

НОВЫЕ БИС[N-АЛКИЛ-N-(2-ДИФЕНИЛФОСФИНИЛЭТИЛ)]АМИДЫ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P

© 2021 г. Н. А. Бондаренко^{a,b,*}, К. В. Царькова^{a,b}, С. К. Белусь^b, О. И. Артюшин^c, А. С. Перегудов^c

^a Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Богородский вал 3, Москва, 3107076 Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

^c Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bond039@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 ноября 2020 г.

После доработки 2 ноября 2020 г.

Принято к печати 22 ноября 2020 г.

Синтезированы пентадентатные бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амиды дигликолевой кислоты $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$, где R = Me, Bu, Oct реакцией хлорангидрида дигликолевой кислоты с N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)аминами, полученными взаимодействием дифенил-(2-феноксипропил)фосфиноксида с первичными алкиламинами в ДМСО в присутствии водной щелочи. Строение полученных соединений изучено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P .

Ключевые слова: дигликольамиды, амидирование, О-триметилсилилдифенилфосфинит, дифенил-(2-феноксипропил)фосфиноксид, N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амины, пентадентатные бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амиды дигликолевой кислоты, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S0044460X21020050

В настоящее время одним из самых перспективных классов экстрагентов для переработки рудных тел лантаноидов, а также для выделения минорных актинидов из высокоактивных отходов, являются диамины дигликолевой кислоты. Связано это с тем, что они обладают комплексом ценных в научном и практическом плане свойств: они высокоэффективны, хорошо растворимы в органических разбавителях, относительно дешевы и, главное, их экстракционная способность зависит от степени окисления экстрагируемого металла, что уникально для нейтральных молекул [1]. Впервые предложенные в 1991 году [2], эти соединения за прошедшие годы интенсивно исследовались, и в результате на основе одного из самых активных тетраоктилдиамида дигликолевой кислоты (TODGA) были разработаны несколько инноваци-

онных методов переработки высокоактивных отходов (ARTIST, SANEX и т. д.) [3, 4].

Вместе с тем, TODGA и другие диамины дигликолевой кислоты обладают весьма существенным недостатком – низкой экстракционной емкостью, что приводит к образованию третьей фазы уже при экстракции лишь 10% от теоретического количества ионов металла. В этом случае необходимо использование фосфорорганических солюбилизаторов, например, трибутилфосфата [4]. Различные модификации молекулы TODGA алкильными заместителями, триподальными структурами и даже каликс[4]ареновыми платформами не дали желаемых результатов [5–7].

Ранее нами были синтезированы модифицированные бидентатные аналоги тетрабутилдигликольамида, в молекуле которого одна из двух

Схема 1.

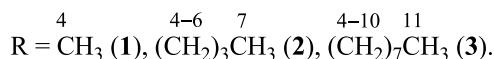
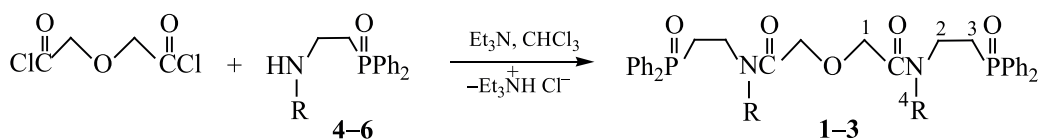
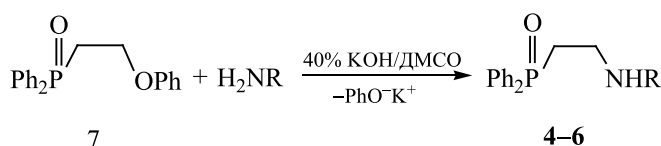


Схема 2.



$\text{Bu}_2\text{NC(O)}$ -группа заменена на $\text{R}_2\text{P(O)}$ -группу ($\text{R} = \text{Bu, Ph}$), показавшие заметно более высокую экстракционную способность по отношению к ионам лантанидов при использовании синергетической смеси с 4-бензоил-3-метил-1-фенил-5-пиразолоном по сравнению как с TODGA, так и с карбамоилметилфосфиноксидами [8]. При аналогичной замене второй $\text{Bu}_2\text{NC(O)}$ -группы этот эффект возрастает [8].

Нами использован другой способ модификации диаминов дигликолевой кислоты путем введения диарил(алкил)фосфорильных фрагментов в один из алкильных заместителей при атоме азота с сохранением скелетной структуры молекулы диамида дигликолевой кислоты, что позволяет не только увеличить денатность диаминов дигликолевой кислоты с трех до пяти, но и повысить его экстракционную емкость и растворимость образующихся комплексов.

В настоящем исследовании синтезированы фосфорилзамещенные модифицированные пентадентатные диамины дигликолевой кислоты 1–3, содержащие 2-дифенилфосфинилэтильные группы в амидной части молекулы. Синтез этих соединений был осуществлен амидированием коммерчески доступного дихлорангидрида дигликолевой кислоты вторичными N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)аминами 4–6 в присутствии Et_3N в хлороформе (схема 1).

Следует отметить, что для амидирования дихлорангидрида дигликолевой кислоты обычно используют 1.5–2-кратный избыток вторичного

амина [9–11]. Однако в нашем случае оказалось, что избыток фосфорилсодержащих аминов 4–6 невозможно удалить из реакционной смеси ни отгонкой в вакууме, ни экстракцией разбавленной HCl . Кроме того, их присутствие осложняет очистку диаминов на колонке с SiO_2 , существенно снижая их выход. Напротив, использование небольшого избытка дихлорангидрида (~6–7%) позволяет легко очистить целевые продукты от примеси моноамида промывкой раствором KHCO_3 или K_2CO_3 .

Попытка провести амидирование дигликолевой кислоты триамидофосфитом, полученным из аминов 4–6 и PCl_3 в присутствии триэтиламина в сухом толуоле по описанному методу [12] без его выделения, оказалась неудачной из-за плохой растворимости как триамидофосфита, так и образующегося диамида 1–3 даже при температуре 100–110°C.

Исходные вторичные амины 4–6 были получены взаимодействием первичных алкиламинов с дифенил(2-феноксиэтил)фосфиноксидом 7 в ДМСО в присутствии водного KOH [13] (схема 2) аналогично реакциям нуклеофильных реагентов с более трудно доступными 2-гидрокси- и 2-этоксигидродифенилфосфиноксидами [14, 15]. Следует отметить, что синтезированные амины 4 и 6 имеют температуры плавления на 33 и 45°C выше таковых у полученных ранее другими способами. Их строение подтверждено данными ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P (табл. 1).

