

СИНТЕЗ АМИДО- И ДИАМИДОФОСФИТОВ С ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2020 г. С. Ф. Малышева^а, Н. К. Гусарова^а, Н. А. Белогорлова^а, А. М. Налибаева^б,
С. В. Ясько^с, Н. А. Чернышева^а, С. И. Верхотурова^а, Г. К. Бишимбаева^б, Б. А. Трофимов^{а,*}

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского

Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

^б Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д. В. Сокольского, Алматы, 050010 Казахстан

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

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

Поступило в Редакцию 15 июля 2019 г.

После доработки 15 июля 2019 г.

Принято к печати 18 июля 2019 г.

Бис(полифторалкил)хлор- и полифторалкилдихлорфосфиты легко реагируют с вторичными аминами ($-40\div-22^\circ\text{C}$, 1–3 ч, CH_2Cl_2) в присутствии или в отсутствие триэтиламина, образуя соответствующие бис(полифторалкил)диорганиламидо- или бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфиты с выходом до 74%. Бис(полифторалкил)диорганиламидофосфиты синтезированы также из диорганиламиодихлорфосфитов и полифторалканолов ($-25\div-22^\circ\text{C}$, 2 ч, $\text{Et}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$) с выходом 56–60%.

Ключевые слова: полифторалкилдихлорфосфиты, бис(полифторалкил)хлорфосфиты, вторичные амины, диорганиламиодихлорфосфиты, полифторалканолы

DOI: 10.31857/S0044460X20020109

Амидо- и диамидофосфиты широко используются в качестве лигандов для востребованных металлокомплексов [1–7], исходных соединений для синтеза нуклеотидов [8–13] и материалов биомедицинского назначения [14], а также как строительные блоки для органического синтеза [15–17]. Особое внимание исследователей привлекают сейчас фторсодержащие органические фосфиты, являющиеся перспективными прекурсорами лекарственных средств [18–20], в том числе для лечения социально значимых заболеваний [21, 22]. 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 [23, 24].

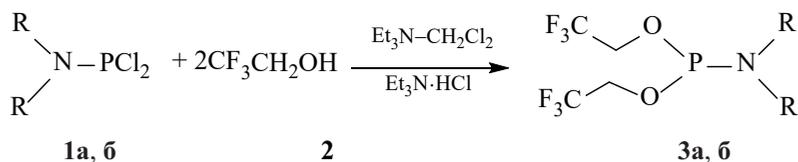
В связи с этим разработка удобных методов получения амидо- и диамидофосфитов, содержащих полифторалкильные заместители, является актуальной задачей. Для синтеза новых представителей бис(полифторалкил)диорганиламидофос-

фитов нами были разработаны два подхода: на основе взаимодействия диорганиламиодихлорфосфитов с полифторалканолами и реакцией бис(полифторалкил)хлорфосфитов с вторичными аминами. Так, диаллиламиодихлор- и дифениламиодихлорфосфиты **1а**, **б** реагируют с 2,2,2-трифтор-1-этанолом **2** (мольное соотношение реагентов 1:2) в присутствии триэтиламина при пониженной температуре ($-25\div-22^\circ\text{C}$, 2 ч, CH_2Cl_2), образуя бис(2,2,2-трифторэтил)диаллиламидо- и бис(2,2,2-трифторэтил)дифениламидофосфиты **3а**, **б** с выходом 60 и 56% соответственно (схема 1).

В подобных условиях ($-25\div-22^\circ\text{C}$, 3 ч, CH_2Cl_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 **4** (выход 42%), но является также дегидрохлорирующим агентом (схема 2).

Использование полифторалкилдихлорфосфитов **5–7** в реакции с вторичными аминами **8–10**

Схема 1.



R¹ = CH₂=CHCH₂ (а), Ph (б).

Схема 2.

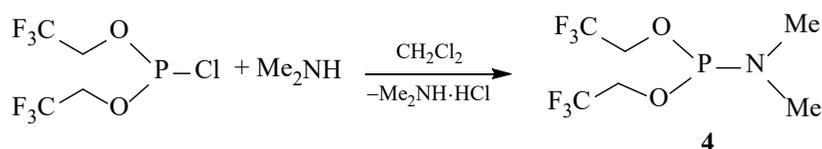
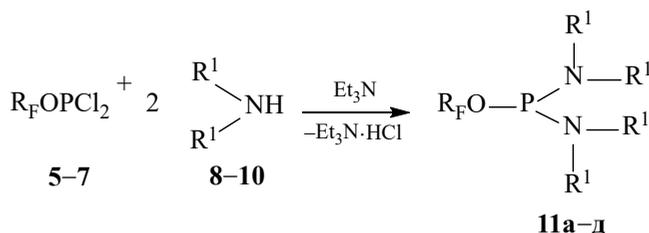


Схема 3.



