

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

© 2024 г. О. И. Артюшин¹, Е. В. Шарова¹, К. В. Царькова², А. С. Перегудов¹,
Н. А. Бондаренко^{2,*}

¹ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия
*e-mail: bond039@mail.ru

Поступило в редакцию 5 сентября 2024 г.

После доработки 14 октября 2024 г.

Принято к печати 15 октября 2024 г.

Синтезированы бис(N-алкил-N-дифенилфосфинилметил)амиды дигликолевой кислоты $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\times\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$, где R = Et, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Bu, *n*-Oct, амидированием дихлорангидрида дигликолевой кислоты или дигликолевой кислоты вторичными N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)аминами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHR}$, полученными реакцией аминотетирования дифенилфосфинистой кислоты по Кабачнику–Филдсу, и их гидрохлоридами. Строение полученных соединений исследовано методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P .

Ключевые слова: дигликольамиды, амидирование, N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)амины, дифенилфосфинистая кислота, бис(N-алкил-N-дифенилфосфинилметил)амиды дигликолевой кислоты, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S00444460X24070046, EDN: SLROAA

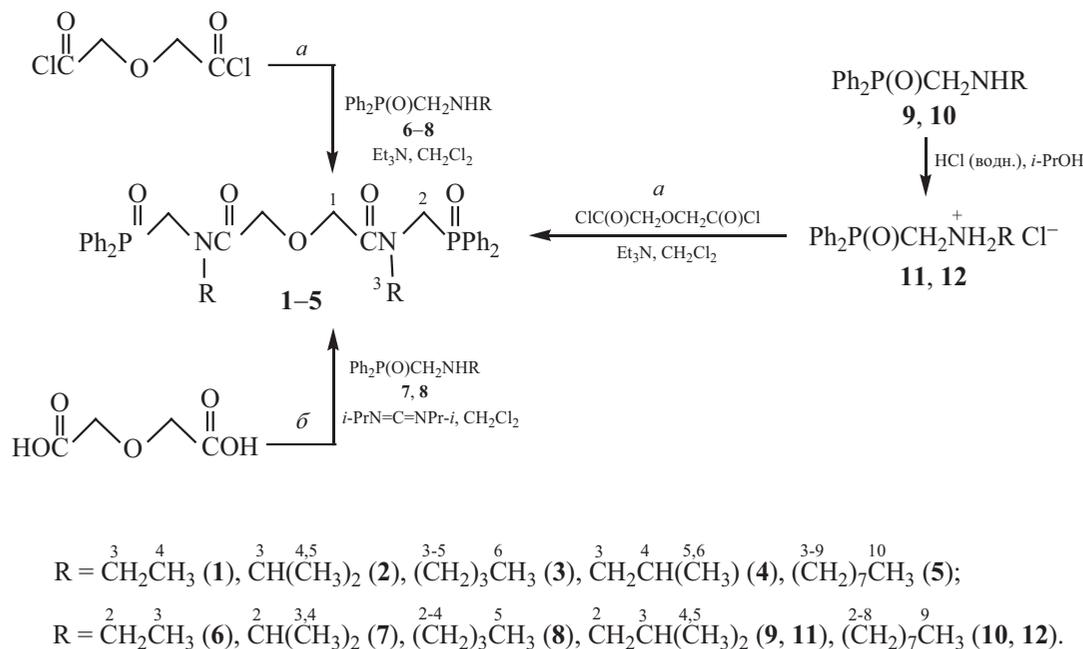
ВВЕДЕНИЕ

Последние 35 лет для экстракционных технологий извлечения и разделения *d*- и *f*-элементов прошли под знаком дигликольамидов – уникальных комплексообразователей, открытых в 1991 году [1]. Все эти годы дигликольамиды интенсивно исследовались, разрабатывались методы синтеза новых соединений [2–4], изучались особенности их комплексообразования с различными катионами металлов [5, 6], а также зависимость их активности от структуры [7], внедрялись новые технологические процессы с использованием дигликольамидов [8, 9]. Полученные данные представлены в многочисленных публикациях и суммированы в обзорах [8, 9]. В последние годы дигликольамиды стали использовать в новых областях, например, при флуоресцентном исследовании

комплексообразования тетраалкильных дигликольамидов с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) в водной, органической и твердой средах [10], а также при изучении процессов сорбционного извлечения, очистки и селективного разделения ионов америция, европия, кюрия с использованием дигликольамидов, привитых к поверхности полимеров [11, 12]. Изучены комплексы дигликольамидов с Pu(III) и Pu(IV), Am(III), Sr(II), Mo(VI) и Zr(IV), некоторые из которых предложены для практического использования [13–16].

Вместе с тем, самый серьезный недостаток дигликольамидов – малая экстракционная емкость – не преодолен до настоящего времени. Одним из путей ее повышения является введение в молекулу дигликольамидов дополнительных координирующих фосфорильных (P=O) групп, показавших

Схема 1.



свою эффективность [17]. Так, синтезированные нами ранее модифицированные дигликольамиды [18], содержащие *N*-дифенилфосфинилэтильную группу $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}$ в амидной части молекулы, проявляют более высокую экстракционную активность по отношению к катионам $\text{U}(\text{VI})$ в сравнении с таковой тетраоктилдигликольамида [19]. В продолжение исследований нами синтезированы фосфорилзамещенные дигликольамиды **1–5**, содержащие дифенилфосфинилметиламиногруппы $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NR}$ в обеих амидных частях молекулы (схема 1) и являющиеся структурными аналогами изученных ранее дигликольамидов с *N*-дифенилфосфинилэтильными $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ заместителями [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

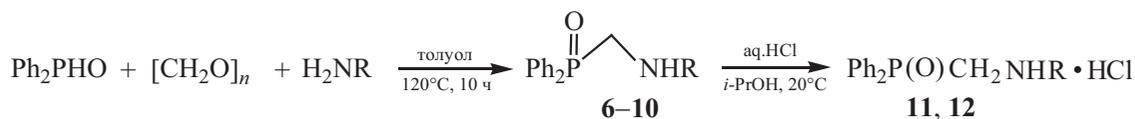
Для синтеза модифицированных диамидов **1–5** использовали реакцию амидирования дихлорангидрида дигликолевой кислоты как вторичными *N*-алкил-*N*-(дифенилфосфинилметил)аминами **6–10**, так и их гидрохлоридами **11, 12** в присутствии Et_3N (схема 1, способ *a*), а также дигликолевой кислоты в присутствии диизопропилкарбодиимида (схема 1, способ *b*). В обоих случаях продукты реакции,

представляющие собой очень вязкие маслообразные вещества, образуются с высоким выходом. В первом случае аналитические образцы диамидов **1–5** получены очисткой методом колоночной хроматографии на SiO_2 . Во втором случае такая же очистка целевых диамидов от диизопропилмочевины, являющейся вторым продуктом этой реакции, сопровождается значительными (до 60–70%) потерями целевого продукта.