Таблица 1. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ растворов вторичных аминов **4–6** в CDCl_3

№	R	δ , м. д. (J , Гц)		
		^1H (300.28 МГц)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.51 МГц)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.56 МГц)
4	Me	1.68 уш. с (1H, NH), 2.36 с (3H, CH_3), 2.48 д. т (2H, PCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^2J_{\text{HP}}$ 11.3), 2.89 д. т (2H, CH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HP}}$ 11.4), 7.41–7.54 м (6H, <i>мета</i> -CH + <i>пара</i> -CH), 7.72 д. д. д (4H, <i>орто</i> -CH, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6, $^3J_{\text{HP}}$ 11.5)	30.33 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 71.1), 36.36 (CH_3), 45.12 д (CH_2N , $^2J_{\text{CP}}$ 2.0), 128.86 д (<i>мета</i> -CH, $^3J_{\text{CP}}$ 11.6), 130.85 д (<i>орто</i> -CH, $^2J_{\text{CP}}$ 9.4), 131.96 д (<i>пара</i> -CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.7), 133.12 д (<i>unco</i> -C, $^1J_{\text{CP}}$ 98.6)	31.4
5	Bu	0.84 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2), 1.25 секстет (2H, CH_2Me , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3), 1.37 квинтет (2H, CH_2Et , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2), 1.73 с (1H, NH), 2.49 д. т (2H, PCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, $^2J_{\text{HP}}$ 11.2), 2.52 ^a т (2H, CH_2Pr , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0), 2.92 ^a д. т (2H, CH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HP}}$ 11.3), 7.40–7.53 м (6H, <i>мета</i> -CH + <i>пара</i> -CH), 7.72 д. д. д (4H, <i>орто</i> -CH, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7, $^3J_{\text{HP}}$ 11.5)	14.09 (CH_3), 20.52 (CH_2Me), 30.50 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 71.0), 32.19 (CH_2Et), 43.05 д (CH_2N , $^2J_{\text{CP}}$ 2.1), 49.54 (CH_2Pr), 128.82 д (<i>мета</i> -CH, $^3J_{\text{CP}}$ 11.7), 130.84 д (<i>орто</i> -CH, $^2J_{\text{CP}}$ 9.4), 131.92 д (<i>пара</i> -CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.8), 133.15 д (<i>unco</i> -C, $^1J_{\text{CP}}$ 98.8)	31.6
6	Oct	0.86 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.5), 1.17–1.35 м (10H, (CH_2) ₅ Me), 1.41 квинтет (2H, CH_2Hex , $^3J_{\text{HH}}$ 6.7), 2.51 д. т (2H, PCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, $^2J_{\text{HP}}$ 11.2), 2.55 ^a т (2H, CH_2Hept , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 2.95 ^a д. т (2H, CH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HP}}$ 11.0), 7.41–7.55 м (6H, <i>мета</i> -CH + <i>пара</i> -CH), 7.73 д. д. д (4H, <i>орто</i> -CH, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7, $^3J_{\text{HP}}$ 11.5)	14.09 (CH_3), 22.64 (CH_2Me), 27.28 (CH_2Pent), 29.22 с (CH_2Pr), 29.48 (CH_2Bu), 30.01 (CH_2Hex), 30.43 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 71.0), 31.81 (CH_2Et), 42.89 д (CH_2N , $^2J_{\text{CP}}$ 1.4), 49.78 (CH_2Hept), 128.68 д (<i>мета</i> -CH, $^3J_{\text{CP}}$ 11.7), 130.70 д (<i>орто</i> -CH, $^2J_{\text{CP}}$ 9.4), 131.78 д (<i>пара</i> -CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.7), 133.04 д (<i>unco</i> -C, $^1J_{\text{CP}}$ 98.7)	31.2

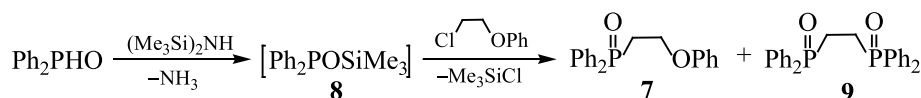
^a Перекрывающиеся сигналы.

Исходный феноксиэтильный фосфиноксид **7** синтезирован реакцией 2-феноксиэтилхлорида с О-триметилсилилдифенилфосфинитом **8**, который был получен взаимодействием дифенилфосфинистой кислоты с гексаметилдисилазаном [16] и использован без выделения (схема 3). Ранее аналогичная реакция была успешно проведена с этилхлорацетатом [15], а также дигалогенпроизводными и дитозилатами олигоэтиленгликолей [17].

Следует отметить, что в реакции, по данным ЯМР ^1H и ^{31}P , в качестве побочного продукта образуется тетрафенилэтилендифосфиндиоксид **9** (6–8%).

Для подтверждения строения полученных соединений **1–7**, **9** были использованы данные спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P растворов этих

соединений в CDCl_3 , для отнесения сигналов в которых были применены двумерные гомо- (^1H – ^1H , COSY) и гетероядерные (^1H – ^{13}C , HSQC и HMBC) корреляционные методики. Полученные результаты позволяют предположить, что в растворах в CDCl_3 молекулы амидов **1–3** представлены в двух конформерных формах (М и м), отличающихся пространственным расположением атомов скелета молекулы (1–3), алкильных заместителей при атоме азота (4–11) и двух $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -групп. В молекуле минорного конформера протоны, ядра ^{13}C и ^{31}P являются магнитно неэквивалентными (m1 и m2). Так, в спектрах ЯМР ^{31}P амидов **1–3** наблюдаются три сигнала: синглет атома фосфора М-конформера и пара синглетных сигналов m1 и m2 одинаковой интенсивности магнитно неэквивалентных

Схема 3.


