

УДК 547.26'118

ДИФЕНИЛ(N-АЛКИЛ-N-ДИФЕНИЛФОСФИНИЛМЕТИЛ)- КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДЫ: СИНТЕЗ И ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^1H , ^{13}C И ^{31}P

© 2022 г. О. И. Артюшин^a, К. В. Царькова^{b,c}, А. С. Перегудов^a, Н. А. Бондаренко^{b,c,*}

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

^b Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Богородский вал 3, Москва, 107076 Россия

^c Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123098 Россия
*e-mail: bond039@mail.ru

Поступило в редакцию 5 октября 2022 г.

После доработки 31 октября 2022 г.

Принято к печати 3 ноября 2022 г.

Взаимодействием фосфорилированных аминов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, \text{Oct}$) с дифенилфосфинилуксусной кислотой в присутствии диизопропилкарбодиимида, либо с ее хлорангидридом, синтезированы модифицированные тридентатные карбамоилметилфосфиноксиды $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, \text{Oct}$). Строение полученных соединений изучено методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C . Показано, что молекулы модифицированных тридентатных карбамоилметилфосфиноксидов, содержащих фосфорильную группу в амидной части, существуют в растворах в виде двух конформеров в соотношении 1.3:1 ($\text{R} = \text{Et}$), 1.5:1 ($\text{R} = i\text{-Pr}$) или 1:1 ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Oct}$).

Ключевые слова: карбамоилметилфосфиноксиды, N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)амины, амидирование, дифенилфосфинилуксусная кислота, диизопропилкарбодиимид, N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)дифенилфосфинилацетамида

DOI: 10.31857/S0044460X22120071, EDN: MUIASZ

Карбамоилметилфосфиноксиды, они же N,N-диалкил(дифенилфосфинил)ацетамида, в настоящее время занимают лидирующие позиции в экстракционных технологиях переработки ядерных отходов и производства редкоземельных элементов (РЗЭ) [1–6] по совокупности свойств, прежде всего по соотношению цена/эффективность извлечения. В связи с большой практической важностью карбамоилметилфосфиноксидов, вопросы их синтеза [7] и влияния модификации их молекул на экстракционные свойства в отношении различных элементов подробно освещены в литературе [8, 9]. Так, было показано, что введение любых за-

местителей в центральное метиленовое звено карбамоилметилфосфиноксидов хотя и повышает их растворимость в разбавителях, снижает эффективность экстракции [10, 11]. Модификация амидной части молекулы карбамоилметилфосфиноксида дополнительными координирующими группировками действует не столь однозначно. Так, введение к атому азота группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ приводит к увеличению степени извлечения РЗЭ(III) и снижению таковой для Th(IV), практически не влияя на экстракцию U(VI) [12]. Недавно нами показано, что карбамоилметилфосфиноксид, содержащий в амидной части молекулы $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ -группи-

Схема 1.

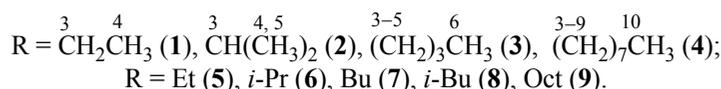
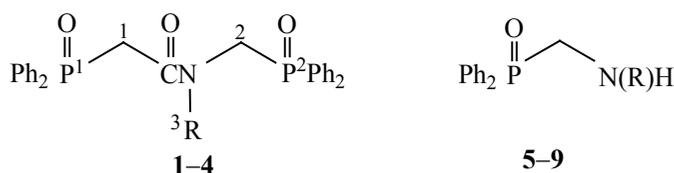


Схема 2.

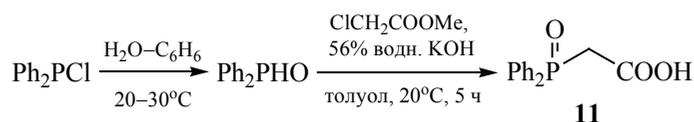
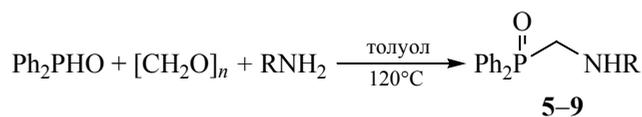


Схема 3.



ровку, действует более избирательно: приводит к увеличению эффективности извлечения тяжелых РЗЭ(III) при одновременном снижении таковой легких РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) [13].

В настоящей работе описан синтез и особенности спектрального поведения дифенил(N-алкил-N-дифенилфосфинилметил)карбамоилметилфосфиноксидов **1–4** (схема 1), являющихся N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)амидами дифенилфосфинилуксусной кислоты, содержащих в амидной части молекулы $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ -группу. Эти соединения, полученные на основе N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)аминов **5–9** (схема 1), являются модифицированными структурными аналогами известных бидентатных карбамоилметилфосфиноксидов – диалкиламинов дифенилфосфинилуксусной кислоты $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NAlk}_2$ **10**.

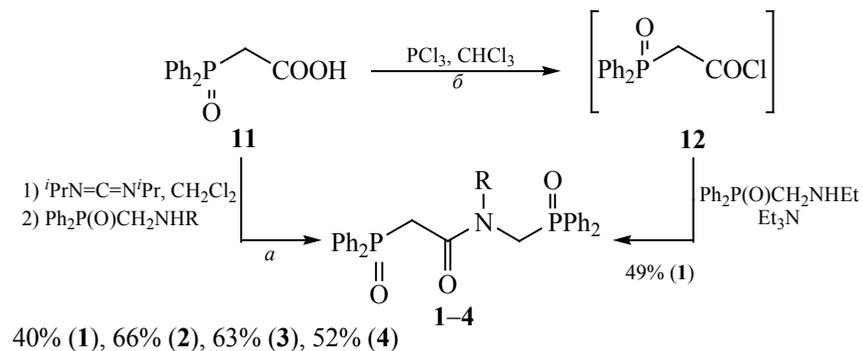
Для синтеза исходных вторичных фосфорилированных аминов **5–9** и амидов **1–4** были использованы разработанные ранее удобные и эффективные

пути получения дифенилфосфинистой [14] и дифенилфосфинилуксусной **11** [15] кислот (схема 2).

Вторичные N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)амины **5–9** получены по реакции Кабачника–Филдса [16] (схема 3). Этот способ до сих пор является одним из самых распространенных в синтезе третичных фосфорилметиламинов, но все еще редко используемым для получения вторичных аминов аналогичной структуры. Так, из пяти синтезированных нами вторичных аминов в литературе упоминается лишь *n*-бутильное производное **7** [17], однако его физико-химические данные отсутствуют.