R_F = CF₃CH₂, R¹ = Et (**11a**, 56%); R_F = CF₃CH₂, R¹ = H₂C=CHCH₂ (**11б**, 67%);
 R_F = H(CF₂)₂CH₂, R¹ = Me (**11в**, 52%); R_F = H(CF₂)₂CH₂, R¹ = H₂C=CHCH₂ (**11г**, 68%);
 R_F = H(CF₂)₄CH₂, R¹ = H₂C=CHCH₂ (**11д**, 74%).

привело к образованию бис(диорганиламидо)-полифторалкилфосфитов **11a–д**. Процесс реализуется в системе триэтиламин–дихлорметан (–40÷–22°C, 1–3 ч), выход диамидофосфитов **11a–д** достигает 74% (схема 3).

Следует отметить, что взаимодействие амидодихлорфосфитов **1a, б** с трифторэтанолом **2** (схема 1), а также реакция полифторалкилдихлорфосфитов **5–7** с вторичными аминами **8–10** (схема 3) протекают селективно и практически количественно, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР ³¹P реакционных смесей. Дальнейшая обработка последних и выделение продуктов **3** и **11** 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 – перспективных интермедиатов для дизайна лекарственных средств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P получены на спектрометрах Bruker DPX 400 и Bruker AV-400 (400.13, 101.61, 376.50 и 161.98 МГц соответственно) в растворе CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС (¹H, ¹³C), CFCl₃ (¹⁹F), внешний стандарт – 85%-ная H₃PO₄ (³¹P). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ¹H, ¹³C использовали двумерные гомо- и гетероядерные методы спектроскопии ЯМР (COSY, HSQC, HMBC). ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS 25 в тонком слое.

Исходный *N,N*-диаллиламигодихлорфосфит **1a** получен по усовершенствованной методике [25] из *N,N*-диаллиламина и PCl₃ (1:1) в присутствии триэтиламина (3 мол%) в дихлорметане. По той же методике [25] синтезирован *N,N*-дифениламигодихлорфосфит **1б** из *N,N*-дифениламина и PCl₃ в дихлорметане, а также бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфит из PCl₅ и бис(2,2,2-трифторэтил)-*H*-фосфоната в

дихлорметане [25]. Исходный бис(2,2,2-трифторэтил)-*N*-фосфонат получен из PCl_3 и трифторэтанола в присутствии воды [26]. Полифторалкилдихлорфосфиты **5–7** синтезированы из PCl_3 и полифторалканолов согласно методике [27]. Диметиламин генерировали в отдельной колбе из гидрохлорида диметиламина и водного КОН и использовали для синтеза соединений **4** и **11в** в виде раствора в CH_2Cl_2 . Все эксперименты проводили в сухой инертной атмосфере (аргон).

Общая методика синтеза бис(2,2,2-трифторэтил)органиламидофосфитов **3а, б.** К раствору 0.2 моль (20.01 г) 2,2,2-трифтор-1-этанола **2** и 0.2 моль (20.24 г) триэтиламина в 20 мл CH_2Cl_2 добавляли по каплям при перемешивании раствор 0.1 моль диорганиламидодихлорфосфита **1а, б** в 50 мл CH_2Cl_2 в течение 1 ч при температуре $-25\div-20^\circ\text{C}$ (сухой лед–ацетон). При этом наблюдалось образование осадка белого цвета (гидрохлорид триэтиламония). Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 1 ч, затем добавляли 100 мл гексана и оставляли на ночь, после чего анализировали методом ЯМР ^{31}P . В спектрах фиксируется исчезновение сигналов исходных дихлорфосфитов **1** (при 163.1 м. д. для соединения **1а** и при 150.4 м. д. для соединения **1б**) и появление сигналов конечных продуктов реакции **3а, б**. Гидрохлорид триэтиламония отфильтровывали и промывали гексаном (5×30 мл). Промывные гексановые растворы и растворитель из фильтрата объединяли, растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