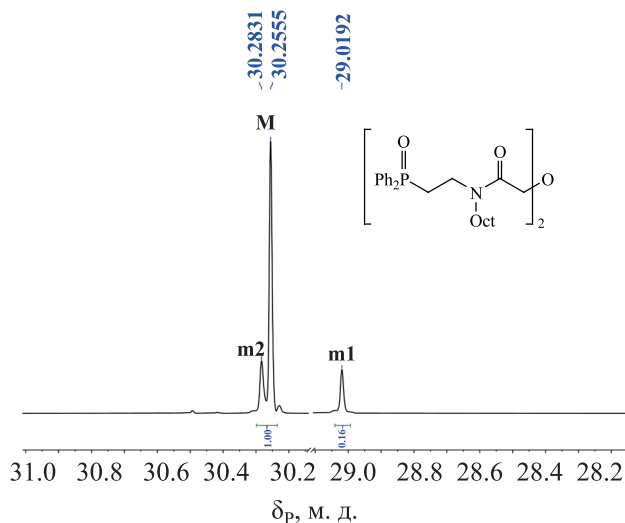


Рис. 1. Спектр $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ раствора диамида **3** в CDCl_3 .

атомов фосфора *m*-конформера (рис. 1, табл. 2). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов М и m_1+m_2 составляет примерно 1.8:1 ($R = \text{Me}$) и 2.6:1 ($R = \text{Bu}$, Oct). Следует отметить, что соотношение конформеров не зависит от способа получения амидов **1–3**, а нагревание их растворов в ДМФА- d_6 до 70°C и охлаждение до -30°C не приводит к каким-либо изменениям в соотношении наблюдаемых сигналов.

В спектрах ЯМР ^1H растворов амидов **1–3** в CDCl_3 количество сигналов соответствует числу неэквивалентных протонов, а положение сигналов протонов N-метильного (4), N-бутильного (4–7) и N-октильного (4–11) фрагментов в области 0.50–3.25 м. д. являются характерными для их структуры. Наличие двух конформеров в растворах подтверждается существованием двух или трех протонных сигналов CH_3 , CH_2 , и CH_{Ph} групп скелета молекул и заместителей при атоме азота диамидов **1–3**.

Протонам $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$ -группы диамидов **1–3**, а также $\text{H}_3\text{C}^4\text{N}$ -группы диамида **1**, принадлежат по три синглетных сигнала в области 3.90–4.20 и 2.82–

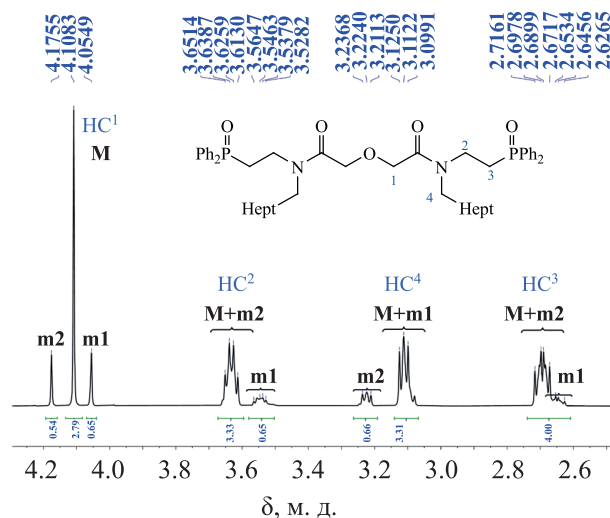


Рис. 2. Фрагмент спектра ^1H раствора диамида **3** в CDCl_3 .

2.87 м. д. соответственно М и *m* конформеров. Последние содержат магнитно неэквивалентные протоны m_1 и m_2 . Протоны остальных метиленовых групп $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ и $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}$ всех трех амидов в спектрах ЯМР ^1H представлены только мультиплетными сигналами (рис. 2, табл. 3).

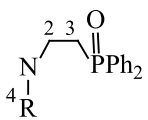
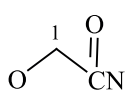
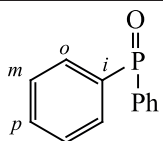
Следует отметить, что данные спектров ЯМР ^1H , зарегистрированных в режиме полной шумовой развязки от ^{31}P , подтверждают наличие спин-спинового взаимодействия протонов H_2C^2 и H_2C^3 с атомом фосфора. Такое отнесение подтверждают данные гомоядерных спектров COSY ^1H – ^1H амидов **1–3**, по которым были установлены спиново-связанные протоны соседних метиленовых групп 2 и 3 между атомами N и P, метиленовых групп 4–7 в бутильном и 4–11 в октильном заместителях при атоме азота, а также группы $\text{H}_2\text{C}^1\text{O}$ между атомами N и O.

Кроме того, подтверждением отнесения сигналов ^1H (М и *m*) групп $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ и $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ является наличие их кросс-пиков с ^{13}C сигналом $\text{C}=\text{O}$ группы, а также ^1H сигналов $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}$ -групп с сигналами ядер *inco*- ^{13}C фенильного фрагмента в спектрах

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.47 МГц) растворов диамидов **1–3** в CDCl_3

№	R	δ_{P} , м. д.	Соотношение интенсивностей сигналов ^{31}P М и <i>m</i> форм
1	Me	29.0 (m_1), 30.1 (М), 30.2 (m_2)	1.8:1
2	Bu	29.1 (m_1), 30.2 (М + m_2)	2.6:1
3	Oct	29.0 (m_1), 30.28 (М), 30.26 (m_2)	2.6:1

Таблица 3. Данные спектроскопии ЯМР ^1H (600.22 МГц, δ , м. д.) растворов диамидов **1–3** в CDCl_3