Целевые амины **5–9** образуются с высоким выходом (85–95%), однако в выделенной реакционной смеси в качестве побочных продуктов идентифицированы дифенилфосфинилметанол $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ (2–5%) и третичный N-алкилбис(N,N-дифенилфосфинилметил)амин $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{NAlk}$ (2–8%). Первый из них может

Схема 4.



R = Et (5), *i*-Pr (6), Bu (7), Oct (9).

быть легко удален в процессе выделения целевых аминов промывкой водного раствора их гидрохлоридов бензолом, за исключением октильного амина **9** из-за плохой растворимости его гидрохлорида в воде. Однако разделение вторичного и третичного аминов методом колоночной хроматографии или перекристаллизацией для получения аналитически чистых образцов сопровождается заметными потерями целевого продукта до 35–60%.

Модифицированные амиды **1–4** были синтезированы амидированием дифенилфосфинилуксусной кислоты **11** вторичными аминами **5–7**, **9** (схема 4) в присутствии диизопропилкарбодиимида (способ *a*) и усовершенствованной нами реакцией амина **5** с хлорангидридом **12**, ранее описанной для синтеза первичных амидов [7] (способ *b*).

Оба способа дают практически одинаковый результат. Основная потеря продукта происходит на стадии его очистки от диизопропилмочевины на колонке с SiO_2 , после которой выход аналитически чистых амидов **1–4** составляет 40–66% (схема 4).

Строение и состав полученных вторичных аминов **5–9** (табл. S1, см. Дополнительные материалы) и амидов **1–4** (табл. S2–S4, см. Дополнительные материалы) подтверждено данными масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ растворов этих соединений в CDCl_3 , а также данными элементного анализа. Для отнесения сигналов были применены двумерные гомо- ($^1\text{H}-^1\text{H}$,

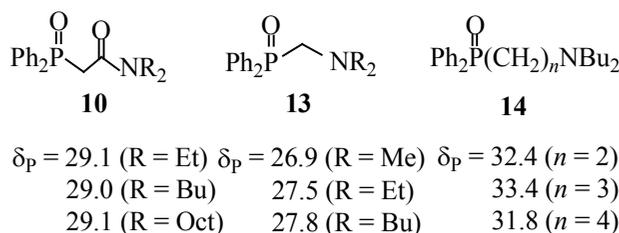
COSY) и гетероядерные ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$, HSQC и HMBSC) корреляционные методики.

По данным ЯМР, молекулы амидов **1–4** существуют в виде двух конформеров, отличающихся пространственным расположением различных по окружению $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -групп (P^1 и P^2), а также алкильных заместителей при атоме азота. Так, в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ амидов **1** и **2** наблюдаются по две пары синглетных сигналов ядер P^1 и P^2 , принадлежащих мажорному (M) и минорному (m) конформерам с соотношением интегральной интенсивности сигналов (P^1+P^2) 1.3 (R = Et), 1.5 (R = *i*-Pr), а в случае амидов **3** и **4** – конформерам A и B с молярным соотношением, равным 1.0 (R = Bu, Oct) (рис. S1, табл. S2, см. Дополнительные материалы).

Сравнительный анализ значений химических сдвигов атома фосфора амидов **1–4** (табл. S2, см. Дополнительные материалы) и аналогичных по строению дифенил-*N,N*-диалкилкарбамоилфосфиноксидов **10**, *N,N*-диалкиламинометилдифенилфосфиноксидов **13** и ω -*N,N*-дибутиламиноалкилдифенилфосфиноксидов **14** (схема 5) позволяет отнести пару сигналов в сильном поле к атому P^2 амидной части молекулы $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{P}^2(\text{O})\text{Ph}_2$, а вторую пару сигналов, находящуюся в более слабом поле, к атому P^1 фрагмента $\text{Ph}_2\text{P}^1(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$.

В спектрах ЯМР ^1H растворов амидов **1–4** в CDCl_3 количество сигналов соответствует чис-

Схема 5.



лу неэквивалентных протонов, а их положение и мультиплетность являются характерными для такой структуры. Каждый протон представлен двумя сигналами мажорного и минорного конформеров М и m амидов **1**, **2**, а также конформеров А и В амидов **3**, **4** (рис. S2, табл. S3, см. Дополнительные материалы).

На основании данных гомоядерных спектров COSY (^1H - ^1H) амидов **1–4** были установлены спиново-связанные протоны соседних CH_3 - и CH_2 -групп в алкильных группах при атоме азота R = Et (**3**, **4**), *i*-Pr (**3–5**), Bu (**3–6**), Oct (**3–10**) в области 0.68–3.49 м. д. Две пары дублетных сигналов в области 3.40–3.70 и 4.30–4.80 м. д. отнесены нами к протонам конформеров М, m и А, В фрагментов $\text{P}^1(\text{O})\text{C}^1\text{H}_2\text{C}(\text{O})$ и $\text{NC}^2\text{H}_2\text{P}^2$ скелета молекулы. Протоны H_2C^1 представлены в более сильном поле, а H_2C^2 в слабополевой области. Такое отнесение подтверждается наличием корреляции сигналов протонов $\text{H}_2\text{C}^2\text{P}^2$ с сигналами углеродных ядер NC^3 и групп C=O в спектрах НМВС, отражающих вицинальное и геминальное взаимодействие.

Наличие спин-спинового взаимодействия протонов и ядер ^{31}P подтверждается данными спектров ЯМР ^1H , зарегистрированных в режиме полной шумовой развязки от ^{31}P . Следует отметить, что значения константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{HP}}$ метиленовых протонов $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}^1$ в 3.5 раза больше, чем $^1J_{\text{HP}}$ протонов амидного фрагмента $\text{H}_2\text{C}^2\text{P}^2$. В последнем случае величина КССВ $^1J_{\text{HP}}$ в конформерах М и А ~ в 2 раза меньше, чем в конформерах m и В.

В спектрах ЯМР амидов **1–4** в области ароматических протонов 7.34–7.90 м. д. наблюдаются два мультиплетных сигнала *орто*- HC_{Ph} фенильных заместителей при атомах P^1 и P^2 обоих конформеров,

тогда как сигналы *мета*- и *пара*- HC_{Ph} представлены общим мультиплетным сигналом (M+m и A+B) (табл. S3, см. Дополнительные материалы).

Следует отметить, что бидентатные дифенил-N,N-диалкилкарбамоилфосфиноксиды **10**, не содержащие фосфорильной группы в амидной части молекулы, по данным ЯМР ^1H , также существуют в виде двух конформеров А и В в соотношении 1:1 [18], в которых положением в пространстве различаются только протоны алкильных заместителей при атоме азота. В спектрах ЯМР ^{13}C и ^{31}P ядра представлены лишь одним сигналом.