Бис(2,2,2-трифторэтил)диаллиламидофосфит (3а**).** Выход 19.6 г (60%), прозрачная жидкость, т. кип. 53°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.3918, n_D^{20} 1.2514. ИК спектр, ν , 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 ^1H , δ , м. д.: 3.63 д. д. т (4H, NCH_2 , $^3J_{\text{HP}} = 9.4$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Гц), 3.98 д. д. к и 4.07 д. д. к (4H, OCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 12.4$, $^3J_{\text{HP}} = 6.6$, $^3J_{\text{HF}} = 8.8$ Гц), 5.15 д. д. т (2H, $\text{CH}_2=$, $\text{H}_{\text{транс}}$, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$, $^2J_{\text{HH}} = 1.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Гц), 5.17 д. м (2H, $\text{CH}_2=$, $\text{H}_{\text{цис}}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Гц), 5.67 д. д. т (2H, $\text{CH}=$, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} ,

м. д.: 46.2 д (CH_2N , $^2J_{\text{CP}} = 20.1$ Гц), 61.5 к. д (CH_2O , $^2J_{\text{CF}} = 36.1$, $^2J_{\text{CP}} = 16.1$ Гц), 117.7 ($\text{CH}_2=$), 123.9 к. д (CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 278.1$, $^3J_{\text{CP}} = 8.7$ Гц), 135.3 д ($\text{CH}=$, $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -75.5 т. д (CF_3 , $^3J_{\text{FH}} = 8.8$, $^4J_{\text{FP}} = 6.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 151.3 м. д. Найдено, %: С 37.08; Н 4.61; F 35.23; N 4.53; P 9.50. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 36.93; Н 4.34; F 35.05; N 4.31; P 9.52.

Бис(2,2,2-трифторэтил)-*N,N*-дифениламидофосфит (3б**).** Выход 22.2 г (56%), прозрачная жидкость, т. кип. $103\text{--}104^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 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 ^1H , δ , м. д.: 4.10 д. д. к и 4.14 д. д. к (4H, OCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 12.4$, $^3J_{\text{HP}} = 6.0$, $^3J_{\text{HF}} = 8.4$ Гц), 7.24 м (4H, *o*-Ph), 7.36 м (4H, *m*-Ph), 7.33 м (2H, *n*-Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 61.9 к. д (CH_2O , $^2J_{\text{CF}} = 36.3$, $^2J_{\text{CP}} = 16.8$ Гц), 123.4 к. д (CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 278.4$, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц), 125.2 (C^n), 125.9 д (C^o , $^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Гц), 129.3 (C^m), 143.6 д (C^{unco} , $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -75.0 т. д (CF_3 , $^3J_{\text{FH}} = 8.4$, $^4J_{\text{FP}} = 6.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 141.8 м. д. Найдено, %: С 48.54; Н 3.38; F 28.55; N 3.37; P 7.68. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 48.38; Н 3.55; F 28.69; N 3.53; P 7.80.

Бис(2,2,2-трифторэтил)диметиламидофосфит (4**).** К раствору бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфита (0.08 моль, 21.16 г) в 120 мл CH_2Cl_2 , охлажденному до $-25\div-20^\circ\text{C}$ (сухой лед–ацетон), добавляли свежеприготовленный раствор диметиламина (0.44 моль, 19.84 г) в 60 мл CH_2Cl_2 в течение 1 ч при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали затем еще 1 ч при -20°C и 1 ч при комнатной температуре, затем оставляли на ночь. Гидрохлорид диметиламина отфильтровывали и промывали 30 мл CH_2Cl_2 . Промывные растворы и растворитель из фильтрата объединяли, CH_2Cl_2 удаляли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Выход 9.18 г (42%), прозрачная жидкость, т. кип. $24\text{--}25^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.) (т. кип. 25°C (1 мм рт. ст.) [23]), n_D^{20} 1.3820 (n_D^{20} 1.3823 [21]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.67 д (6H, Me, $^3J_{\text{HP}} = 9.2$ Гц), 3.99 квинтет (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HP}} = 8.4$ Гц), 4.00 квинтет (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HF}} = ^3J_{\text{HP}} = 8.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 51.0 м. д. Найдено, %: С 26.17; Н 3.44;

F 41.91; P 11.12. $C_6H_{10}F_6NO_2P$. Вычислено, %: C 26.39; H 3.69; F 41.74; P 11.34.