Исходные вторичные *N*-алкил-*N*-дифенилфосфинилметиламины **6–10** синтезированы реакцией аминотилирования дифенилфосфинистой кислоты по Кабачнику–Филдсу [20] параформом и первичными аминами (схема 2) ранее усовершенствованным способом [21]. Полученные амины **6–8** очищены от примеси образующегося третичного амина $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{NR}$ (2–8%) перекристаллизацией, амины **9** и **10** с заместителями *i*-Bu и *n*-Oct при атоме азота сначала превращали в гидрохлориды **11–12**, затем перекристаллизовывали.

Для подтверждения строения модифицированных фосфорилсодержащих диамидов **1–5** использована спектроскопия ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ растворов этих соединений в CDCl_3 , для отнесения сигналов в спектрах которых применены двумерные гомо-

Схема 2.



(¹H–¹H COSY) и гетероядерные (¹H–¹³C HSQC и HMQC) корреляционные методики. Полученные результаты позволяют предположить, что в растворах в CDCl₃ молекулы амидов **1–5** представлены двумя конформерными формами (M и m), отличающимися пространственным расположением атомов скелета молекулы **1, 2**, алкильных заместителей при атоме азота **3–10** и Ph₂P(O)-групп. Кроме того, в молекулах минорного конформера протоны, а также ядра ¹³C и ³¹P, являются магнитно неэквивалентными (m1 и m2). Так, в спектрах ЯМР ³¹P{¹H} диамидов **2–4** (R = *i*-Pr, *n*-Bu и *i*-Bu) наблюдаются три сигнала: синглет ядер фосфора M-конформеров и два синглетных сигнала m1 и m2 равной интенсивности, принадлежащих магнитно неэквивалентным ядрам ³¹P m-конформеров (табл. 1, рис. 1). Диамиды **1** (R = Et) и **5** (R = Oct) представлены в спектрах двумя фосфорными синглетными сигналами конформеров m1 и M + m2. Следует отметить, что соотношение интегральной интенсивности сигналов M и m1 + m2, составляющее примерно от 3.2:1 до 3.8:1, практически не зависит от характера и длины алкильного заместителя при атоме азота (табл. 1).

В спектрах ЯМР ¹H растворов диамидов **1–5** в CDCl₃ количество сигналов соответствует числу

Таблица 1. Данные спектроскопии ЯМР ³¹P{¹H} (242.974 МГц) растворов дигликольдиамидов [Ph₂P(O)CH₂N(R)C(O)CH₂]₂O **1–5** в CDCl₃.

№	R	δ _p , м. д.	Соотношение интенсивностей сигналов ³¹ P форм M и m
1	Et	25.7 (m1), 30.7 (M + m2)	3.8:1
2	<i>i</i> -Pr	24.6 (m1), 28.0 (m2), 28.6 (M)	3.5:1
3	<i>n</i> -Bu	25.7 (m1), 30.5 (m2), 30.6 (M)	3.5:1
4	<i>i</i> -Bu	25.8 (m1), 30.5 (m2), 30.6 (M)	3.2:1
5	<i>n</i> -Oct	25.7 (m1), 30.6 (M + m2)	3.6:1

неэквивалентных протонов, а положение сигналов протонов HC⁴–HC¹⁰ алкильных фрагментов при атоме азота в области δ_H 0.80–1.17 м. д. и H₂C₃N в области δ_H 3.31–3.95 м. д. являются характерными для их структуры (табл. 2, рис. 2). Наличие двух конформеров в растворах диамидов **1–5** подтверждается существованием двух (M и m) или трех (M, m1 и m2) протонных сигналов CH₃- и CH₂-групп N-Alk заместителей, а также скелета молекул и CH фенильных групп при атомах фосфора. Следует отметить, что протоны в молекулах m-конформера, как и ядра ³¹P, являются магнитно неэквивалентными. Протоны H₂C¹P- и H₂C²O-групп диамидов **1, 3–5** представлены тремя синглетными сигналами конформеров M, m1 и m2 в области 4.40–4.50 м. д. и 3.85–3.95 м. д. соответственно (табл. 2). Фрагменты типичного спектра *n*-бутильного диамида **3** приведены на рис. 2.

В спектре диамида **2** с изопропильным заместителем при атоме азота протоны упомянутых выше групп наблюдаются в виде одного или двух сигналов соответствующей мультиплетности (табл. 2).

Данные спектров ¹H, зарегистрированных в режиме полной шумовой развязки от ³¹P, подтверждают наличие спин-спинового взаимодействия протонов H₂C¹ с атомом фосфора. Такое отнесение подтверждают данные гомоядерных спектров COSY ¹H–¹H диамидов **1–5**, по которым установлены спиновсвязанные протоны соседних метильных и метиленовых групп в этильном (**3, 4**), *n*-бутильном (**3–6**) и в *n*-октильном (**3–10**) заместителях при атоме азота. Кроме того, подтверждением отнесения сигналов ¹H (M и m) групп H₂C¹P, H₂C²O и H₂C³N является наличие их кросс-пиков с ¹³C сигналом C=O группы, а также ¹H сигналов H₂C¹P-групп с сигналами ядер *inco*-¹³C фенильного фрагмента в спектрах HMQC, отражающих вицинальное и геминальное взаимодействие ядер. Для сигналов протонов перечисленных групп конформеров M, m1 и m2 найдены

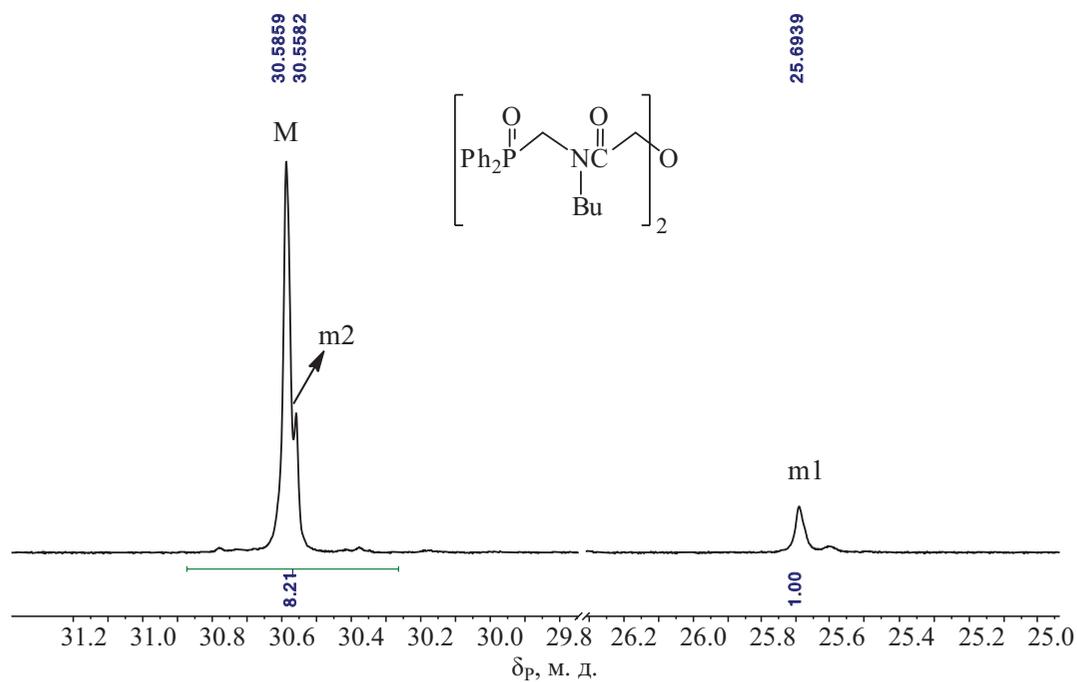


Рис. 1. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ раствора дигликольамида **3** в CDCl_3 .