На основании данных HSQC (^1H - ^{13}C) эксперимента были сделаны отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C амидов **1–4** и определены значения химического сдвига ядер ^{13}C для всех групп скелета молекулы, алкильных заместителей при атоме азота и фенильных радикалов при атоме фосфора (рис. S3, S4, табл. S4, см. Дополнительные материалы).

В спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, снятых в режиме JMODECHO, углеродные ядра всех CH_2 -групп амидов **1–4** представлены двумя сигналами конформеров М, m и А, В за исключением ω -группы C^{10}H_3 амида **4** (рис. S3, см. Дополнительные материалы). Следует отметить, что абсолютное значение разницы химических сдвигов сигналов ядер ^{13}C углеводородных заместителей при атоме азота в обоих конформерах $\Delta\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}(\text{M}) - \delta_{\text{C}}(\text{m})$ последовательно уменьшается при переходе от NC^3H_2 -группы к конечной группе CH_3 [18]. Это позволило сделать отнесение сигналов ядер ^{13}C в группах H_2C^9 и H_2C^{10} амида **4** (рис. S3, табл. S4, см. Дополнительные материалы).

В спектрах ЯМР амидов **1–4** в области 36–40 и 42–50 м. д. наблюдаются по две пары дублетных

сигналов углеродных ядер P^1C^1 и C^2P^2 конформеров М, т и А, В с константами $^1J_{CP}$ 60–64 (C^1) и 73–80 Гц (C^2). Сигналы ядер ^{13}C фрагментов $P^1C^1C(O)$ конформеров М и А находятся в более слабом поле по сравнению с сигналами конформеров т и В. Величина КССВ $^1J_{CP}$ углеродных ядер фрагмента $P^1(O)C^1H_2C(O)$ на 13–16 Гц больше таковой $^1J_{CP}$ углерода C^2P^2 в амидной части молекулы (рис. S3, см. Дополнительные материалы).

В спектрах амидов **1–4** в области 125–135 м. д. находятся по две пары дублетных сигналов *орто*-, *мета*-, *пара*- и *инсо*- ^{13}C , относящихся к группам PhP^1 и PhP^2 конформеров М, т и А, В (рис. S4, табл. S4, см. Дополнительные материалы).

В области 165.17–166.25 м. д. наблюдаются два частично перекрывающихся дублетных сигнала, принадлежащих магнитно неэквивалентным ядрам $^{13}C=O$ мажорного и конформера А, а также дублетный сигнал ^{13}C конформеров т и В амидов **1, 3 и 4** (табл. S4, см. Дополнительные материалы). В спектре изопропильного производного амида **2** ($R = i\text{-Pr}$) карбонильная группа конформеров М и т представлена двумя дублетными сигналами (табл. S4, см. Дополнительные материалы). Отметим, что для всех амидов величина $^2J_{CP}$ углеродных ядер конформеров т и В (5.2–5.7 Гц) больше таковой для конформеров М и А ($^2J_{CP}$ 4.6–5.1 Гц). В корреляционных спектрах НМВС этих соединений найдены все три кросс-пика сигналов ядер $^{13}C=O$ с протонными сигналами метиленовых групп $H_2C^1P^1$, $H_2C^2P^2$ и H_2C^3N соответствующих конформеров М, т и А, В.

Сделанные отнесения сигналов протонов и ядер ^{13}C подтверждаются наличием соответствующих кросс-пиков в корреляционных спектрах НМВС. Соотношение интегральной интенсивности индикаторных сигналов H^1 и ^{13}C в группах $H_2C^1P^1$, $H_2C^2P^2$, H_2C^3N соответствует таковому в спектрах ^{31}P .

Таким образом, N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)дифенилфосфинилацетамиды $Ph_2P(O)CH_2N(R)CH_2P(O)Ph_2$ ($R = Et, i\text{-Pr, Bu, Oct}$), синтезированные амидированием дифенилфосфинилуксусной кислоты вторичными N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)аминами, по данным спектроскопии ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{31}P\{^1H\}$ в растворах $CDCl_3$ находятся в двух конформерных формах

(М, т и А, В) в соотношении 1.3:1 ($R = Et$), 1.5:1 ($R = i\text{-Pr}$) и 1:1 ($R = Bu$ и Oct). Ядра ^{13}C карбонильной группы в конформерах М и А полученных амидов являются магнитно неэквивалентными. Способ получения тридентатных амидов при этом не оказывает влияния на соотношение конформеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и $^{31}P\{^1H\}$ растворов реакционных смесей и исследованных соединений в $CDCl_3$ зарегистрированы на спектрометрах Bruker AvanceTM 400, 500 и 600. Рабочая частота составляет 400.13, 500.13 600.22 МГц (1H), 100.61, 125.77 и 150.925 МГц (^{13}C) и 161.97, 202.46 и 242.974 МГц (^{31}P) соответственно. Химические сдвиги протонов и ядер ^{13}C были определены относительно остаточного сигнала хлороформа или сигнала $CDCl_3$. В спектрах ЯМР ^{31}P в качестве внешнего стандарта использован 85%-ный раствор H_3PO_4 в D_2O . 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 в режиме сканирования Ultra-Scan положительной ионизации и в диапазоне регистрируемых элементов m/z 70–2200. Для колоночной хроматографии использован силикагель марки Fluka (70–230 меш, 60 Å) и Aldrich, 130–270 меш, 60 Å с использованием градиентных систем растворителей $CHCl_3$ –MeOH (20:0→20:0.5). Органические растворители высушены известными методами [19]. Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

N-(Дифенилфосфинилметил)-N-этиламин (5). К смеси 2.40 г (12 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [14], 0.66 г (12 ммоль) параформа и 11 мл безводного толуола, помещенной в ампулу, прибавляли при $-18^\circ C$ в токе аргона 0.54 г (0.8 мл, 12 ммоль) этиламина. Полученную смесь нагревали в запаянной ампуле при $110^\circ C$ в течение 10 ч, затем упаривали в вакууме. Остаток

(2.88 г) растворяли в 10 мл 2.5%-ной соляной кислоты, раствор промывали бензолом (3×10 мл), подщелачивали до значения pH 10–12 и экстрагировали CHCl_3 (3×10 мл). Объединенный экстракт промывали водой (2×10 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Остаток очищали на колонке с SiO_2 . Выход 1.31 г (42%), т. пл. 70–71°C. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.06 т (3H, H_3C^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 1.52 с (1H, NH), 2.72 к (2H, H_2C^2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 3.48 д (2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $^2J_{\text{HP}}$ 7.9), 7.42–7.58 м (6H, *мета*-CH + *пара*-CH), 7.72–7.88 м (4H, *орто*-CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 14.71 (C^3), 45.84 д (C^2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.9), 48.96 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 80.5), 128.42 д (*мета*-CH, $^3J_{\text{CP}}$ 11.6), 130.93 д (*орто*-CH, $^2J_{\text{CP}}$ 9.3), 131.74 д (*пара*-CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.5), 131.84 д (*инсо*-C, $^1J_{\text{CP}}$ 97.7). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц): δ_{P} 29.1 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 260 (10) [$M + \text{H}$] $^+$, 282 (15) [$M + \text{Na}$] $^+$, 519 (100) [$2M + \text{H}$] $^+$, 541 (50) [$2M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 69.46; H 6.88; N 5.39; P 11.81. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NOP}$. Вычислено, %: C 69.48; H 7.00; N 5.40; P 11.95.