Общая методика синтеза бис(диорганил-амидо)-полифторалкилфосфитов 11а–д. Раствор 0.25 моль вторичного амина **8–10** и 0.25 моль (25.30 г) триэтиламина в 50 мл CH_2Cl_2 охлаждали до $-40 \div -35^\circ C$ (в случае диэтиламина), $-25 \div -20^\circ C$ (при использовании диметиламина) или до $-10 \div -5^\circ C$ (в случае диаллиламина). К полученному раствору при указанной температуре добавляли по каплям раствор 0.125 моль полифторалкилдихлорфосфита **5–7** в 20 мл CH_2Cl_2 в течение 20 мин (при использовании 2,2,2-трифторэтилдихлорфосфита или 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфита) или 1 ч (в случае 2,2,3,3-тетрафторпропилфосфита). Наблюдалось образование осадка гидрохлорида триэтиламина. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной в течение 1 ч при перемешивании, затем добавляли 100 мл гексана и оставляли на ночь, после чего анализировали методом ЯМР ^{31}P . В спектрах фиксируется исчезновение сигналов исходных дихлорфосфитов **5–7** в области 180–182 м. д. и появление сигналов конечных продуктов **11а–д** при 137–142 м. д. Осадок отфильтровывали и промывали гексаном (5 × 30 мл). Промывные гексановые растворы объединяли с растворителем из фильтрата. Растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме.

Бис(диэтиламино)-2,2,2-трифторэтилфосфит (11а). Выход 19.2 г (56%), бесцветная жидкость, т. кип. $78\text{--}80^\circ C$ (1 мм рт. ст.). Соединение **11а** кристаллизуется при перегонке, бесцветные кристаллы, т. пл. $56\text{--}69^\circ C$. ИК спектр, ν , 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 1H , δ , м. д.: 1.02 т (12H, Me, $^3J_{HH} = 7.1$ Гц), 2.93 и 3.05 д. д. к (8H, NCH_2 , $^2J_{HH} = 16.6$, $^3J_{HP} = 9.7$, $^3J_{HH} = 7.1$ Гц), 3.86 д. к (2H, CH_2O , $^3J_{HP} = 7.7$, $^3J_{HF} = 8.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.6 д (Me, $^3J_{CP} = 2.3$ Гц), 38.9 д (NCH_2 , $^2J_{CP} = 19.5$ Гц), 61.9 к. д (CH_2O , $^2J_{CF} = 35.2$, $^2J_{CP} = 21.0$ Гц), 124.3 к. д (CF_3 , $^1J_{CF} = 278.4$, $^3J_{CP} = 10.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: -75.2 т. д (CF_3 , $^3J_{FH} = 8.8$, $^4J_{FP} = 6.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 140.7 м. д. Найдено, %: C 43.54; H 8.18; F 20.55; N 10.07; P

11.38. $C_{10}H_{22}F_3N_2OP$. Вычислено, %: C 43.79; H 8.09; F 20.78; N 10.21; P 11.29.

Бис(диаллиламино)-2,2,2-трифторэтилфосфит (11б). Выход 26.9 г (67%), бесцветная жидкость, т. кип. $82\text{--}83^\circ C$ (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.0981, n_D^{20} 1.4520. ИК спектр, ν , 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 1H , δ , м. д.: 3.46 д. д. д (4H, NCH_2 , $^2J_{HH} = 15.2$, $^3J_{HP} = 8.9$, $^3J_{HH} = 6.1$ Гц), 3.61 д. д. д (4H, NCH_2 , $^2J_{HH} = 15.2$, $^3J_{HP} = 8.4$, $^3J_{HH} = 6.1$ Гц), 3.92 д. к (2H, CH_2O , $^3J_{HP} = 8.2$, $^3J_{HF} = 8.7$ Гц), 5.10 д (4H, $CH_2=$, H_{trans} , $^3J_{HH} = 17.9$ Гц), 5.10 д (4H, $CH_2=$, H_{cis} , $^3J_{HH} = 9.7$ Гц), 5.67 д. д. т (4H, $CH=$, $^3J_{HH} = 17.9$, $^3J_{HH} = 9.7$, $^3J_{HH} = 6.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 47.7 д (NCH_2 , $^2J_{CP} = 18.4$ Гц), 62.4 к. д (CH_2O , $^2J_{CF} = 35.6$, $^2J_{CP} = 20.8$ Гц), 117.0 ($CH_2=$), 124.1 к. д (CF_3 , $^1J_{CF} = 278.0$, $^3J_{CP} = 10.8$ Гц), 136.0 д ($CH=$, $^3J_{CP} = 2.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: -75.1 . Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 139.7 м. д. Найдено, %: C 52.02; H 6.78; F 17.48; N 8.54; P 9.98. $C_{14}H_{22}F_3N_2OP$. Вычислено, %: C 52.17; H 6.88; F 17.68; N 8.69; P 9.61.