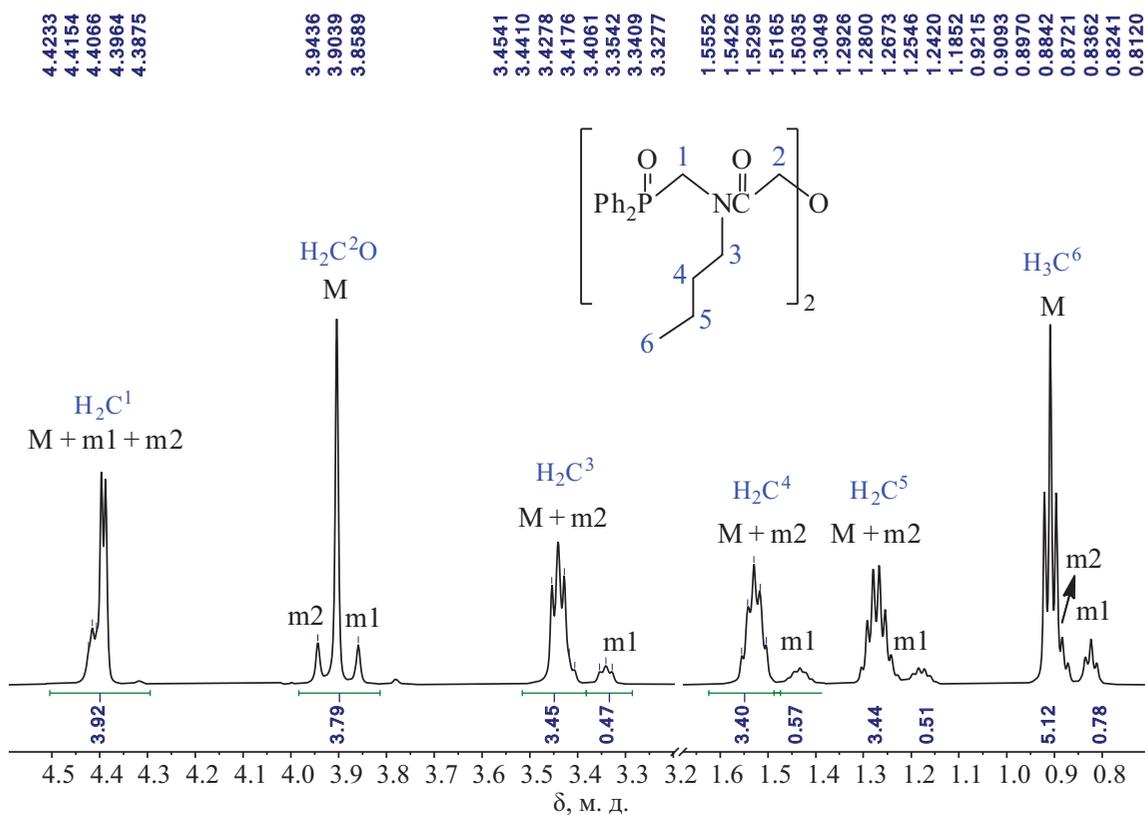


Рис. 2. Фрагменты спектра ЯМР ^1H раствора дигликольамида **3** в CDCl_3 .

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР ^1H растворов дигликольамидов 1–5 в CDCl_3 .^a

№	R	δ_{H} , м. д. (J , Гц)
1	Et	Мажорный конформер (M) 79% + минорный конформер (m) 21% 600.22 МГц: 1.01 т [3H, H_3C^4 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1], 1.11 т [9H, H_3C^4 (M + m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1], 3.44 к [2H, H_2C^3 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1], 3.52 к [6H, H_2C^3 (M + m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1], 3.85 с [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (m1)], 3.89 с [4H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (M)], 3.92 с [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (m2)], 4.35* д [4H, H_2C^1 (M), $^2J_{\text{HP}}$ 5.4], 4.37* д [2H, H_2C^1 (m1), $^2J_{\text{HP}}$ 5.0], 4.38* д [2H, H_2C^1 (m2), $^2J_{\text{HP}}$ 3.7], 7.32–7.60 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)], 7.70–7.90 м [8H, <i>орто</i> -CH (M) + 8H, <i>орто</i> -CH (m)]
2	<i>i</i> -Pr	Мажорный конформер (M) 78% + минорный конформер (m) 22% 500.13 МГц: 1.17 д [24H, H_3C^4 + H_3C^5 (M + m), $^3J_{\text{HH}}$ 6.4], 3.95 септет [4H, HC^3 (M + m), $^3J_{\text{HH}}$ 6.4], 4.07 с [8H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (M + m)], 4.26* д [6H, H_2C^1 (M + m1), $^2J_{\text{HP}}$ 5.4], 4.37* уш. с [2H, H_2C^1 (m2)], 7.30–7.58 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)], 7.78–8.02 м [8H, <i>орто</i> -CH (M) + 8H, <i>орто</i> -CH (m)]
3	<i>n</i> -Bu	Мажорный конформер (M) 78% + минорный конформер (m) 22% 600.22 МГц: 0.82 т [3H, H_3C^6 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 0.88* т [3H, H_3C^6 (m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 0.91* т [6H, H_3C^6 (M), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 1.18 секстет [2H, H_2C^5 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8], 1.27 секстет [6H, H_2C^5 (M + m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8], 1.43 квинтет [2H, H_2C^4 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8], 1.53 квинтет [6H, H_2C^4 (M + m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8], 3.34 т [2H, H_2C^3 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8], 3.43 т [6H, H_2C^3 (M + m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8], 3.86 с [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (m1)], 3.90 с [4H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (M)], 3.94 с [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (m2)], 4.39* д [4H, H_2C^1 (M), $^2J_{\text{HP}}$ 5.3], 4.42–4.40* м [4H, H_2C^1 (m1 + m2)], 7.35–7.62 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)], 7.72–7.95 м (8H, <i>орто</i> -CH (M) + 8H, <i>орто</i> -CH (m)]
4	<i>i</i> -Bu	Мажорный конформер (M) 76% + минорный конформер (m) 24% 600.22 МГц: 0.80 д [6H, H_3C^5 + H_3C^6 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 6.5], 0.86* д [6H, H_3C^5 + H_3C^6 (m2), J_{HH} 6.8], 0.88* д [12H, H_3C^5 + H_3C^6 (M), $^3J_{\text{HH}}$ 6.6], 1.97 септет [1H, HC^4 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 6.7], 2.08 септет [3H, HC^4 (M+m2), $^3J_{\text{HH}}$ 6.8], 3.16 д [2H, H_2C^3 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 3.27* д [4H, H_2C^3 (M), $^3J_{\text{HH}}$ 8.6], 3.31* д [2H, H_2C^3 (m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.5], 3.85 с [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (m1)], 3.88 с [4H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (M)], 3.95 с [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$ (m2)], 4.44* д [4H, H_2C^1 (M), $^2J_{\text{HP}}$ 5.4], 4.47* д [2H, C^1 (m1), $^2J_{\text{HP}}$ 5.9], 4.48* д [2H, H_2C^1 (m2), $^2J_{\text{HP}}$ 5.3], 7.35–7.65 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)], 7.75–7.95 м (8H, <i>орто</i> -CH (M) + 8H, <i>орто</i> -CH (m)]
5	<i>n</i> -Oct	Мажорный конформер (M) 78% + минорный конформер (m) 22% 600.22 МГц: 0.86* т [3H, H_3C^{10} (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.6], 0.88* т [9H, H_3C^{10} (M + m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.6], 1.05–1.38 м [40H, H_2C^5 – H_2C^9 (M + m)], 1.46 квинтет [2H, H_2C^4 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 1.55 квинтет [6H, H_2C^4 (M+m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 3.34 т [2H, H_2C^3 (m1), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], 3.44 т [6H, H_2C^3 (M + m2), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3], (M + m)], 3.87 с [2H, H_2C^2 (m1)], 3.91 с [4H, H_2C^2 (M)], 3.95 с (2H, H_2C^2 (m2)], 4.40* д [6H, H_2C^1 (M + m1), $^2J_{\text{HP}}$ 5.3], 4.43* д [2H, H_2C^1 (m2), $^2J_{\text{HP}}$ 3.8.], 7.39–7.65 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)], 7.76–7.96 м [8H, <i>орто</i> -CH (M) + 8H, <i>орто</i> -CH (m)]