N-Изопропил-N-(дифенилфосфинилметил)-амин (6). Смесь 4.45 г (22 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [14], 0.36 г (22 ммоль) параформа и 1.30 г (1.9 мл, 22 ммоль) изопропиламина в 20 мл безводного толуола нагревали в запаянной ампуле при 120°C в течение 10 ч, затем упаривали в вакууме. Остаток (5.65 г) растворяли в 10 мл 2.5%-ной соляной кислоты, раствор промывали бензолом (3×10 мл), подщелачивали до pH 10–12 и экстрагировали CHCl_3 (3×10 мл). Объединенный экстракт промывали водой (2×10 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Остаток очищали на колонке с SiO_2 с использованием градиентных систем растворителей CHCl_3 –MeOH (20:0→20:0.5). Выход 3.37 г (57%), т. пл. 103–104°C. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.04 д (6H, $\text{H}_3\text{C}^3 + \text{H}_3\text{C}^4$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.2), 1.56 с (1H, NH), 2.83 септет (1H, C^2 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.2), 3.46 д (2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $^2J_{\text{HP}}$ 8.7), 7.32–7.62 м (6H, *мета*-CH + *пара*-CH), 7.70–7.95 м (4H, *орто*-CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 22.30 (2C, $\text{C}^3 + \text{C}^4$), 46.85 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 81.4), 50.35 д (C^2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.8), 128.41 д (*мета*-CH, $^3J_{\text{CP}}$ 11.6), 130.93 д (*орто*-CH, $^2J_{\text{CP}}$ 9.2), 131.74 д (*пара*-CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.7), 131.84 д (*инсо*-C, $^1J_{\text{CP}}$ 98.3). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц): δ_{P} 29.6 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 274 (35) [$M + \text{H}$] $^+$, 296 (28) [$M + \text{Na}$] $^+$, 547 (100) [$2M + \text{H}$] $^+$, 569 (40) [$2M +$

Na] $^+$. Найдено, %: C 70.21; H 7.30; N 5.09; P 11.21. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NOP}$. Вычислено, %: C 70.31; H 7.38; N 5.12; P 11.33.

N-Бутил-N-(дифенилфосфинилметил)амин (7) получали аналогично из 4.04 г (20 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [14], 0.60 г (20 ммоль) параформа и 1.46 г (2 мл, 20 ммоль) бутиламина в 18 мл безводного толуола. Выход 3.24 г (56%), т. пл. 66–67°C. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 т (3H, H_3C^5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3), 1.28 секстет (2H, H_2C^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4), 1.43 квинтет (2H, H_2C^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4), 2.68 т (2H, H_2C^2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 3.48 д (2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $^2J_{\text{HP}}$ 7.8), 7.42–7.60 м (6H, *мета*-CH + *пара*-CH), 7.75–7.88 м (4H, *орто*-CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 13.93 (C^5), 20.22 (C^4), 31.67 (C^3), 49.40 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 80.6), 51.49 д (C^2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.5), 128.65 д (*мета*-CH, $^3J_{\text{CP}}$ 11.6), 131.18 д (*орто*-CH, $^2J_{\text{CP}}$ 9.3), 131.99 д (*пара*-CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.7), 132.00 д (*инсо*-C, $^1J_{\text{CP}}$ 97.8). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц): δ_{P} 29.4 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 288 (25) [M] $^+$, 310 (30) [$M + \text{Na}$] $^+$, 326 (9) [$M + \text{K}$] $^+$, 575 (100) [$2M$] $^+$, 597 (40) [$2M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 71.09; H 7.69; N 4.70; P 10.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NOP}$. Вычислено, %: C 71.06; H 7.72; N 4.87; P 10.78.

N-Изобутил-N-(дифенилфосфинилметил)-амин (8) получали аналогично из 4.00 г (20 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [14], 0.60 г (20 ммоль) параформа и 1.46 г (2 мл, 20 ммоль) изобутиламина в 18 мл безводного толуола. Выход 3.20 г (55%), т. пл. 70–71°C. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 0.86 д (6H, $\text{H}_3\text{C}^4 + \text{H}_3\text{C}^5$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6), 1.64 с (1H, NH), 1.71 септет (1H, HC^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.7), 2.49 д (2H, H_2C^2 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8), 3.48 д (2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $^2J_{\text{HP}}$ 8.0), 7.44–7.60 м (6H, *мета*-CH + *пара*-CH), 7.76–7.89 м (4H, *орто*-CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 20.31 (2C, $\text{C}^4 + \text{C}^5$), 27.91 (C^3), 49.50 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 80.9), 59.60 д (C^2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.4), 128.45 д (*мета*-CH, $^3J_{\text{CP}}$ 11.6), 131.10 д (*орто*-CH, $^2J_{\text{CP}}$ 9.2), 131.79 д (*пара*-CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.8), 131.94 д (*инсо*-C, $^1J_{\text{CP}}$ 97.5). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц): δ_{P} 29.1 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 310 (12) [$M + \text{Na}$] $^+$, 575 (36) [$2M + \text{H}$] $^+$, 597 (100) [$2M + \text{Na}$] $^+$, 884 (12) [$3M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 71.10; H 7.75; N 5.01; P 10.63. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NOP}$. Вычислено, %: C 71.06; H 7.72; N 4.87; P 10.78.