R	R			
Me	Мажорный конформер (М) 66.7% + минорный конформер (m) 33.3%			
	2.82 с [3H, $\text{H}_3\text{C}^4\text{N}$ (m1)], 2.86 с [3H, $\text{H}_3\text{C}^4\text{N}$ (m2)], 2.87 с [6H, $\text{H}_3\text{C}^4\text{N}$ (M)]	2.60–2.67 м [8H, $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}$ (M+m1+m2)], 3.52–3.62 м [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (m1)], 3.62–3.69 м [6H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M+m2)]	3.97 с [2H, H_2C^1 (m1)], 4.02 с [4H, H_2C^1 (M)], 4.18 с [2H, H_2C^1 (m2)]	7.40–7.56 м [8H, <i>мета</i> -CH (M) + 8H, <i>мета</i> -CH (m) + 4H, <i>пара</i> -CH (M) + 4H, <i>пара</i> -CH (m)], 7.70–7.82 м [8H, <i>орто</i> -CH (M) + 8H, <i>орто</i> -CH (m)]
Bu	Мажорный конформер (М) 72.2% + минорный конформер (m) 27.8%			
	0.81–0.92 м [12H, H_3C^7 (M+m)], 1.18–1.28 м [8H, H_2C^6 (M+m)], 1.38–1.50 м [8H, H_2C^5 (M+m)]	2.60–2.75 м [8H, $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}$ (M+m1+m2)], 3.04–3.17 м [6H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (M+m1)], 3.17– 3.26 м [2H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (m2)], 3.46–3.56 м [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (m1)], 3.56–3.68 м [6H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M+m2)]	4.04 с 2H, H_2C^1 (m1)], 4.09 с [4H, H_2C^1 (M)], 4.16 с [2H, H_2C^1 (m2)]	7.38–7.67 м [8H, <i>мета</i> -CH (M) + 8H, <i>мета</i> -CH (m) + 4H, <i>пара</i> -CH (M) + 4H, <i>пара</i> -CH (m)], 7.67–7.92 м [8H, <i>орто</i> -CH (M) + 8H, <i>орто</i> -CH (m)]
Oct	Мажорный конформер (М) 72.2% + минорный конформер (m) 27.8%			
	0.84–0.90 м [12H, H_3C^{11} (M+m)], 1.28–1.31 м [40H, H_2C^6 – H_2C^{10} (M+m)], 1.40– 1.51 м [8H, H_2C^5 (M+m)]	2.61–2.74 м [8H, $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}$ (M+m1+m2)], 3.08–3.14 м [6H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (M+m1)], 3.20– 3.25 м [2H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (m2)], 3.49–3.58 м [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (m1)], 3.60–3.68 м [6H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M+m2)]	4.05 с [2H, H_2C^1 (m1)], 4.11 с [4H, H_2C^1 (M)], 4.18 с [2H, H_2C^1 (m2)]	7.42–7.56 м [8H, <i>мета</i> -CH (M) + 8H, <i>мета</i> -CH (m) + 4H, <i>пара</i> -CH (M) + 4H, <i>пара</i> -CH (m)], 7.76–7.85 м [16H, <i>орто</i> -CH (M + m)]

НМВС, отражающих вицинальное и геминальное взаимодействие ядер. Для сигналов протонов (М, m1 и m2) $\text{H}_2\text{C}^1\text{O}$ групп найдены все три кросс-пика с соответствующими сигналами ядер ^{13}C .

Соотношение интегральных интенсивностей индикаторных сигналов ^1H и ^{13}C в группах $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ примерно соответствует таковому в спектрах ^{31}P . Следует отметить, что N,N,N',N'-тетрабутилдиамид дигликолевой кислоты, не содержащий фосфорильной группы в амидной части молекулы, по данным ЯМР ^1H , существует в виде двух конформеров, соотношение которых составляет 1:1 [18].

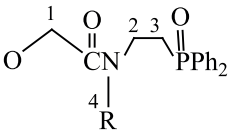
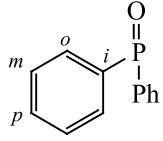
В спектрах ЯМР ^1H амидов **1–3** в области 7.34–7.90 м. д. наблюдаются два мультиплетных сигнала, первый из которых принадлежит *мета*- и *пара*-протонам фенильных заместителей при атоме фосфора обоих конформеров (М + m). Второй

мультиплетный сигнал относится к *орто*- ^1H фенильных заместителей (М + m) (табл. 3).

На основании данных HSQC ^1H – ^{13}C эксперимента было сделано отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C амидов **1–3** и определены значения химических сдвигов для ядер ^{13}C всех групп в скелете молекулы, в алкильных заместителях при атоме азота и фенильных радикалах при атоме фосфора (табл. 4).

В спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, снятых в режиме JMODECHO, углеродные ядра всех групп CH_2 и $\text{C}=\text{O}$ амидов **1–3** представлены тремя сигналами конформеров М и m, за исключением групп $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}$ в амидах **1–3** и $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ в амиде **3**, в которых ядрам ^{13}C принадлежат два синглета (табл. 4). Следует отметить, что в спектрах амидов **2, 3** абсолютное значение разницы химических сдвигов для сигналов ядер ^{13}C углеводородных заместителей при

Таблица 4. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C (150.925 МГц, δ_{C} , м. д., J , Гц) растворов диамидов **1–3** в CDCl_3