^a Звездочкой обозначены частично перекрывающиеся сигналы.

Таблица 3. Данные спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ растворов диамидов 1–5 в CDCl_3 .^a

№	R	δ_{C} , м. д. (J , Гц)
1	Et	Мажорный конформер (M) 79% + минорный конформер (m) 21% 125.77 МГц: 11.89 [C^4 (m1)], 13.11 [C^4 (M + m2)], 42.28* [C^3 (m1)], 42.34* [C^3 (M)], 42.46* [C^3 (m2)], 44.20 д [C^1 (M)], $^1J_{\text{CP}}$ 77.4], 44.40 д [C^1 (m1)], $^1J_{\text{CP}}$ 76.7], 47.24 д [C^1 (m2)], $^1J_{\text{CP}}$ 76.0], 68.12 [C^2 (m2)], 68.35 [C^2 (M)], 70.50 [C^2 (m1)], 128.62* д [мета-CH (M), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8], 128.66* д [мета-CH (m1), $^3J_{\text{CP}}$ 11.5], 128.87 д [мета-CH (m2), $^3J_{\text{CP}}$ 11.5], 130.96 д [унсо-С (M + m)], $^1J_{\text{CP}}$ 98.0], 131.10* д [орто-CH (m1), $^2J_{\text{CP}}$ 9.3], 131.13* д [орто-CH (M), $^2J_{\text{CP}}$ 9.6], 131.28* д [орто-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 9.3], 132.21 д [пара-CH (M + m1), $^4J_{\text{CP}}$ 2.8], 132.48 уш. с [пара-CH (m2)], 168.44 д [$\text{C}=\text{O}$ (M + m)], $^3J_{\text{CP}}$ 2.2]
2	<i>i</i> -Pr	Мажорный конформер (M) 78% + минорный конформер (m) 22% 125.77 МГц: 19.49 [$\text{C}^4 + \text{C}^5$ (m1)], 21.26 [$\text{C}^4 + \text{C}^5$ (M + m2)], 43.09 д [C^1 (M + m)], $^1J_{\text{CP}}$ 76.0], 47.99 [C^3 (M + m)], 69.30 [C^2 (M + m1)], 70.63 [C^2 (m2)], 128.37 д [мета-CH (M + m1)], $^3J_{\text{CP}}$ 11.7], 128.88 широкий сигнал [мета-CH (m2)], 131.40 д [орто-CH (M + m)], $^2J_{\text{CP}}$ 9.4], 131.81 д [пара-CH (M + m)], $^4J_{\text{CP}}$ 1.4], 132.12 д [унсо-С (M + m)], $^1J_{\text{CP}}$ 97.9], 168.83 уш. с [$\text{C}=\text{O}$ (M + m)]
3	<i>n</i> -Bu	Мажорный конформер (M) 78% + минорный конформер (m) 22% 150.925 МГц: 13.74* [C^6 (m1)], 13.82* [C^6 (M + m2)], 19.84* уш. с [C^5 (m1)], 19.88* [C^5 (M)], 19.92* [C^5 (m2)], 28.76 [C^4 (m1)], 29.90* уш. с [C^4 (m2)], 29.94* [C^4 (M)], 44.36 д [C^1 (M + m1)], $^1J_{\text{CP}}$ 77.1], 44.80 д [C^1 (m2)], $^1J_{\text{CP}}$ 76.6], 47.11 [C^3 (m1)], 47.33* [C^3 (m2)], 47.40* [C^3 (M)], 68.04 [C^2 (m2)], 68.28 [C^2 (M)], 70.58 [C^2 (m1)], 128.62* д [мета-CH (M), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8], 128.67* д [мета-CH (m1), $^3J_{\text{CP}}$ 11.6], 128.87 д [мета-CH (m2), $^3J_{\text{CP}}$ 11.6], 130.90 д [унсо-С (M + m)], $^1J_{\text{CP}}$ 97.6], 131.07* д [орто-CH (m1), $^2J_{\text{CP}}$ 9.8], 131.14* д [орто-CH (M), $^2J_{\text{CP}}$ 9.7], 131.29* д [орто-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 9.6], 132.22 д [пара-CH (M + m1), $^4J_{\text{CP}}$ 2.8], 132.48 уш. д [пара-CH (m2), $^4J_{\text{CP}}$ 2.4], 168.66 д [$\text{C}=\text{O}$ (M + m)], $^3J_{\text{CP}}$ 1.6]
4	<i>i</i> -Bu	Мажорный конформер (M) 76% + минорный конформер (m) 24% 100.61 МГц: 19.64* [$\text{C}^5 + \text{C}^6$ (M + m1)], 19.72* [$\text{C}^5 + \text{C}^5$ (m2)], 26.48* [C^4 (M + m1)], 26.57* [C^4 (m2)], 43.09 д [C^1 (m1)], $^1J_{\text{CP}}$ 81.9], 44.26 д [C^1 (M + m2)], $^1J_{\text{CP}}$ 79.1], 54.14 [C^3 (M + m)], 68.13 [C^2 (m1)], 68.31 [C^2 (M)], 70.60 [C^2 (m2)], 128.54* д [мета-CH (M), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8], 128.58* д [мета-CH (m1), $^3J_{\text{CP}}$ 11.7], 130.78 д [мета-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 11.7], 130.93 д [унсо-С (M + m)], $^1J_{\text{CP}}$ 98.4], 130.04* д [орто-CH (M + m1), $^2J_{\text{CP}}$ 9.6], 131.20* д [орто-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 9.4], 132.12 д [пара-CH (M + m1), $^4J_{\text{CP}}$ 2.6], 132.37 д [пара-CH (m2), $^4J_{\text{CP}}$ 2.4], 168.98 д [$\text{C}=\text{O}$ (M + m)], $^3J_{\text{CP}}$ 1.2]
5	<i>n</i> -Oct	Мажорный конформер (M) 78% + минорный конформер (m) 22% 125.77 МГц: 14.09 [C^{10} (M + m)], 22.60 [C^9 (M + m1)], 26.69* [C^8 (M)], 26.73* [C^8 (m1)], 26.79 [C^8 (m2)], 27.97 [C^7 (M + m)], 29.13* [C^6 (m1)], 29.17* [C^6 (m2)], 29.22* [C^6 (M)], 29.26* [C^5 (m1)], 29.33* [C^5 (M + m2)], 31.74* [C^4 (M + m1)], 31.79* [C^4 (m2)], 44.44 д [C^1 (M + m1)], $^1J_{\text{CP}}$ 77.1], 44.86 д [C^1 (m2)], $^1J_{\text{CP}}$ 75.15], 47.44 [C^2 (m1)], 47.62* [C^2 (m2)], 47.67* [C^2 (M)], 68.06 [C^3 (m1)], 68.28 [C^3 (M)], 70.62 [C^3 (m2)], 128.63* д [мета-CH (M), $^3J_{\text{CP}}$ 11.8], 128.86* д [мета-CH (m1), $^3J_{\text{CP}}$ 11.3], 128.87 д [мета-CH (m2), $^3J_{\text{CP}}$ 11.0], 131.06 д [унсо-С (M + m)], $^1J_{\text{CP}}$ 97.8], 131.10* д [орто-CH (m1), $^2J_{\text{CP}}$ 8.2], 131.13 д [унсо-С (M + m)], $^1J_{\text{CP}}$ 97.7], 131.18* д [орто-CH (M), $^2J_{\text{CP}}$ 9.6], 131.33* д [орто-CH (m2), $^2J_{\text{CP}}$ 8.6], 132.21 д [пара-CH (M + m1), $^4J_{\text{CP}}$ 2.7], 132.46 д [пара-CH (m2), $^4J_{\text{CP}}$ 1.5], 168.70 д [$\text{C}=\text{O}$ (M + m)], $^3J_{\text{CP}}$ 2.4]