N-Октил-N-(дифенилфосфинилметил)амин (9). Смесь 1.50 г (7.4 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [14], 0.22 г (7.4 ммоль) параформа

и 0.96 г (1.2 мл, 7.4 ммоль) октиламина в 7 мл безводного толуола нагревали в запаянной ампуле при 120°C в течение 10 ч, затем упаривали в вакууме. Остаток (2.47 г) очищали на колонке с SiO₂ с использованием градиентных систем растворителей CHCl₃–MeOH (20:0→20:0.5). Выход 0.90 г (35%), т. пл. 55–56°C. Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц), δ, м. д. (J, Гц): 0.88 т (3H, H₃C⁹, ³J_{HH} 6.8), 1.15–1.35 м (10H, H₂C^{4–8}), 1.44 квинтет (2H, H₂C³, ³J_{HH} 6.4), 2.66 т (2H, H₂C², ³J_{HH} 7.1), 3.48 д (2H, H₂C¹, ³J_{HP} 7.9), 7.40–7.60 м (6H, *мета*-CH + *пара*-CH), 7.72–7.90 (4H, *орто*-CH). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.61 МГц), δ_C, м. д. (J, Гц): 13.94 (C⁹), 22.48 (C⁸), 26.90 (C⁷), 29.08 (C⁶), 29.25 (C⁵), 29.46 (C⁴), 31.64 (C³), 49.28 д (C¹), ¹J_{CP} 80.6), 51.62 д (C², ³J_{CP} 13.4), 128.44 д (*мета*-CH, ³J_{CP} 11.6), 131.03 д (*орто*-CH, ²J_{CP} 9.2), 131.75 д (*пара*-CH, ⁴J_{CP} 2.5), 132.12 д (*unco*-C, ¹J_{CP} 97.4). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.97 МГц): δ_P 30.8 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 344 (42) [M]⁺, 366 (75) [M + Na]⁺, 382 (6) [M + K]⁺. Найдено, %: C 73.65; H 8.74; N 4.07; P 9.23. C₂₁H₃₀NOP. Вычислено, %: C 73.44; H 8.80; N 4.08; P 9.02.

N-(Дифенилфосфинилметил)-N-этилдифенилфосфинилацетамид (1). а. Смесь 1.00 г (3.8 ммоль) дифенилфосфинилуксусной кислоты **11** [15] и 0.98 г (3.8 ммоль) N-(дифенилфосфинилметил)-N-этиламина **5** в 8 мл абс. CH₂Cl₂ перемешивали при комнатной температуре 10 мин. К полученному раствору при 25–40°C прибавляли по каплям 0.55 г (4.4 ммоль) диизопропилкарбодиимида. Смесь перемешивали 8 ч, выпавший осадок диизопропилмочевины отфильтровывали. Фильтрат промывали 10 мл 2.5%-ной соляной кислоты и 10 мл воды, сушили Na₂SO₄ и упаривали в вакууме. Остаток (1.99 г) очищали на колонке с SiO₂ с использованием градиентных систем растворителей: CHCl₃–MeOH (20:0→20:0.5). Выход 0.76 г (40%), т. пл. 198–199°C. Спектр ЯМР ¹H (500.13 МГц), δ, м. д. (J, Гц): конформер (M) 56.5% + конформер (m) 43.5%, 0.76 т [3H, H₃C⁴ (m), ³J_{HH} 7.1], 1.19 т [3H, H₃C⁴ (M), ³J_{HH} 7.1], 3.19 к [2H, H₂C³ (m), ³J_{HH} 7.1], 3.44 д [2H, H₂C¹ (M), ²J_{HP} 15.0], 3.63 д [2H, H₂C¹ (m), ²J_{HP} 14.4], 3.75 к [2H, H₂C³ (M), ³J_{HH} 7.1], 4.38 д [2H, H₂C² (M), ²J_{HP} 5.8], 4.79 д [2H, H₂C² (m), ²J_{HP} 3.0], 7.32–7.65 м [8H, *мета*-CH (M) + 8H, *мета*-CH (m) + 4H, *пара*-CH (M) + 4H, *пара*-CH (m)], 7.65–8.08 м [8H, *орто*-CH (M) + 8H,

орто-CH (m)]. Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (125.77 МГц), δ_C, м. д. (J, Гц): конформер (M) 56.5% + конформер (m) 43.5%, 11.82 [C⁴ (m)], 13.27 [C⁴ (M)], 36.97 д [C¹ (M), ¹J_{CP} 63.6], 38.69 д [C¹ (m), ¹J_{CP} 59.4], 43.93 д [C² (M), ¹J_{CP} 95.7], 44.60 д [C² (m), ¹J_{CP} 76.8], 48.05 [C³ (M)], 48.65 [C³ (m)], 128.59 д [*мета*-CH, PhP¹ (M), ³J_{CP} 12.4], 128.60 д [*мета*-CH, PhP² (M), ³J_{CP} 11.7], 128.61 д [*мета*-CH, PhP¹ (m), ³J_{CP} 12.3], 129.04 д [*мета*-CH, PhP² (m), ³J_{CP} 11.6], 130.81 д [*unco*-C, PhP² (m), ¹J_{CP} 96.5], 130.99 д [*орто*-CH, PhP¹ (m), ²J_{CP} 9.8], 131.01 д [*unco*-C, PhP² (M), ¹J_{CP} 98.2], 131.09 д [*орто*-CH, PhP¹ (M), ²J_{CP} 9.9], 131.13 д [*орто*-CH, PhP² (M), ²J_{CP} 9.6], 131.38 д [*орто*-CH, PhP² (m), ²J_{CP} 9.3], 131.94 д [*unco*-C, PhP¹ (m), ¹J_{CP} 102.9], 132.05 д [*пара*-CH, PhP¹ (M), ⁴J_{CP} 2.8], 132.12 д [*пара*-CH, PhP² (M), ⁴J_{CP} 2.8], 132.17 д [*пара*-CH, PhP¹ (m), ⁴J_{CP} 2.8], 132.28 д [*unco*-C, PhP¹ (M), ¹J_{CP} 103.5], 132.56 д [*пара*-CH, PhP² (m), ⁴J_{CP} 2.7], 165.17* д [C=O (M1), ²J_{CP} 5.0], 165.18* д [C=O (M2), ²J_{CP} 5.2], 165.78 д [C=O (m), ²J_{CP} 5.4]. Здесь и далее звездочкой обозначены частично перекрывающиеся сигналы. Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (202.47 МГц), δ_P, м. д.: конформер (M) 56.5% + конформер (m) 43.5%, 25.74 P² (m), 27.55 P² (M), 29.28 P¹ (M), 30.14 P¹ (m). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 502 (20) [M + H]⁺, 524 (100) [M + Na]⁺. Найдено, %: C 69.41; H 5.80; N 2.84; P 12.46. C₂₉H₂₉NO₃P₂. Вычислено, %: C 69.45; H 5.83; N 2.79; P 12.35.

