH₂O, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^3J_{\text{HP}} = 7.0$ Гц), 4.97 д (триазол-CH₂O, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$ Гц), 5.43 с (4H, PhCH₂), 7.20–7.48 м (10H, Ph), 7.62 с (2H, H_{триазол}). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д.: 11.3 (Me), 24.5 д (MeCH₂, $^3J_{\text{CP}} = 7.3$ Гц), 53.7 (PhCH₂), 59.0 д (триазол-CH₂O, $^2J_{\text{CP}} = 4.8$ Гц), 66.9 д (EtCH₂O, $^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Гц), 124.9 (C⁵_{триазол}), 128.9 (C^o), 129.7 (C^m), 133.6 (Cⁿ), 137.1 (C^{imco}), 146.2 д (C⁴_{триазол}, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Гц). Спектр ЯМР ¹⁵N (DMCO-*d*₆), δ_N, м. д.: -130.1 (N¹), -27.8 (N³), -18.6 (N²). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 0.2 м. д.

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang S.S. // J. Power Sources. 2006. Vol. 162. N 2. P. 1379. doi 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074
- Han S.-I., Shin W.-C., Yu J.-Y., Bae T.-H., Lee M.-H., Chernyshov D., Tereshchenko A., Shatunov P., Trofimov B.A., Gusarova N.K. Pat. 20120244445 (2012). USA // C. A. 2012. Vol. 157. P. 525496.
- Takase H., Yokotsuji H. Pat. 3038194 A1 20160629 (2016). Eur. // C. A. 2016. Vol. 165. P. 155467.
- Aspern N., Röser S., Rad B.R., Murmann P., Streipert B., Mönnighoff X., Tillmann S.D., Shevchuk M., Stubbmann-Kazakova O., Rösenthaller G.-V., Nowak S., Winter M., Cekic-Laskovic I. // J. Fluor. Chem. 2017. Vol. 198. P. 24. doi 10.1016/j.jfluchem.2017.02.005
- Su C.-C., He M., Peebles C., Zeng L., Tornheim A., Liao C., Zhang L., Wang J., Wang Y., Zhang Z. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9. N 36. P. 30686. doi 10.1021/acsami.7b08953
- Peng S., Yake A.M., Meng X. Pat. 20130210976 (2013). USA // C. A. 2013. Vol. 159. P. 349704.
- Larichev R.B., Meng X., Yake A.M. Pat. 8859799 (2014). USA // C. A. 2014. Vol. 161. P. 588221.
- Крутикова В.В., Крутиков В.И., Еркин А.В. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 410; Krutikova V.V., Krutikov V.I., Erkin A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 3. P. 434. doi 10.1134/S1070363210030102
- Baszczynski O., Janeba Z. // Med. Res. Rev. 2013. Vol. 33. N 6. P. 1304. doi 10.1002/med.21296
- Гусарова Н.К., Верхотурова С.И., Арбузова С.Н., Казанцева Т.И., Албанов А.И., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К. // ЖОХ. 2017. Т. 53. Вып. 11. С. 1591; Gusarova N.K., Verkhoturova S.I., Arbuzova S.N., Kazantseva T.I., Albanov A.I., Nalibaeva A.M., Bishimbaeva G.K. // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 11. P. 1623. doi 10.1134/S107042801711001X
- Гусарова Н.К., Верхотурова С.И., Арбузова С.Н., Казанцева Т.И., Албанов А.И., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К., Апарцин К.А., Киреева В.В., Трофимов Б.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 623; Gusarova N.K., Verkhoturova S.I., Arbuzova S.N., Kazantseva T.I., Albanov A.I., Nalibaeva A.M., Bishimbaeva G.K., Apartsin K.A., Kireeva V.V., Trofimov B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 705. doi 10.1134/S107036321804014X
- Трофимов Б.А., Гусарова Н.К. // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 6. С. 550; Trofimov B.A., Gusarova N.K. // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. N 6. P. 550. doi 10.1070/RC2007v076n06ABEH003712
- Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Trofimov B.A. // Synthesis. 2017. Vol. 49. N 21. P. 4783. doi 10.1055/s-0036-1588542
- Voronin V.V., Ledovskaya M.S., Bogachenkov A.S., Rodygin K.S., Ananikov V.P. // Molecules. 2018. Vol. 23. N 10. P. 2442. doi 10.3390/molecules23102442
- Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41. N 14. P. 2596. doi 10.1002/1521-3773(20020715)41
- Grischenko L.A., Parshina L.N., Larina L.I., Novikova L.N., Trofimov B.A. // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 115. P. 294. doi 10.1016/j.carbpol.2014.08.050
- Erzunov D.A., Latyshev G.V., Averin A.D., Beletskaya I.P., Lukashev N.V. // Eur. J. Org. Chem. 2015. Vol. 2015. N 28. P. 6289. doi 10.1002/ejoc.201500835
- Стародубцева Р.Р., Гибадуллина Э.М., Пазилова Н.Б., Сякаев В.И., Пудовик М.А., Бурилов А.Р. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 9. С. 1424; Starodubtseva R.R., Gibadullina E.M., Pazilova N.B., Syakaev V.V., Pudovik M.A., Burirov A.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 9. P. 1908. doi 10.1134/S1070363217090031
- Гусарова Н.К., Верхотурова С.И., Арбузова С.Н., Казанцева Т.И., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К. // Бултеровск. сообщ. 2016. Т. 47. № 8. С. 29.
- Кормачев В.В., Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора. Пермь: УрО РАН, 1992. С. 278.
- Arend G., Behrenz W., Block H.-D. Pat. 2727479 (1979). Germany // C. A. 1979. Vol. 90. P. 138331.

Polyfluoroalkyl Phosphates Bearing Propargyl Substituents

S. I. Verkhoturova^a, A. M. Nalibaeva^b, S. N. Arbuzova^a, T. I. Kazantseva^a, S.V. Zinchenko^a,
V. L. Mikhailenko^c, N. A. Chernysheva^a, G. K. Bishimbaeva^b,
N. K. Gusarova^a, and B. A. Trofimov^a *

^a *A.E. Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

^b *D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan*

^c *Irkutsk State University, Irkutsk, Russia*

Received December 29, 2018; revised December 29, 2018; accepted January 11, 2019

Polyfluoroalkyl dichlorophosphates react easily with propargyl alcohol under mild conditions (22–62°C, 3 h, pyridine–toluene) to form previously unknown bis(2-propynyl) polyfluoroalkyl phosphates with a yield of 36–41%, a triple bond in which is capable of participating in the of azide-alkyne cycloaddition reaction.

Keywords: polyfluoroalkyl dichlorophosphates, alkyl dichlorophosphates, propargyl alcohol, bis(2-propynyl)-polyfluoroalkyl phosphates, bis(2-propynyl) alkyl phosphates, azide-alkyne cycloaddition reaction