R	R			C=O
Me		Мажорный конформер (М) 66.7% + минорный конформер (m) 33.3%		
	32.97 [C^4 (m1)], 35.15 [C^4 (m2)], 35.20 [C^4 (M)]	27.44 д [C^3 , (M+m1), $^1J_{\text{CP}}$ 69.5], 29.15 д [C^3 , (m2), $^1J_{\text{CP}}$ 67.6], 42.98 [C^2 (m1)], 43.23 [C^2 (m2)], 43.29 [C^2 (M)], 69.06 [C^1 (M)], 69.12 [C^1 (m1)], 69.74 [C^1 (m2)]	128.76 д [мета-CH (M+m1), $^3J_{\text{CP}}$ 11.7], 128.86 д [мета-CH (m2), $^3J_{\text{CP}}$ 11.6], 130.52 д [орто-CH (M+m1), $^2J_{\text{CP}}$ 9.4], 130.60 д [орто-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 10.9], 131.90 д [пара-CH (M+m1), $^4J_{\text{CP}}$ 2.7], 132.12 д [пара-CH (m2), $^4J_{\text{CP}}$ 2.8], 132.20 д [unco-C (m1), $^1J_{\text{CP}}$ 94.0], 132.68 д [unco-C (M+m2), $^1J_{\text{CP}}$ 99.4]	168.42 (m1), 68.65 (m2), 69.02 (M)
Bu		Мажорный конформер (М) 72.2% + минорный конформер (m) 27.8%		
	13.77 [C^7 (M+m)], 19.89 [C^6 (M+m1)], 20.07 [C^6 (m2)], 31.12 [C^5 (M+m)]	27.82 д [C^3 , (M+m1), $^1J_{\text{CP}}$ 69.0], 29.66 д, [C^3 (m2), $^1J_{\text{CP}}$ 68.2], 40.64 [C^2 (m1)], 41.20 [C^2 (m2)], 41.27 [C^2 (M)], 45.13 [C^4 (m2)], 45.19 [C^4 (m1)], 47.79 [C^4 (M)], 68.80 [C^1 (m1)], 68.90 [C^1 (M)], 69.77 [C^1 (m2)]	128.74 д [мета-CH (M+m1), $^3J_{\text{CP}}$ 11.7], 128.86 д [мета-CH (m2), $^3J_{\text{CP}}$ 11.9], 130.57 д [орто-CH (M+m1), $^2J_{\text{CP}}$ 9.5], 130.63 д [орто-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 9.8], 131.86 д [пара-CH (M+m1), $^4J_{\text{CP}}$ 2.7], 132.11 д [пара-CH (m2), $^4J_{\text{CP}}$ 2.6], 132.20 д [unco-C (m1), $^1J_{\text{CP}}$ 99.3], 132.74 д [unco-C (M+m2), $^1J_{\text{CP}}$ 99.5]	168.13 (m1), 168.56 (m2), 168.88 (M)
Oct		Мажорный конформер (М) 72.2% + минорный конформер (m) 27.8%		
	14.10 [C^{11} (M+ m)], 22.60 [C^{10} (M+m1)], 22.64 [C^{10} (m2)], 26.70 [C^7 (M+m1)], 26.72 [C^7 (m2)], 29.12 [C^5 (M+m1)], 29.22 [C^5 (m2)], 29.19 [C^8 (M+m)], 29.29 [C^9 (M+m)], 31.70 [C^6 (M+m1)], 31.77 [C^6 (m2)]	27.14 [C^3 (m1), $^1J_{\text{CP}}$ 74.7], 27.80 д [C^3 (M+m2), $^1J_{\text{CP}}$ 69.1], 40.67 [C^2 (m1)], 41.23 [C^2 (m2)], 41.28 [C^2 (M)], 45.52 [C^4 (m1)], 48.04 [C^4 (M+m2)], 68.80 [C^1 (m1)], 68.92 [C^1 (M)], 69.78 [C^1 (m2)]	128.76 д [мета-CH (M+m1), $^3J_{\text{CP}}$ 11.3], 128.88 д [мета-CH (m2), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8], 130.58 д [орто-CH (M+m1), $^2J_{\text{CP}}$ 9.6], 130.65 д [орто-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 10.3], 131.88 д [пара-CH (M+m1), $^4J_{\text{CP}}$ 2.7], 132.15 д [пара-CH (m2), $^4J_{\text{CP}}$ 2.6], 132.18 д [unco-C (m1), $^1J_{\text{CP}}$ 99.6], 132.71 д [unco-C (M+m2), $^1J_{\text{CP}}$ 99.4]	168.12 (m1), 168.57 (m2), 168.93 (M)

атоме азота конформеров М и m $\Delta\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}(\text{M}) - \delta_{\text{C}}(\text{m})$ последовательно уменьшается при переходе от NC^4H_2 -группы к конечной группе CH_3 . Это позволило сделать отнесение сигналов метиленовых групп 9 и 10 в спектрах ЯМР ^{13}C амида **3** (табл. 4) [19]. Кроме того, у сигналов ^{13}C ядер $\beta\text{-C}^2\text{H}_2$ -групп отсутствует расщепление на атоме фосфора, в от-

личие от дублетных сигналов этих ядер, наблюдаемых в спектрах вторичных аминов (табл. 1) [20, 21], а также N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)-амидах дифенилфосфинилуксусной кислоты [19].

В области 128–133 м. д. наблюдаются по две пары дублетных сигналов (М + m1, m2) ядер ^{13}C фенильных заместителей при атоме фосфора с

КССВ для *орто*- ($^3J_{\text{CP}}$ 9.4–10.9 Гц), *мета*- ($^2J_{\text{CP}}$ 11.3–11.9 Гц), *пара*- ($^4J_{\text{CP}}$ 2.6–2.8 Гц) и (m1, M + m2) для *unco*- ^{13}C ($^1J_{\text{CP}}$ 99.0–99.6 Гц) (рис. 3, табл. 4).

Углеродным ядрам C=O групп амидов **1–3** принадлежат три синглетных сигнала (M, m1 и m2) в области 168.40–169.00 м. д. (табл. 4). Сделанное отнесение сигналов ^1H и ^{13}C , значения химических сдвигов которых приведены в табл. 3 и 4, подтверждаются наличием соответствующих кросс-пиков в корреляционных спектрах НМВС.

Таким образом, реакцией хлорангидрида дигликолевой кислоты со вторичными N-алкил-N-(2-дифенил-фосфинилэтил)аминами синтезированы пентадентатные диамиды дигликолевой кислоты $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$, где R = Me, Bu, Oct. По данным ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P в растворах CDCl_3 полученные соединения находятся в виде двух конформеров в соотношении ~1.8:1 (R = Me) и 2.6 : 1 (R = Bu, Oct). В молекуле минорного конформера протоны, ядра ^{13}C и ^{31}P являются магнитно неэквивалентными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ растворов реакционных смесей и исследованных соединений в CDCl_3 зарегистрированы на спектрометрах Advance III NanoBau и Bruker AvanceTM 500 и 600. Рабочая частота составляет 300.28, 500.13 600.22 МГц (^1H), 75.51, 125.77 и 150.925 МГц (^{13}C) и 121.495, 202.46 и 242.974 МГц (^{31}P) соответственно. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C были применены двумерные гомо- (^1H – ^1H) и гетеро- (^1H – ^{13}C) корреляционные методики из стандартной библиотеки программ Bruker, использующие импульсные полевые градиенты – gs-COSY, gs-HSQC и gs-HMBC. Масс-спектры растворов полученных соединений в метаноле зарегистрированы на масс-спектрометре AmaZon Bruker Daltonik GmbH, режим сканирования Ultra-Scan положительной ионизации, диапазон регистрируемых элементов m/z 70–2200. Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

Дихлорангидрид дигликолевой кислоты (Aldrich) был использован без дополнительной очистки. Органические растворители высушены известными методами [22].