^a Звездочкой обозначены частично перекрывающиеся сигналы.

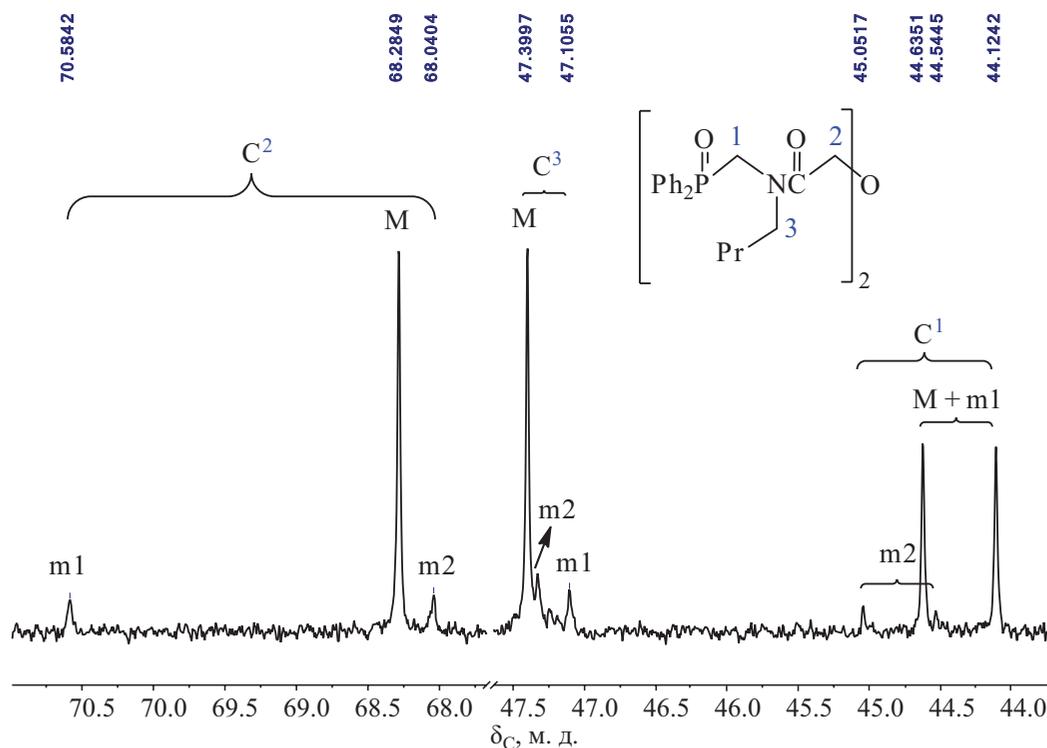


Рис. 3. Фрагменты спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ раствора дигликольамида **3** в CDCl_3 .

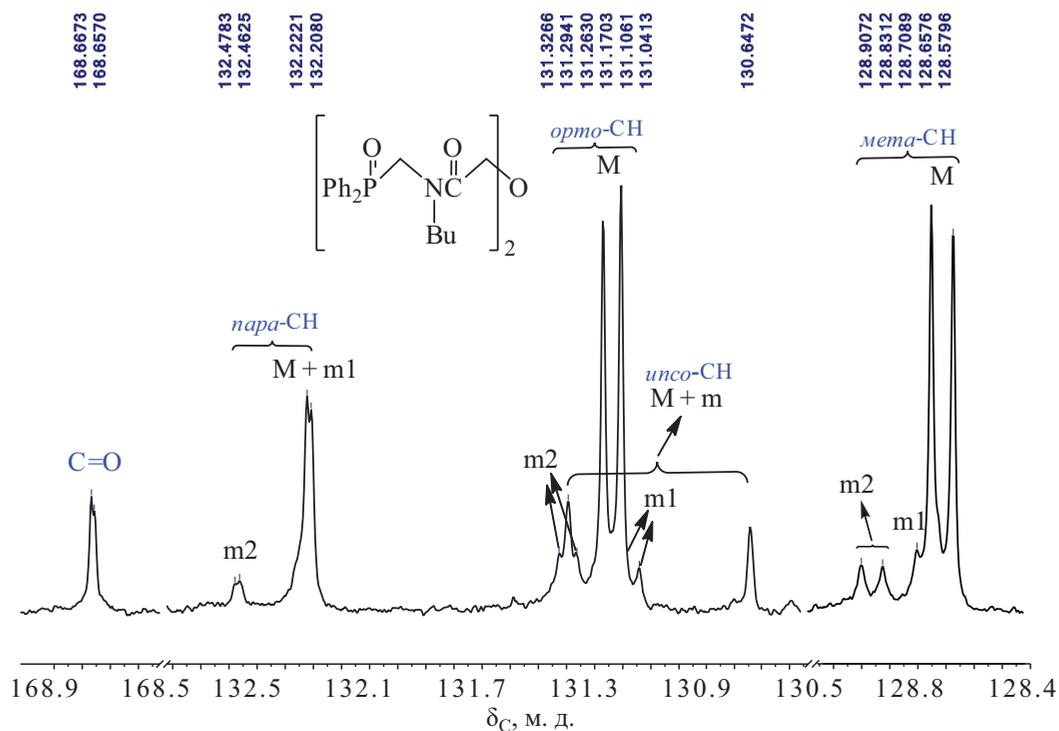


Рис. 4. Фрагменты спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ раствора дигликольамида **3** в CDCl_3 .