Бис(диметиламино)-2,2,3,3-тетрафторпропилфосфит (11в). Выход 16.3 г (52%), бесцветная жидкость, т. кип. $30\text{--}31^\circ C$ (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1619, n_D^{20} 1.4067. ИК спектр, ν , 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 1H , δ , м. д.: 2.52 с и 2.55 с (12H, Me), 3.87 т. д. т (2H, CH_2 , $^3J_{HF} = 12.6$, $^3J_{HP} = 6.9$, $^4J_{HF} = 1.6$ Гц), 5.90 т. т (1H, HCF_2 , $^2J_{HF} = 53.3$, $^3J_{HF} = 5.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 36.2 и 36.4 (Me), 61.4 т. д (CH_2 , $^2J_{CF} = 29.5$, $^2J_{CP} = 17.6$ Гц), 109.2 т. т (HCF_2 , $^1J_{CF} = 249.3$, $^2J_{CF} = 34.80$ Гц), 115.2 т. т. д (CF_2 , $^1J_{CF} = 249.9$, $^2J_{CF} = 26.4$, $^3J_{CP} = 8.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: -149.3 д (HCF_2 , $^2J_{HF} = 53.3$ Гц), -126.3 (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 142.0 м. д. Найдено, %: C 33.59; H 6.13; F 30.58; N 11.09; P 12.33. $C_7H_{15}F_4N_2OP$. Вычислено, %: C 33.61; H 6.04; F 30.38; N 11.20; P 12.38.

Бис(диаллиламино)-2,2,3,3-тетрафторпропилфосфит (11г). Выход 30.1 г (68%), вязкая жидкость светло-желтого цвета, т. кип. $98\text{--}99^\circ C$ (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1390, n_D^{20} 1.4527. ИК спектр, ν , 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, 1049 ср, 993 с, 927 с, 833 ср, 762 ср, 670 сл, 548 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.47 д. д. д (4H, NCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 15.2$, $^3J_{\text{HP}} = 9.0$, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Гц), 3.60 д. д. д (4H, NCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 15.2$, $^3J_{\text{HP}} = 8.7$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц), 3.92 т. д (2H, CH_2O , $^3J_{\text{HF}} = 12.5$, $^3J_{\text{HP}} = 6.1$ Гц), 5.12 уш. д (4H, $\text{CH}_2=$, $\text{H}_{\text{транс}}$, $^3J_{\text{HH}} = 17.9$ Гц), 5.13 уш. д (4H, $\text{CH}_2=$, $\text{H}_{\text{цис}}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Гц), 5.68 м (4H, $\text{CH}=\text{}$), 5.92 т. т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 53.3$, $^3J_{\text{HF}} = 5.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 47.8 д (NCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 18.8$ Гц), 61.9 т. д (CH_2O , $^2J_{\text{CF}} = 30.3$, $^2J_{\text{CP}} = 19.9$ Гц), 109.2 т. т (HCF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 249.6$, $^2J_{\text{CF}} = 34.3$ Гц), 115.2 т. т. д (CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 250.0$, $^2J_{\text{CF}} = 26.5$, $^3J_{\text{CP}} = 10.2$ Гц), 116.8 ($\text{CH}_2=$), 136.0 ($\text{CH}=\text{}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -139.9 д (HCF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 53.3$ Гц), -125.9 (CF_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{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(диаллилами́до)-2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-пентилфосфит (IIд). 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, ν , см^{-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 ^1H , δ , м. д.: 3.46 д. д. д и 3.59 д. д. д (8H, 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 (2H, CH_2O , $^3J_{\text{HF}} = 14.0$, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$, $^4J_{\text{HF}} = 1.4$ Гц), 5.10 уш. д (4H, $\text{CH}_2=$, $\text{H}_{\text{транс}}$, $^3J_{\text{HH}} = 17.7$ Гц), 5.10 уш. д (4H, $\text{CH}_2=$, $\text{H}_{\text{цис}}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Гц), 5.65 д. д. д (4H, $\text{CH}=\text{}$, $^3J_{\text{HH}} = 17.7$, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц), 6.03 т. т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 52.0$, $^3J_{\text{HF}} = 5.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 47.7 д (NCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 19.0$ Гц), 61.6 т. д (CH_2O , $^2J_{\text{CF}} = 25.9$, $^2J_{\text{CP}} = 21.6$ Гц), 107.7 т. т (HCF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 253.5$, $^2J_{\text{CF}} = 31.0$ Гц), 109.9 м ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 111.0 т. квинтет (HCF_2CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 264.2$, $^2J_{\text{CF}} = 30.6$ Гц), 115.6 т. т. д (CF_2CH_2 , $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} = 30.2$, $^3J_{\text{CP}} = 9.5$ Гц), 116.9 ($\text{CH}_2=$), 136.0 д ($\text{CH}=\text{}$, $^3J_{\text{CP}} = 2.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -137.2 д. м (2F, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 51.9$ Гц), -130.3 м (2F, HCF_2CF_2), -125.2 м (2F, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -120.0 м (2F, CF_2CH_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 139.8 м. д. Найдено, %: С 44.83; Н 5.09;