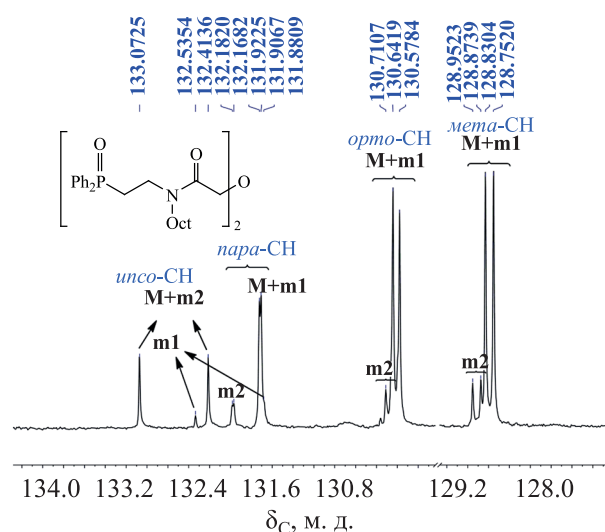


Рис. 3. Фрагмент спектра $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ раствора диамида **3** в CDCl_3 .

2-Феноксизтанол. К нагретому до 80°C раствору фенолята натрия, приготовленному из 19.9 г (212 ммоль) фенола и 11.0 г (275 ммоль) NaOH в 17 мл H_2O , прибавили по каплям при перемешивании 17.9 г (15 мл, 223 ммоль) этиленхлоргидрина в течение 30 мин. Гетерогенную смесь нагревали при 90–95°C в течение 20 мин, затем охлаждали. Маслянистую жидкость темно-вишневого цвета декантировали и промывали водой (2×10 мл). Осадок растворяли в 15 мл воды, раствор экстрагировали CHCl_3 (3×10 мл). Экстракт, объединенный с маслянистой жидкостью, сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме, остаток 24.6 г (84%) перегоняли. Выход 20.0 г (68%), т. кип. 134–136°C (18 мм рт. ст.) {т. кип. 128–130°C (20 мм рт. ст.) [23]}. Спектр ЯМР ^1H (300.28 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 2.57 уш. с (1H, OH), 3.98 м (2H, CH_2OH), 4.10 м (2H, CH_2OPh), 6.95 д (2H, *орто*-CH, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6), 7.00 т (1H, *пара*-CH, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4), 7.32 д. д (2H, *мета*-CH, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4 Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.50 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 61.59 (CH_2OH), 69.29 (CH_2OPh), 114.76 (*орто*-CH), 121.34 (*пара*-CH), 129.74 (*мета*-CH), 158.78 (*unco*-C).

2-Феноксизтилдифенилфосфиноксид (7). Смесь 30.0 г (148 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [24] и 48 мл (37.1 г, 230 ммоль) гексаметилдисилазана перемешивали при 120°C в течение 1 ч, а затем при той же температуре в токе аргона прибавляли по каплям 19.7 г (126 ммоль) 2-феноксизтилхлорида [23] в течение 30 мин. Смесь

нагревали при 180–200°C в течение 3 ч, отгоняя триметилхлорсилан (т. паров 57–97°C). После охлаждения смесь разбавляли CCl_4 (70 мл) и CHCl_3 (30 мл) и перемешивали при 40–50°C в течение 3 ч. К смеси добавляли 50 мл воды, органический слой отделяли, промывали последовательно насыщенным раствором K_2CO_3 (5×10 мл)¹, H_2O (2×10 мл), 5%-ным раствором HCl (10 мл), H_2O (2×10 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. К остатку (39.2 г, масло желтого цвета) добавляли 50 мл Et_2O , кристаллы отфильтровывали (38 г). По данным ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, продукт содержит 94% фосфиноксида **7** и 6% диоксида **9**. Кристаллический продукт смешивали с EtOAc (100 мл), гетерогенную смесь пропускали через колонку с 30 г SiO_2 и промывали EtOAc (10×50 мл). Элюат упаривали в вакууме. Остаток 35.5 г (88%) с т. пл. 103–105°C перекристаллизовали из EtOAc . Выход 34.9 г (86%), т. пл. 105–106°C (т. пл. 105–106°C [25]). Спектр ЯМР ^1H (300.28 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.86 д. т (2H, PCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^2J_{\text{HP}}$ 11.7), 4.34 д. т (2H, CH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HP}}$ 9.3), 6.73 д (2H, *орто*- CH_{OPh} , $^3J_{\text{HH}}$ 8.6), 6.91 т (1H, *пара*- CH_{OPh} , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4), 7.21 д. д (2H, *мета*- CH_{OPh} , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 7.44–7.58 м (6H, *мета*- CH_{PPh} + *пара*- CH_{PPh}), 7.78 д. д. д (4H, *орто*- CH_{PPh} , $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6, $^3J_{\text{HP}}$ 11.7). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.50 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 30.56 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 70.7), 61.58 (CH_2O), 114.65 (*орто*- C_{OPh}), 121.28 (*пара*- C_{OPh}), 128.96 д (*мета*- C_{PPh} , $^3J_{\text{CP}}$ 12.0), 129.64 (*мета*- C_{OPh}), 130.99 д (*орто*- C_{PPh} , $^2J_{\text{CP}}$ 9.6), 132.25 д (*пара*- C_{PPh} , $^4J_{\text{CP}}$ 3.1) 132.63 д (*unco*- C_{PPh} , $^1J_{\text{CP}}$ 100.6), 158.18 (*unco*- C_{OPh}). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.56 МГц, CDCl_3): δ_{P} 29.9 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 323 (23) $[M + H]^+$, 345 (95) $[M + Na]^+$, 667 (34) $[2M + Na]^+$.

Оставшееся на колонке вещество элюировали метанолом, элюат упаривали в вакууме, остаток 2.1 г (6%) с т. пл. 265–268°C перекристаллизовали из этанола. Получено 1.4 г (4%) диоксида **9** с т. пл. 268–269°C (т. пл. 269–279°C [14]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 600.22 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.49 с и 2.50 с (4H, CH_2P , два конформера), 7.42 д. д (8H, *мета*-CH, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HP}} = 7.5$), 7.47 д. д (4H, *пара*-CH, $^3J_{\text{HH}} = ^5J_{\text{HP}} = 7.4$), 7.68 д. т (8H, *орто*-CH, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HP}} = 6.9$, $^3J_{\text{HP}}$ 5.2). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.925 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 21.44 д. д

и 21.88 д. д (CH_2P , $^1J_{\text{CP}} = ^2J_{\text{CP}} = 31.4$, два конформера), 128.86 два перекрывающихся дублета (*мета*-CH, $^3J_{\text{CP}}$ 5.9), 130.77 два перекрывающихся дублета (*орто*-CH, $^2J_{\text{CP}}$ 4.8), 131.89 д (*unco*-C, $^1J_{\text{CP}}$ 100.2), 132.09 с (*пара*-CH). Спектр $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.56 МГц, CDCl_3): δ_{P} 32.8 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 431 (20) $[M + H]^+$, 453 (100) $[M + Na]^+$.