все кросс-пики с соответствующими сигналами ядер ^{13}C . Соотношение интегральной интенсивности индикаторных сигналов ^1H и ^{13}C в группах $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $\text{H}_2\text{C}^2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}^3\text{N}$ примерно соответствует таковому в спектрах $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$.

В спектрах ЯМР ^1H амидов **1–5** в области 7.30–8.00 м. д. наблюдаются два мультиплетных сигнала ^1H конформеров *M* и *m*, характерных для $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -групп фосфиноксидов. Сильнопольный мультиплет принадлежит *мета*- и *пара*-фенильным протонам обоих конформеров *M* и *m*, слабопольный мультиплетный сигнал относится к протону *орто*- ^1H фенильных заместителей (*M* + *m*) (табл. 2).

На основании данных эксперимента ^1H – ^{13}C HSQC сделано отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C амидов **1–5** 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. 3). Наличие *M* и *m* конформеров в растворах CDCl_3 исследованных диамидов, а также магнитная неэквивалентность ядер молекул *m*-конформера прослеживаются и в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, снятых в режиме JMODECHO (табл. 3, рис. 3, 4).

Следует отметить, что в спектрах ЯМР ^{13}C диамидов **1, 3, 5** количество сигналов неэквивалентных углеродных ядер *M*, *m1* и *m2* скелета молекулы, а также атомов *мета*- и *орто*- $^{13}\text{C}\text{H}$ фенильных заместителей при атоме P практически не зависит от длины N-алкильного радикала нормального строения. Так, перечисленные ядра ^{13}C в области 42–71 м. д. представлены тремя сигналами конформеров *M*, *m1* и *m2*, за исключением C^1P , а также групп *пара*- CH и *инсо*- C в диамидах **3** и **5**, в которых ядрам ^{13}C принадлежат по два дублетных сигнала *M* + *m1* и *m2* (табл. 3, рис. 3, 4). В области сигналов ^{13}C фенильных групп при атоме фосфора 128–133 м. д. в спектрах диамидов **1, 3, 5** наблюдаются по три дублетных сигнала (*M*, *m1*, *m2*) *мета*- и *орто*- C -ядер с константами спин-спинового взаимодействия для *мета*- ($^2J_{\text{CP}}$ 11.5–11.8 Гц) и *орто*- C -ядер ($^3J_{\text{CP}}$ 8.2–9.8 Гц), а также по два дублетных сигнала (*m1*, *M* + *m2*) *пара*- C ($^4J_{\text{CP}}$ 1.5–2.8 Гц). Ядра *инсо*- ^{13}C диамидов **1** и **3** представлены одним, а диамида **5** – двумя дублетными сигналами ($^1J_{\text{CP}}$ 97.6–98.0 Гц) (табл. 3, рис. 4).

В случае фосфорилсодержащих диамидов **2** и **4** с разветвленными алкильными заместителями (*i*-Pr и *i*-Bu) при атоме азота наблюдается более простая спектральная картина. В спектре диамида **2** углеродные ядра скелета молекулы и фенильных заместителей представлены одним синглетным сигналом (*M* + *m1* + *m2*), за исключением пар синглетных и дублетных (*M* + *m1* и *m2*) сигналов C^2O и *мета*- CH соответственно. В спектрах диамида **4** с N-изобутильным заместителем синглетные сигналы (*M* + *m1* + *m2*) принадлежат только ядрам C^3N и *инсо*- C групп, остальные ядра представлены двумя (*M* + *m1* и *m2*) или тремя (*M*, *m1* и *m2*) сигналами соответствующей мультиплетности (табл. 3). Углеродные ядра $\text{C}=\text{O}$ групп исследованных диамидов **1, 3–5** проявляются в области 168.40–169.00 м. д. одним дублетным сигналом (*M* + *m1* + *m2*) ($^3J_{\text{CP}}$ 1.2–2.4 Гц) и широким синглетом группы $\text{C}=\text{O}$ диамида **2** (табл. 3). Сделанное отнесение сигналов ^1H и ^{13}C и значения химических сдвигов (табл. 2, 3) подтверждаются наличием соответствующих кросс-пиков в корреляционных спектрах COSY, HSQC и HMBSC.

Следует отметить, что спектральная картина диамидов **1–5** аналогична таковой для изученных ранее дигликольамидов с N-дифенилфосфинилэтильными заместителями $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$ [18], молекулы которых, по данным проведенного конформационного анализа с использованием методов дипольного момента, ИК спектроскопии и квантовой химии, существуют в растворе в виде равновесия двух групп конформеров симметричного и несимметричного строения, принадлежащим мажорной и минорной формам в спектрах ЯМР [22]. Молекулы N,N,N',N'-тетрабутилдиамида дигликолевой кислоты, не содержащие фосфорильной группы в амидной части молекулы, по данным спектров ЯМР ^1H существуют в виде двух конформеров, соотношение которых составляет 1:1 [23].

ВЫВОДЫ

Таким образом синтезированы модифицированные диамиды дигликолевой кислоты $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\times\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$, где R = Et, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Bu, *n*-Oct, содержащие дифенилфосфинилметильную группу в амидной части молекулы. По данным спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$, а также

двумерной гомо- (^1H - ^1H) и гетероядерной (^1H - ^{13}C) корреляционной спектроскопии ЯМР растворов полученных соединений в CDCl_3 , их молекулы находятся в виде двух конформеров (мажорного и минорного), соотношение которых практически не зависит от характера и длины алкильного заместителя при атоме N и составляет примерно (3.2–3.8):1. Показано, что в молекулах минорного конформера протоны, а также ядра ^{13}C и ^{31}P являются магнитно неэквивалентными. Сделанное отнесение сигналов ^1H и ^{13}C подтверждается наличием соответствующих кросс-пиков в корреляционных спектрах COSY, HSQC и HMBC. Рассмотрено влияние строения и длины N-алкильного заместителя на спектральную картину исследованных соединений.

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 Bruker AvanceTM 400, 500 и 600. Рабочая частота составляет 400.13, 500.13, 600.22 МГц (^1H), 100.61, 125.77, 150.925 МГц (^{13}C) и 161.97, 202.46, 242.974 МГц (^{31}P) соответственно. Значения химического сдвига протонов и ядер ^{13}C определены относительно остаточного сигнала хлороформа или CDCl_3 и пересчитаны к ТМС. 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 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 высокого разрешения записаны на приборе LCMS-9030 (Shimadzu, Япония) методом ионизационного электрораспыления (ESI-MS). Измерения проведены в режиме регистрации положительных ионов; растворы образцов в ацетонитриле вводили в камеру масс-спектрометра из системы ВЭЖХ LC-40 Nexera (Shimadzu, Япония). Использованы следующие параметры: напряжение на капилляре – 4.5 кВ; диапазон сканирования масс $m/z = 100$ – 2000 ; внешняя калибровка раствором NaI в MeOH - H_2O ; осушающие и подогревающие газы (азот) (по 10 л/мин); распыляющий газ – азот (3 л/мин); температура интерфейса – 300°C ; скорость потока ацетонитрил- H_2O (95:5) – 0.4 мл/мин. Молекулярные ионы в спектрах проанализированы

в программе LabSolutions v.5.114. 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). Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

Дихлорангидрид дигликолевой кислоты (Aldrich) перед использованием очищали перегонкой в вакууме. Органические растворители сушили известными методами [24].