б. Получали по описанной ранее методике [18] из 1.34 г (5.2 ммоль) N-(дифенилфосфинилметил)-N-этиламина **5**, 0.31 г (0.2 мл, 2.3 ммоль) PCl₃, 1.46 г (2.0 мл, 14.5 ммоль) Et₃N, 1.50 г (5.8 ммоль) дифенилфосфинилуксусной кислоты **11** [15] и 18 мл абс. CHCl₃. Получено 1.63 г (62%) амида **1** с т. пл. 190–192°C. После очистки на колонке с SiO₂ с использованием градиентных систем растворителей CHCl₃–MeOH (20:0→20:0.5) выход 1.29 г (49%), т. пл. 198.5–200°C.

N-Изопропил-N-(дифенилфосфинилметил)-дифенилфосфинилацетамид (2) получали аналогично (способ а) из 1.05 г (4.0 ммоль) дифенилфосфинилуксусной кислоты **11** [15], 1.09 г (4.0 ммоль) N-изопропил-N-(дифенилфосфинилметил)амина **6**, 0.58 г (4.6 ммоль) диизопропилкарбодиимида и 8 мл абс. CH₂Cl₂. Остаток (2.19 г) очищали на колонке с SiO₂ с использованием градиентных систем растворителей CHCl₃–MeOH (20:0→20:0.5). Выход 1.36 г (66%), т. пл. 213–215°C. Спектр ЯМР

^1H (500.13 МГц), δ , м. д. (J , Гц): конформер (М) 60.0% + конформер (м) 40.0%, 0.92 д [6H, $\text{H}_3\text{C}^4 + \text{H}_3\text{C}^5$ (m), $^3J_{\text{HH}}$ 6.8], 1.15 д [6H, $\text{H}_3\text{C}^4 + \text{H}_3\text{C}^5$ (M), $^3J_{\text{HH}}$ 6.8], 3.54 д [2H, H_2C^1 (M), $^2J_{\text{HP}}$ 14.9], 3.68 д [2H, H_2C^1 (m), $^2J_{\text{HP}}$ 14.3], 3.91 септет [1H, HC^3 (m), $^3J_{\text{HH}}$ 6.8], 4.32* д [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M), $^2J_{\text{HP}}$ 6.6], 4.35* септет [1H, HC^3 (M), $^3J_{\text{HH}}$ 6.6], 4.79 д [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (m), $^2J_{\text{HP}}$ 2.8], 7.35–7.62 м [8H, *мета*-CH (M) + 8H, *мета*-CH (m) + 4H, *пара*-CH (M) + 4H, *пара*-CH (m)], 7.68–7.98 м [8H, *орто*-CH (M) + 8H, *орто*-CH (m)]. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.77 МГц), δ_{C} , м. д. (J , Гц): конформер (M) 60.0% + конформер (m) 40.0%, 19.58 [2C, C^4+C^5 (m)], 21.08 [2C, C^4+C^5 (M)], 37.79 д [C^1 (M), $^1J_{\text{CP}}$ 62.6], 39.64 д [C^1 (m), $^1J_{\text{CP}}$ 60.2], 42.65 д [C^2 (M), $^1J_{\text{CP}}$ 75.3], 47.41 д [C^2 (m), $^1J_{\text{CP}}$ 73.8], 50.10 [C^3 (M)], 51.85 [C^3 (m)], 128.39 д [*мета*-CH, PhP²(M), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8], 128.57* д [*мета*-CH, PhP¹ (m), $^3J_{\text{CP}}$ 12.1], 128.64* д [*мета*-CH, PhP¹ (M), $^3J_{\text{CP}}$ 12.2], 128.97 д [*мета*-CH, PhP² (m), $^3J_{\text{CP}}$ 11.5], 130.98* д [*орто*-CH, PhP¹ (m), $^2J_{\text{CP}}$ 9.8], 131.08* д [*орто*-CH, PhP¹ (M), $^2J_{\text{CP}}$ 9.7], 131.31* д [*орто*-CH, PhP² (m), $^2J_{\text{CP}}$ 9.1], 131.35* д [*орто*-CH, PhP² (M), $^2J_{\text{CP}}$ 9.4], 131.82 д [*пара*-CH, PhP² (M), $^4J_{\text{CP}}$ 2.4], 131.92 д [*unco*-C, PhP² (M), $^1J_{\text{CP}}$ 97.9], 132.09 д [2C, *пара*-CH, PhP¹ (M+m), $^4J_{\text{CP}}$ 2.4], 132.12 д [*unco*-C, PhP¹ (m), $^1J_{\text{CP}}$ 102.7], 132.40 д [*пара*-CH, PhP² (m), $^4J_{\text{CP}}$ 2.5], 132.41 д [*unco*-C, PhP¹ (M), $^1J_{\text{CP}}$ 103.2], 165.21 д [C=O (M), $^2J_{\text{CP}}$ 4.6], 166.25 д [C=O (m), $^2J_{\text{CP}}$ 5.2]. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.47 МГц), δ_{P} , м. д.: конформер (M) 60.0% + конформер (m) 40.0%, 24.87 P² (m), 27.55 P² (M), 29.05 P¹ (M), 29.84 P¹ (m). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 516 (19) [$M + \text{H}$]⁺, 538 (100) [$M + \text{Na}$]⁺, 554 (10) [$M + \text{K}$]⁺, 1053 (25) [$2M + \text{Na}$]⁺. Найдено, %: C 69.91; H 5.90; N 2.77; P 11.87. $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{P}_2$. Вычислено, %: C 69.89; H 6.06; N 2.72; P 12.02.

N-Бутил-N-(дифенилфосфинилметил)дифенилфосфинилацетамид (3) получали аналогично (способ *a*) из 1.02 г (3.9 ммоль) дифенилфосфинилуксусной кислоты **11** [15], 0.21 г (1.7 ммоль) 1.12 г (3.9 ммоль) N-бутил-N-(дифенилфосфинилметил)амин **7**, 0.57 г (4.5 ммоль) диизопропилкарбодиимида и 8 мл абс. CH_2Cl_2 . Остаток (2.16 г) перекристаллизовывали из смеси метанол–диэтиловый эфир (1:1). Выход 1.30 г (63%), т. пл. 194–195°C. Спектр ЯМР ^1H (600.22 МГц), δ , м. д. (J , Гц): конформер (A) 50.0% + конформер (B) 50.0%, 0.68 т [3H, H_3C^6 (A), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 0.87 т [3H,