N-Метил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амин (4). Смесь 4.00 г (12.4 ммоль) дифенил-(2-феноксипропил)фосфиноксида **7**, 4.3 мл 40%-ного раствора (3.86 г, 12.4 ммоль) метиламина и 50%-ного водного раствора 1.1 г (18.6 ммоль) КОН в 10 мл ДМСО перемешивали в течение 1 ч при 70°C. Степень превращения исходного оксида **7** контролировали методом ЯМР ^{31}P . Смесь разбавляли 10 мл воды, экстрагировали CHCl_3 (3×15 мл), экстракт тщательно промывали 30%-ным раствором КОН (3×10 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Остаток выдерживали² при 50°C (1 мм рт. ст.) в течение 1 ч и растворяли в 16 мл 5%-ного раствора HCl . Раствор промывали бензолом (3×10), подщелачивали насыщенным раствором K_2CO_3 до pH 12 и экстрагировали CHCl_3 (3×10 мл). Экстракт промывали насыщенным раствором K_2CO_3 (10 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Остаток очищали на колонке с SiO_2 марки Fluka (70–230 меш, 60 Å) в системе CHCl_3 – CH_3OH , 20:2. Выход 2.80 г (87%), т. пл. 61–63°C (т. пл. 28–30°C [26]). Данные ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P приведены в табл. 1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 260 (100) $[M + H]^+$, 282 (12) $[M + Na]^+$, 519 (94) $[2M + H]^+$, 541 (80) $[2M + Na]^+$. Найдено, %: C 69.29; H 7.11; N 5.42; P 12.00. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NOP}$. Вычислено, %: C 69.48; H 7.00; N 5.40; P 11.95.

N-Бутил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амин (5) получали аналогично из 6.0 г 18.6 ммоль фосфиноксида **7** и 13.6 г (18 мл, 186.0 ммоль) *n*-бутиламина, 50%-ного водного раствора 1.6 г (27.9 ммоль) КОН и 15 мл ДМСО. Выход 5.0 г (89%), т. пл. 67–68°C (т. пл. 64–65°C [27]). Данные ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P приведены в табл. 1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (100) $[M + H]^+$, 324 (33) $[M + Na]^+$, 340 (9) $[M + K]^+$, 603 (18) $[2M + H]^+$, 625 (11) $[2M + Na]^+$.

N-Октил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амин (6) получали аналогично из 6.2 г (19.1 ммоль)

¹ Органический слой промывали до тех пор, пока при подкислении промывных вод не перестала выпадать $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

² Для удаления остатков ДМСО в ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

фосфиноксида **7** и 14.8 г (19 мл, 114.6 ммоль) *n*-октиламина, 50%-ного водного раствора 1.6 г (28.6 ммоль) КОН и 15 мл ДМСО (70°C, 3 ч). После очистки на колонке амин **6** (5.6 г, 82%) перекристаллизовывали из EtOAc. Выход 5.0 г (74%), т. пл. 79.5–80.5°C (т. пл. 35°C [21]). Данные ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P приведены в табл. 1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 358 (99) [$M + \text{H}$] $^+$, 380 (40) [$M + \text{Na}$] $^+$, 715 (12) [$2M + \text{H}$] $^+$, 737 (13) [$2M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 73.99; H 8.99; N 4.01; P 8.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NOP}$. Вычислено, %: C 73.92; H 9.02; N 4.00; P 8.66.

Бис[N-метил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]-амид дигликолевой кислоты (1). К раствору 2.90 г (11.2 ммоль) N-метил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амин **4** и 1.81 г (2.5 мл, 17.8 ммоль) Et_3N в 20 мл безводного CHCl_3 при -10 – 0°C очень медленно прибавляли по каплям при перемешивании в токе аргона 1.02 г (6.0 ммоль) дихлорангидрида дигликолевой кислоты в 4 мл безводного CHCl_3 . Смеси дали нагреться до комнатной температуры (1.5 ч), а затем нагревали при 40 – 50°C в течение 4 ч и оставляли на ночь. Смесь разбавляли 20 мл воды и 10 мл CHCl_3 , слои разделяли. Водный слой экстрагировали хлороформом (2×10 мл), объединенный экстракт промывали 2%-ной соляной кислотой (2×15 мл), затем насыщенным раствором K_2CO_3 (2×15 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Остаток 3.50 г (101%), масло желтого цвета, очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле марки (Aldrich, 13–270 меш, 60 Å) в системе CHCl_3 –MeOH, 20:1–20:2. Получено 3.00 г (89%) диамида **1** в виде густого бесцветного масла. Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P приведены в табл. 2 и 3. Найдено, %: C 63.82; H 6.82; N 4.29; P 9.91. $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2 \times 1.3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 63.81; H 6.40; N 4.38; P 9.68.

Бис[N-бутил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]-амид дигликолевой кислоты (2) получали аналогично из 1.70 г (5.6 ммоль) амина **5**, 0.86 г (1.18 мл, 8.5 ммоль) Et_3N и 0.51 г (3.0 ммоль) дихлорангидрида дигликолевой кислоты. Выделено 2.40 г густого масла желтого цвета, после очистки которого на колонке с SiO_2 получено 1.52 г (77%) диамида **2** в виде густого бесцветного масла. Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P приведены в табл. 2 и 3. Найдено, %: C 66.73; H 7.64; N 4.02; P 8.98. $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 66.84; H 7.29; N 3.90; P 8.62.