Синтез вторичных N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)аминов 6–10 (общая методика). Реакция дифенилфосфинистой кислоты [25] (20 ммоль) с параформом (20 ммоль) и первичным алкиламином (20 ммоль) проведена в запаяной ампуле по описанной методике в безводном толуоле при 120°C в течение 10 ч [21]. Выделенный сырой продукт, содержащий, по данным ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, примесь третичного амина $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{NAlk}$ (2–8%), растворяли в минимальном количестве метанола (~5 мл на 1 г амина) при нагревании до 60°C , затем охлаждали до 20°C , прибавляли диэтиловый эфир до помутнения раствора (~2 мл на 5 мл раствора) и выдерживали при -18°C . Кристаллы отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили в вакууме.

N-(Дифенилфосфинилметил)-N-этиламин (6). Выход 3.22 г (62%), т. пл. 70 – 71°C (т. пл. 70 – 71°C [21]).

N-Изопропил-N-(дифенилфосфинилметил)-амин (7). Выход 3.66 г (67%), т. пл. 104 – 105°C (т. пл. 103 – 104°C [21]).

N-n-Бутил-N-(дифенилфосфинилметил)амин (8). Выход 3.75 г (65%), т. пл. 66 – 67°C (т. пл. 66 – 67°C [21]).

Синтез гидрохлоридов N-изобутил- (11) и N-n-октил-N-(дифенилфосфинилметил)аминов (12) (общая методика). Сырой вторичный амин **9** или **10**, полученный по общей методике, растворяли в изопропанол (5 мл на 1 г амина), к раствору прибавляли по каплям 37%-ную соляную кислоту до кислой реакции раствора. Прозрачный раствор упаривали досуха, остаток перекристаллизовывали и сушили в вакууме.

Гидрохлорид N-изобутил-N-(дифенилфосфинилметил)амин (11). Выход 4.54 г (70%), т. пл. 196–197°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, D_2O), δ , м. д. (J , Гц): 0.78 д (6H, $\text{H}_3\text{C}^4 + \text{H}_3\text{C}^5$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8), 1.88 септет (1H, HC^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8), 2.85 д (2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8), 4.09 д (2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $^2J_{\text{HP}}$ 6.8), 7.48–7.69 м (10H, CH_{Ph}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц, D_2O), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 18.78 с (2C, $\text{C}^4 + \text{C}^5$), 24.86 (C^3), 44.20 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 70.0), 56.57 (C^2), 126.95 д (*unco*-C, $^1J_{\text{CP}}$ 104.3), 129.45 д (*meta*-CH, $^3J_{\text{CP}}$ 13.0), 130.95 д (*ortho*-CH, $^2J_{\text{CP}}$ 10.2), 134.01 уш. с (*para*-CH). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, D_2O): δ_{P} 30.75 м. д. Найдено, %: C 63.11; H 7.19; N 4.34; P 9.55. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ClNOP}$. Вычислено, %: C 63.06; H 7.16; N 4.33; P 9.57.

Гидрохлорид N-октил-N-(дифенилфосфинилметил)амин (12). Выход 4.94 г (65%), т. пл. 192–193°C (EtOH–Et $_2$ O). Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, D_2O), δ , м. д. (J , Гц): 0.71 т (3H, H_3C^9 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8), 1.10 уш. с (10H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{–H}_2\text{C}^8$), 1.50 квинтет (2H, H_2C^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6), 2.98 т (2H, H_2C^2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6), 4.08 д (2H, $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}$, $^2J_{\text{HP}}$ 7.2), 7.50–7.61 м (4H, *meta*-CH), 7.63–7.71 м (6H, *ortho*-CH + *para*-CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 МГц, D_2O), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 13.31 (C^9), 21.89 (C^8), 24.78 (C^7), 25.40 (C^6), 27.93 (C^5), 28.06 (C^4), 30.88 (C^3), 44.04 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 71.1), 49.83 д (C^2 , $^3J_{\text{CP}}$ 5.3), 126.87 д (*unco*-C, $^1J_{\text{CP}}$ 106.0), 129.45 д (*meta*-CH, $^3J_{\text{CP}}$ 13.1), 130.98 д (*ortho*-CH, $^2J_{\text{CP}}$ 11.0), 134.06 д (*para*-CH, $^4J_{\text{CP}}$ 2.7). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, D_2O): δ_{P} 30.9 м. д. Найдено, %: C 66.44; H 8.18; N 3.71; P 8.15. $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{ClNOP}$. Вычислено, %: C 66.39; H 8.23; N 3.69; P 8.15.

Синтез бис[N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)]амидов дигликолевой кислоты 1–3 (общая методика). а. К охлажденному до 0°C в токе аргона раствору смеси 7.3 ммоль N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)амин 6–8 и 0.76 г (0.97 мл, 7.6 ммоль) Et $_3$ N в 40 мл безводного CH_2Cl_2 очень медленно прибавляли по каплям при интенсивном перемешивании раствор 0.61 г (3.6 ммоль) дихлорангидрида дигликолевой кислоты в 5 мл безводного CH_2Cl_2 при –10–0°C. Смеси давали нагреться до комнатной температуры в течение 30 мин, затем перемешивали 12 ч при 20°C и разбавляли 40 мл 7%-ным водным раствором HCl. Слои разделяли, органический слой промывали 40 мл воды и упаривали в вакууме досуха. Остаток (100%) очищали

на колонке с SiO_2 с использованием градиентных систем растворителей $\text{CHCl}_3\text{–MeOH}$ (20:0 → 20:0.5).

Бис[N-(дифенилфосфинилметил)-N-этил]амид дигликолевой кислоты (1). Выход 1.93 г (82%), густое бесцветное масло. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ приведены в табл. 1–3. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 617.2334 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$: 617.2329), 639.2157 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{P}_2$: 639.2154), 655.1899 [$M + \text{K}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{KO}_5\text{P}_2$: 655.1893).

Бис[N-изопропил-N-(дифенилфосфинилметил)]амид дигликолевой кислоты (2). Выход 1.90 г (82%), густое бесцветное масло. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ приведены в табл. 1–3. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 645.2643 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$: 645.2642), 667.2466 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{P}_2$: 667.2461), 683.2206 [$M + \text{K}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{KO}_5\text{P}_2$: 683.2203), 1311.5031 [$2M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{NaO}_{10}\text{P}_4$: 1311.5030).