H_3C^6 (B), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 0.98 секстет [2H, H_2C^5 (A), $^3J_{\text{HH}}$ 7.5], 1.13 квинтет [2H, H_2C^4 (A), $^3J_{\text{HH}}$ 7.5], 1.25 секстет [2H, H_2C^5 (B), $^3J_{\text{HH}}$ 7.5], 1.54 квинтет [2H, H_2C^4 (B), $^3J_{\text{HH}}$ 7.7], 3.09 т [2H, $\text{H}_2\text{C}^3\text{N}$ (A), $^3J_{\text{HH}}$ 7.5], 3.42 д [2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}^1$ (A), $^2J_{\text{HP}}$ 15.1], 3.60 т [2H, $\text{H}_2\text{C}^3\text{N}$ (B), $^3J_{\text{HH}}$ 7.9], 3.68 д [2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}^1$ (B), $^3J_{\text{HP}}$ 14.3], 4.39 д [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{P}^2$ (B), $^2J_{\text{HP}}$ 5.6], 4.82 д [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{P}^2$ (A), $^2J_{\text{HP}}$ 2.2], 7.35–7.61 м [8H, *мета*-CH (A) + 8H, *мета*-CH (B) + 4H, *пара*-CH (A) + 4H, *пара*-CH (B)], 7.67–7.87 м [8H, *орто*-CH (A) + 8H, *орто*-CH (B)]. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.925 МГц), δ_{C} , м. д. (J , Гц): конформер (A) 50.0% + конформер (B) 50.0%, 13.72 [C^6 (A)], 13.75 [C^6 (B)], 19.69 [C^5 (A)], 19.94 [C^5 (B)], 28.78 [C^4 (A)], 30.07 [C^4 (B)], 36.99 д [C^1 (A), $^1J_{\text{CP}}$ 62.0], 38.80 д [C^1 (B), $^1J_{\text{CP}}$ 59.9], 45.06 д [C^2 (B), $^1J_{\text{CP}}$ 76.3], 48.16 [C^3 (A)], 48.62 д [C^2 (A), $^1J_{\text{CP}}$ 74.9], 49.41 [C^3 (B)], 128.57* д [*мета*-CH, PhP² (A), $^3J_{\text{CP}}$ 12.3], 128.61* д [2C, *мета*-CH, PhP¹ (A + B), $^3J_{\text{CP}}$ 12.2], 129.03 д [*мета*-CH, PhP² (B), $^3J_{\text{CP}}$ 11.6], 131.00 д [*орто*-CH, PhP² (A), $^2J_{\text{CP}}$ 9.8], 131.12 д [*орто*-CH, PhP¹ (A), $^2J_{\text{CP}}$ 9.5], 131.16 д [*орто*-CH, PhP¹ (B), $^2J_{\text{CP}}$ 9.7], 131.22 д [*unco*-C, PhP² (B), $^1J_{\text{CP}}$ 99.4], 131.32 д [*орто*-CH, PhP² (B), $^4J_{\text{CP}}$ 9.3], 131.38 д [*unco*-C, PhP² (A), $^1J_{\text{CP}}$ 99.6], 131.97 д [*unco*-C, PhP¹ (B), $^1J_{\text{CP}}$ 103.1], 132.05 д [*пара*-CH, PhP² (A), $^4J_{\text{CP}}$ 2.1], 132.12 д [*пара*-CH, PhP¹ (A), $^4J_{\text{CP}}$ 2.5], 132.15 д [*пара*-CH, PhP¹ (B), $^4J_{\text{CP}}$ 2.4], 132.31 д [*unco*-C, PhP¹ (A), $^1J_{\text{CP}}$ 105.0], 132.56 д [*пара*-CH, PhP² (B), $^4J_{\text{CP}}$ 2.4], 165.25–165.35 м [C=O (A)], 165.87 д [C=O (B), $^2J_{\text{CP}}$ 5.7]. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.47 МГц), δ_{P} , м. д.: конформер (A) 50.0% + конформер (B) 50.0%, 27.34, P² (A), 29.42, P² (B), 30.82, P¹ (A), 31.66, P¹ (B). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 530 (100) [$M + \text{H}$]⁺, 552 (98) [$M + \text{Na}$]⁺, 568 (60) [$M + \text{K}$]⁺, 1081 (25) [$2M + \text{Na}$]⁺. Найдено, %: C 70.13; H 6.19; N 2.63; P 11.44. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{P}_2$. Вычислено, %: C 70.31; H 6.28; N 2.65; P 11.70.

N-Октил-N-(дифенилфосфинилметил)дифенилфосфинилацетамид (4) получали аналогично (способ *a*) из 1.09 г (4.2 ммоль) дифенилфосфинилуксусной кислоты **11** [15], 1.44 г (4.2 ммоль) N-октил-N-(дифенилфосфинилметил)амин **9**, 0.61 г (4.8 ммоль) диизопропилкарбодиимида и 8 мл абс. CH_2Cl_2 . Остаток (2.58 г) очищали на колонке с SiO_2 с использованием градиентных систем растворителей CHCl_3 –MeOH (20:0→20:0.5). Выход 1.28 г (52%), т. пл. 125–127°C. Спектр ЯМР ^1H (600.22 МГц), δ , м. д. (J , Гц): конформер (A)