F 33.18; N 6.04; P 6.76. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{F}_8\text{N}_2\text{OP}$. Вычислено, %: С 44.94; Н 5.10; F 33.45; N 6.17; P 6.82.

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vries A.H.M., Meetsma A., Feringa B.L.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. Vol. 35. N 20. P. 2374. doi 10.1002/anie.199623741
2. *Feringa B.L., Pineschi M., Arnold L.A., Imbos R., Vries A.H.M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. Vol. 36. N 23. P. 2620. doi 10.1002/anie.199726201
3. *Franciò F., Faraone F., Leither W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 736. doi 10.1021/ja012099v
4. *Teichert J.F., Feringa B.L.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. N 14. P. 2486. doi 10.1002/acsami.200904948
5. *Гаврилов К.Н., Чушелкин И.В., Жеглов С.В., Грошкин Н.Н., Новиков И.М., Расторгучев Е.А., Даванков В.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 10. С. 2026; *Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Zheglov S.V., Groshkin N.N., Novikov I.M., Rastorguev E.A., Davankov V.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2011. Vol. 60. N 10. P. 2063. doi 10.1007/s11172-011-0314-5
6. *Lefort L., Vries J.G.* In: *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis* / Eds P.C.J. Kamer, P.W.N.M. Leeuwen. John Wiley & Sons, 2012. P. 133. doi 10.1002/9781118299715
7. *Gavrilov K.N., Zheglov S.V., Gavrilov V.K., Maksimova M.G., Tafenko V.A., Chernyshev V.V., Birin K.P., Mikhel I.S.* // *Tetrahedron.* 2017. Vol. 73. N 5. P. 461. doi 10.1016/j.tet.2016.12.023
8. *Dabkowski W., Tworowska I., Michalski J., Cramer F.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. P. 1435. doi 10.1039/C39950001435
9. *Uzagare M.C., Claussnitzer I., Gerrits M., Bannwarth W.* // *ChemBioChem.* 2012. Vol. 13. P. 2204. doi 10.1002/cbic.201200528
10. *Durantie E., Huwiler S., Leroux J.-Ch., Castagner B.* // *Org. Lett.* 2016. Vol. 18. N 13. P. 3162. doi 10.1021/acs.orglett.6b01374