Бис[N-октил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]-амид дигликолевой кислоты (3) получали аналогично из 2.11 г (5.9 ммоль) амина **6**, 0.91 г (1.3 мл, 9.0 ммоль) Et_3N и 0.54 г (0.4 мл, 3.2 ммоль) дихлорангидрида дигликолевой кислоты. Выделено 2.40 г масла желтого цвета, после очистки которого на колонке с SiO_2 в системе CHCl_3 –MeOH 40:0.2–40:2 получено 1.95 г (85%) диамида **3** в виде густого бесцветного масла. Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P приведены в табл. 2 и 3. Найдено, %: C 68.66; H 8.34; N 3.15; P 7.49. $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 68.66; H 8.28; N 3.34; P 7.38.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» и Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 3. P.1751. doi 10.1021/cr200002f
2. Stephan H., Gloe K., Beger J., Muhl P. // Solv. Extr. Ion Exch. 1991. Vol. 9. N 3. P. 459. doi 10.1080/07366299108918064
3. Sasaki Y., Suzuki S., Tachimori S., Kimura T. // Proc. Int. Conf. Global. New Orlean, 2003. Vol. 2. P. 1266.
4. Sypula M., Wildem A., Schreinemachers C., Modolo G. // Proc. First ACSEPT Int. Workshop, Lisbon, 2010. <http://www.acsept.org>.
5. Leoncini A., Mohapatra P.K., Bhattacharyya A., Raut D.R., Sen Gupta A., Verma P.K., Tiwari N., Bhattacharyya D., Jha S., Wonda A.M., Huskens J., Verboom W. // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. N 6. P. 2476. doi 10.1039/C5DT04729C
6. Mohapatra P.K., Sen Gupta A., Iqbal M., Huskens J., Verboom W. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 5. P. 2533. doi 10.1021/ic302497k
7. Iqbal M., Huskens J., Verboom W., Sypula M., Modolo G. // Supramol. Chem. 2010. Vol. 22. N 11–12. P. 827. doi 10.1080/10610278.2010.506553

8. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32. N 5. P. 492. doi 10.1080/07366299.2014.908584
9. Skinner W.A., Rosentreter U., Elward T. // *J. Pharm. Sci.* 1982. Vol. 71. N 7. P. 837. doi 10.1002/jps.2600710735
10. Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999. Vol. 239. N 2. P. 381. doi 10.1007/BF02349516
11. Liu J.-F., Yang H.-J., Wang W., Li Zh. // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53. N 9. P. 2189. doi 10.1021/je800434j
12. Швецов И.К., Трухляев П.С., Калистратов В.А., Кулажко В.Г., Харитонов А.В., Антошин А.Э., Цветков Е.Н. // *Радиохимия.* 1989. Т. 3. № 2. С. 63.
13. Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К., Артюшин О.И. // Тезисы докл. научн. конф., посвященной 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова. Казань, 2018. С. 72.
14. Бондаренко Н.А., Рудомино М.В., Цветков Е.Н. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 9. С. 2180; Bondarenko N.A., Rudomino M.V., Tsvetkov E.N. // *Russ. Chem. Bull.* 1990. Vol. 39. N 9. P. 1989. doi 10.1007/BF00958287
15. Бондаренко Н.А. // *ЖОХ.* 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1058; Bondarenko N.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 1999. Vol. 69. N 7. С. 1016.
16. Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н. // *ЖОХ.* 1989. Т. 59. Вып. 7. С. 1533.
17. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Цветков Е.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1993. № 3. С. 518; Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N., Tsvetkov E.N. // *Russ. Chem. Bull.* 1993. Vol. 42. N 3. P. 472. doi 10.1007/BF00 698434
18. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.N., Bondarenko N.A., Khvostikov V.A. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2019. Vol. 37. N 1. P. 65. doi 10.1080/07366299.2019.1592923
19. Бондаренко Н.А., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1867; Bondarenko N.A., Belus' S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 12. P. 2273. doi 10.1134/S1070363220120099
20. Rahman M.S., Steed J.W., Hii R.R. // *Synthesis.* 2000. N 9. P. 1320. doi 10.1055/s-2000-6422
21. Matveeva E.V., Petrovskii P.V., Klemenkova Z.S., Bondarenko N.A., Odinets I.L. // *Comptes Rendus Chimie.* 2010. Vol. 13. N 8–9. P. 964. doi 10.1016/j.crci.2010.03.005
22. Гордон А.Д., Форд Р.А. *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 541 с.; Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemists Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References,* Wiley, New York, 1972.
23. Földeák S., Czombos J., Matkovics B., Pórszász J. // *Acta Phys. Chem. Szeged.* 1963. Vol. 9. N 3–4. P. 134.
24. Бондаренко Н.А., Харламов А.В., Вендילו А.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. № 9. С. 1814; Bondarenko N.A., Kharlamov A.V., Vendilo A.G. // *Russ. Chem. Bull.* 2009. Vol. 58. N 9. P. 1872. doi 10.1007/s11172-009-0256-3
25. Shutt J.R., Trippett S. // *J. Chem. Soc. (C).* 1969. N 15. P. 2038. doi 10.1039/J39690002038
26. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А., Уринович Е.М., Цветков Е.Н. // *ЖНХ.* 1996. Т. 41. № 10. С. 1742; Turanov A.N., Karandashev V.K., Bondarenko N.A., Urinovich E.M., Tsevtkov E.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996. Vol. 41. N 10. P. 1658.
27. Horner L., Lindel H. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1984. Vol. 20. N 2. P. 161. doi 10.1080/03086648408077624

Novel Bis[*N*-Alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)]diglycolamides: Syntheses and NMR Spectroscopy Studies

N. A. Bondarenko^{a,b,*}, K. V. Tcarkova^{a,b}, S. K. Belys^b, O. I. Artyushin^c, and A. S. Peregudov^c

^a Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 107076 Russia

^b National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

*e-mail: bond039@mail.ru

Received November 2, 2020; revised November 2, 2020; accepted November 22, 2020

Pentadentate bis[*N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)]diglycolamides [Ph₂P(O)CH₂CH₂N(R)C(O)CH₂]₂O, where R = Me, Bu, Oct, were synthesized by reaction of diglycolyl chloride with *N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)amines Ph₂P(O)CH₂CH₂NHR obtained by reacting diphenyl(2-phenoxyethyl)phosphine oxide with primary alkylamines in DMSO in the presence of an aqueous alkali. Structure of the prepared compounds was studied by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy.

Keywords: diglycolamides, amidation, *O*-trimethylsilyldiphenylphosphinite, diphenyl(2-phenoxyethyl)phosphine oxide, *N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)amines, pentadentate bis-*N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)]diglycol-amides, NMR spectroscopy