50.0% + конформер (В) 50.0%, 0.81 т [3Н, Н₃С¹⁰ (А), ³J_{НН} 7.3], 0.82 т [3Н, Н₃С¹⁰ (В), ³J_{НН} 7.3], 0.88–1.30 м [2Н, Н₂С⁴ (А) + Н₂С^{5–9} (А + В)], 1.52 квинтет [2Н, Н₂С⁴ (В), ³J_{НН} 7.5], 3.04 т [2Н, Н₂С³Н (В), ³J_{НН} 8.0], 3.39 д [2Н, Н₂С¹Р¹ (А), ²J_{НР} 15.0], 3.56 т [2Н, Н₂С³Н (А), ²J_{НН} 7.6], 3.65 д [2Н, Н₂С¹Р¹ (В), ²J_{НР} 14.3], 4.34 д [2Н, Н₂С²Р² (А), ²J_{НР} 5.6], 4.78 д [2Н, Н₂С²Р² (В), ²J_{НР} 3.1], 7.32–7.52 м [8Н, *мета*-СН (А) + 8Н, *мета*-СН (В) + 4Н, *пара*-СН (А) + 4Н, *пара*-СН (В)], 7.58–7.82 м [8Н, *орто*-СН (А) + 8Н, *орто*-СН (В)]. Спектр ЯМР ¹³С{¹Н} (150.925 МГц), δ_С, м. д. (J, Гц): конформер (А) 50.0% + конформер (В) 50.0%, 14.10 [2С, С¹⁰ (А+В)], 22.56 [С⁹ (А)], 22.58 [С⁹ (В)], 26.45 [С⁵ (А)], 26.64 [С⁵ (В)], 26.67 [С⁴ (А)], 27.99 [С⁴ (В)], 29.06 [С⁶ (А)], 29.14 [С⁶ (В)], 29.17 [С⁸ (А)], 29.20 [С⁸ (В)], 31.70 [С⁷ (А)], 31.73 [С⁷ (В)], 36.92 д [С¹ (А), ²J_{СР} 63.4], 38.72 д [С¹ (В), ²J_{СР} 59.4], 45.05 д [С² (А), ²J_{СР} 76.7], 48.36 д [С² (В), ²J_{СР} 75.0], 48.40 [С³ (В)], 49.58 [С³ (А)], 128.52* д [*мета*-СН, PhP¹ (А), ³J_{СР} 12.3], 128.55* д [*мета*-СН, PhP² (А), ³J_{СР} 11.8], 128.56* д [*мета*-СН, PhP¹ (В), ³J_{СР} 12.1], 128.98 д [*мета*-СН, PhP² (В), ³J_{СР} 11.5], 130.81 д [*unco*-С, PhP² (В), ³J_{СР} 96.6], 130.92 д [*орто*-СН, PhP² (А), ³J_{СР} 9.8], 131.00 д [*unco*-С, PhP² (А), ³J_{СР} 98.2], 131.06* д [*орто*-СН, PhP¹ (А), ³J_{СР} 9.6], 131.08* д [*орто*-СН, PhP¹ (В), ³J_{СР} 9.9], 131.24 д [*орто*-СН, PhP² (В), ³J_{СР} 9.2], 131.92 д [*unco*-С, PhP¹ (В), ¹J_{СР} 102.7], 132.00 д [*пара*-СН, PhP² (А), ⁴J_{СР} 2.8], 132.08* д [*пара*-СН, PhP¹ (А), ⁴J_{СР} 3.5], 132.10* д [*пара*-СН, PhP¹ (В), ⁴J_{СР} 3.3], 132.25 д [*unco*-С, PhP¹ (А), ¹J_{СР} 103.6], 132.52 д [*пара*-СН, PhP² (В), ⁴J_{СР} 2.7], 165.22* д [С=О (А1), ²J_{СР} 5.1], 165.24* д [С=О (А2), ²J_{СР} 5.0], 165.83 д [С=О (В), ²J_{СР} 5.4]. Спектр ЯМР ³¹Р{¹Н} (202.47 МГц), δ_Р, м. д.: конформер (А) 50.0% + конформер (В) 50.0%, 25.76, Р² (А), 27.81, Р² (В), 29.21, Р¹ (А), 30.01, Р¹ (В). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 586 (100) [M]⁺, 587 (45) [M + Н]⁺, 588 (10) [M + 2Н]⁺, 608 (10) [M + Na]⁺. Найдено, %: С 71.95; Н 7.16; N 2.43; Р 10.64. С₃₅Н₄₁NO₃Р₂. Вычислено, %: С 71.78; Н 7.06; N 2.39; Р 10.58.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Царькова Ксения Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8730-0521>

Бондаренко Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6704-6957>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (№ 075-00697-22-00) при поддержке Министерства науки и высшего образования России, а также в рамках исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»–ИРЕА. Изучение свойств полученных соединений проведено с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»–ИРЕА при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22120071 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. N 5. P. 319. doi 10.1016/j.mencom.2015.09.001
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Усп. хим.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943; Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. № 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
4. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
5. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // *Radiochim. Acta.* 2019. Vol. 107. P. 931. doi 10.1515/ract-2018-3064
6. Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. N 1. P. 61. doi 10.1080/07366298608917853
7. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // *Усп. хим.* 2014. Т. 83. № 2. С. 95; Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. Vol. 83. N 2. P. 95. doi 10.1070/RC2014v083n02ABEN004384

8. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясо-едов Б.Ф. // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
9. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н., Сафронова З.В., Харитонов А.В., Радыгина Н.И., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 5. С. 427; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N., Safronova Z.V., Kharitonov A.V., Radygina N.I., Fedoseev A.M. // Radiochemistry. 2004. Vol. 46. N 5. P. 461. doi 10.1007/s11137-005-0010-0
10. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 5. С. 439; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. N 5. P. 477. doi 10.1134/S1066362212050104
11. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 4. С. 336; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58. N 4. P. 389. doi 10.1134/S106636221604007X
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С., Хвостиков В.А., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 6. С. 837. doi 10.31857/S0044457X20060240; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Khvostikov V.A., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 92. N 6. P. 905. doi 10.1134/S0036023620060248
13. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Царькова К.В., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Бондаренко Н.А. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 6. С. 973. doi 10.31857/S0044460X22060166; Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Tcarkova K.V., Sharova E.V., Artyushin O.I., Bondarenko N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 6. P. 1049. doi 10.1134/S1070363222060160
14. Бондаренко Н.А., Харламов А.В., Вендило 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
15. Евреинов В.И., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Харитонов А.В., Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. № 7. С. 1088; Evreinov V.I., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Kharitonov A.V., Bondarenko N.A., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1047.
16. Keglevich G., Balint E. // Molecules. 2012. Vol. 17. N 11. P. 12821. doi 10.3390/molecules171112821
17. Tripolszky A., Balint E., Keglevich G. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2019. Vol. 194. N 1–4. P. 345. doi 10.1080/10426507.2018.1541898
18. Бондаренко Н.А., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 12. С. 1867. doi 10.31857/S00444460X20120094; 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
19. 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 Date, Techniques and References. New York: Wiley, 1972.

Diphenyl(*N*-alkyl-*N*-diphenylphosphinylmethyl)- carbamoylmethylphosphine Oxides: Synthesis and NMR Spectroscopy Study

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

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

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

^c National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123098 Russia

*e-mail: bond039@mail.ru

Received October 5, 2022; revised October 31, 2022; accepted November 3, 2022

Modified tridentate carbamoylmethylphosphine oxides Ph₂P(O)CH₂N(R)CH₂P(O)Ph₂ (R = Et, *i*-Pr, Bu, Oct) were synthesized by the reaction of phosphorylated amines Ph₂P(O)CH₂NHR (R = Et, *i*-Pr, Bu, Oct) with diphenylphosphinylacetic acid in the presence of diisopropylcarbodiimide or by reacting with diphenylphosphinylacetyl chloride. According to the NMR ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} spectroscopy data, in CDCl₃ solutions, the modified carbamoylmethylphosphine oxides exist in two conformers in the ratio of approximately 1.3:1 (R = Et), 1.5:1 (R = *i*-Pr) or 1:1 (R = Bu, Oct).

Keywords: carbamoylmethylphosphine oxides, *N*-alkyl-*N*-(diphenylphosphinylmethyl)amines, amidation, diphenylphosphinylacetic acid, diisopropylcarbodiimide, *N*-alkyl-*N*-(diphenylphosphinylmethyl)diphenylphosphinylacetamides