11. *Jud L., Micura R.* // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 23. N 14. P. 3406. doi 10.1002/chem.201605056
12. *Michaelides I.N., Tago N., Viverge B., Carell T.* // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. N 63. P. 15894. doi 10.1002/chem.201704216
13. *Pujari S.S., Tretyakova N.* // Chem. Res. Toxic. 2017. Vol. 30. N 1. P. 434. doi 10.1021/acs.chemrestox.6b00392
14. *Skorenrski M., Oleksyszyn J., Sienrczyk M.* // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 56. P. 1566. doi 10.1016/j.tetlet.2013.01.039
15. *Kolomeitsev A.A., Chabanenko K.Yu., Röschen-thaler G.-V., Yagupolskii Yu. L.* // Synthesis. 1994. N 2. P. 145. doi 10.1055/s-1994-25422
16. *Görg M., Lork E., Kolomeitsev A.A., Röschen-thaler G.-V.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1997. Vol. 127. N 1. P. 15. doi 10.1080/10426509708040492
17. *Nifant'ev E.E., Koroteev M.P., Kaziev G.Z., Zakharova I.S., Lyssenko K.A., Kuleshova L.N., Antipin M.Yu.* // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. P. 6327. doi 10.1016/S0040-4039(03)01485-0
18. *Миронов В.Ф., Коновалова И.В., Бурнаева Л.М., Офицеров Е.Н.* // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1013; *Mironov V.F., Konovalova I.V., Burnaeva L.M., Ofitserov E.N.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 935. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH000270
19. *Pradere U., Garnier-Amblard E.C., Coats S.J., Amb-lard F., Schinazi R.F.* // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. N 18. P. 9154. doi 10.1021/cr5002035
20. *Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Уса-чев С.А.* // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 5. С. 425; *Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Ya.V., Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B., Aksinenko A.Yu., Nenajdenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabo-lin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Dilmann A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipuno-va G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyae-va K.V., Sosnovskikh V.Ya., Obydenov D.L., Usa-chev S.A.* // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. N 5. P. 425. doi 10.1070/RCR4871
21. *Romanenko V.D., Kukhar V.P.* // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. N 27. P. 6153. doi 10.1016/j.tet.2008.04.064
22. *Lin S., Li Y., Zheng Y., Luo L., Sun Q., Ge Z., Cheng T., Li R.* // Eur. J. Med. Chem. 2017. Vol. 127. P. 442. doi 10.1016/j.ejmech.2016.12.055
23. *Chernyshov D., Shin W.-C., Egorov V., Shatunov P., Tereshchenko A., Khasanov M., Yu J.-Y., Han S.-IL, Kim S.-H., Kim D.-H., Jeong M.-H., Lee S.-T., Bae T.-H., Lee M.-H., Lee E.-M., Lee H.-R., Kim M.-S., Cho I.-H., Cho E.-R., Choi D.-M.* Pat. 2014/0220426A1 (2014). US // C. A. 2014. Vol. 161. P. 309199
24. *Jeong M.-H., Kim S.-J., Woo M.-H., Park H.-J., Kim M.-S., Cha S.-Y., Lee M.-J., Egorov V., Shin W.-Ch.* Pat. 2014/0308562 A1 (2014). US // C. A. 2014. Vol. 161. P. 615656
25. *Кормачев В.В., Федосеев М.С.* Препаративная химия фосфора. Пермь: УрО РАН, 1992. С. 77.
26. *Миронов В.Ф., Коновалова И.В.* // ЖОХ. 1993. Т. 63. № 10. С. 2228; *Mironov V.F., Konovalova I.V.* // C. A. 1994. Vol. 121. P. 230861.
27. *Фокин А.В., Коломиец А.Ф., Комаров В.А., Рапкин А.И., Кролевец А.А., Пасевина К.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 159; *Fokin A.V., Kolomiets A.F., Komarov V.A., Rapkin A.I., Krolevets A.A., Pasevi-na K.I.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. 1979. Vol. 28. N 1. P. 148. doi 10.1007/BF00925413

Synthesis of Amido- and Diamidophosphites with Polyfluoroalkyl Substituents

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

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

^b *Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis, and Electrochemistry, Almaty, 050010 Kazakhstan*

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

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

Received July 15, 2019; revised July 15, 2019; accepted July 18, 2019

Bis(polyfluoroalkyl) chlorophosphites and polyfluoroalkyl dichlorophosphites react easily with secondary amines (-40°C – -22°C , 1–3 h, CH_2Cl_2) in the presence or absence of triethylamine to form the corresponding bis(polyfluoroalkyl)diorganylamidophosphites or bis(diorganylamido)polyfluoroalkyl phosphites in the yield of up to 74%. Bis(polyfluoroalkyl) diorganylamidophosphites were also synthesized from diorganylamidodichlorophosphites and polyfluoroalkanols (-25°C – -22°C , 2 h, $\text{Et}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$) with a yield of 56–60%.

Keywords: polyfluoroalkyl dichlorophosphites, bis(polyfluoroalkyl) chlorophosphites, secondary amines, diorganylamidodichlorophosphites, polyfluoroalkanols