Бис[N-н-бутил-N-(дифенилфосфинилметил)]амид дигликолевой кислоты (3). Выход 2.20 г (91%), густое бесцветное масло. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ приведены в табл. 1–3. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 673.2960 (вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$: [$M + \text{H}$] $^+$ 673.2955), 695.2783 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{P}_2$: 695.2774), 711.2523 [$M + \text{K}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{KO}_5\text{P}_2$: 711.2514).

б. Реакция амидирования дигликолевой кислоты (1.8 ммоль) вторичными аминами 7, 8 (3.7 ммоль) в присутствии диизопропилкарбодиимида (3.7 ммоль) проведена в безводном CH_2Cl_2 аналогично описанной методике [21]. Физико-химические данные диамидов 2, 3 см. способ а.

Бис[N-изопропил-N-(дифенилфосфинилметил)]амид дигликолевой кислоты (2). Остаток (1.13 г) после обработки реакционной смеси, полученной по общей методике, содержит, по данным спектроскопии ЯМР ^1H , смесь 72 мол% диамида 2 и 28 мол% диизопропилмочевины. После очистки смеси на колонке с SiO_2 с использованием градиентных систем растворителей $\text{CHCl}_3\text{–MeOH}$ (20:0 → 20:0.5) получено 0.36 г (31%) диамида 2 в виде густого бесцветного масла.

Бис[N-изопропил-N-(дифенилфосфинилметил)]амид дигликолевой кислоты (3). Остаток (1.13 г) после обработки реакционной смеси, полученной по общей методике, содержит, по данным спектроскопии ЯМР ^1H , смесь 75 мол% диамида **3** и 25 мол% диизопропилмочевины. После очистки смеси на колонке с SiO_2 с использованием градиентных систем растворителей CHCl_3 – MeOH (20:0 → 20:0.5) получено 0.46 г (39%) диамида **3** в виде густого бесцветного масла.

Синтез бис[N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)]амидов дигликолевой кислоты 4, 5 (общая методика). К охлажденному до 0°C в токе аргона раствору смеси 7.3 ммоль гидрохлорида N-алкил-N-(дифенилфосфинилметил)амин **11** или **12** и 1.52 г (1.94 мл, 15.2 ммоль) Et_3N в 40 мл безводного CH_2Cl_2 очень медленно прибавляли по каплям при интенсивном перемешивании раствор 0.61 г (3.6 ммоль) дихлорангидрида дигликолевой кислоты в 5 мл безводного CH_2Cl_2 при -10 – 0°C . Смеси давали нагреться до комнатной температуры в течение 30 мин, затем перемешивали 12 ч при 20°C и разбавляли 40 мл 7%-ным водным раствором HCl . Слои разделяли, органический слой промывали 40 мл воды, отгоняли CH_2Cl_2 в вакууме досуха. Остаток (100%) очищали на колонке с SiO_2 с использованием градиентных систем растворителей CHCl_3 – MeOH (20:0 → 20:0.5).

Бис[N-изобутил-N-(дифенилфосфинилметил)]амид дигликолевой кислоты (4). Выход 1.72 г (71%), густое бесцветное масло. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ приведены в табл. 1–3. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 673.2954 $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$: 673.2955), 695.2777 $[M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{P}_2$: 695.2774), 711.2518 $[M + \text{K}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{KO}_5\text{P}_2$: 711.2514).

Бис[N-н-октил-N-(дифенилфосфинилметил)]амид дигликолевой кислоты (5). Выход 2.82 г (71%), густое бесцветное масло. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ приведены в табл. 1–3. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 785.4213 $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$: 785.4207), 807.4039 $[M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{P}_2$: 807.4026), 823.3778 $[M + \text{K}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{KO}_5\text{P}_2$: 823.3766), 1591.8170 $[2M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{92}\text{H}_{124}\text{N}_4\text{NaO}_{10}\text{P}_4$: 1591.8160).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Шарова Елена Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5428-596X>

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

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

Перегудов Александр Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6223-0184>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-00277-24-00) с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементо-органических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, а также государственного задания Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» с использованием научного оборудования Исследовательского химико-аналитического центра Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stephan H., Gloe K., Beger J., Muhl P.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1991. Vol. 9. N 3. P. 459. doi 10.1080/07366299108918064
2. *Fialová K.O., Vik M., Dračinský M., Kozempel J.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2024. Vol. 333. P. 459. doi 10.1007/s10967-023-09258-9
3. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Synlett.* 2016. Vol. 27. P. 2463. doi 10.1055/s-0035-1561495
4. *Gomez L.D., Wilden A., Schneider D., Paparigas Z., Modolo G., Gullo M.C., Huskens J., Verboom W.* // *New J. Chem.* 2023. Vol. 47. P. 4619. doi 10.1039/d2nj05663a
5. *Okumura S., Kawasaki N., Sasaki Y., Ikeda Y.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 2014. Vol. 87. P. 1133. doi 10.1246/bcsj.20140139

6. Liu Q., Zhou J., Zhu L., Zhang D., Li Y., Yang S., Tian G. // *Inorg. Chem. Commun.* 2022. Vol. 143. P. 109730. doi 10.1016/j.inoche.2022.109730
7. Stamberg D., Healy M.R., Bryantsev V.S., Albiesser C., Karslyan Y., Reinhart B., Paulenova A., Foster M., Popovs I., Lyon K., Moyer B.A., Jansone-Popova S. // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 17620. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c02861
8. Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P. 1751. doi 10.1021/cr200002f
9. Whittaker D., Geist A., Modolo G., Taylor R., Sarsfield M., Wilden A. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2018. Vol. 36. P. 223. doi 10.1080/07366299.2018.1464269
10. Kou F., Yang S., Qian H., Zhang L., Beavers C., Teat S.J., Tian G. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. P. 18484. doi 10.1039/C6DT02930B
11. Zou Y., Li J., Jia S., Wang S., Su Y., Shi K., Liu T., Yang J., Hou X., He J. // *Sep. Pur. Technol.* 2024. Vol. 340. P. 126557. doi 10.1016/j.seppur.2024.126557
12. Kołacińska K., DeVol T.A., Seliman A.F., Bliznyuk V.N., Dudek J., Dudek M.K., Piotrowski P., Trojanowicz M. // *Talanta.* 2019. Vol. 205. P. 120099. doi 10.1016/j.talanta.2019.06.099
13. Rotermund B.M., Sperling J.M., Horne G.P., Beck N.B., Wineinger H.B., Bai Z., Celis-Barros C., Martinez D.G., Albrecht-Schönzart T.E. // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62. P. 12905. doi 10.1021/acs.inorgchem.3c01590
14. Chapron S., Marie C., Arrachart G., Miguirditchian M., Pellet-Rostaing S. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33. N 3. P. 236. doi 10.1080/07366299.2014.1000792
15. Peng X., Li L., Zhang M., Zhao H., Xu C., Cui Y., Jiang X., Sun G. // *Sep. Pur. Technol.* 2024. Vol. 336. P. 126157. doi 10.1016/j.seppur.2023.126157
16. Kalinin M.A., Evsiunina M.V., Kalle P., Lyssenko K.A., Matveev P.I., Borisova N.E. // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63. P. 602. doi 10.1021/acs.inorgchem.3c03488
17. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинац 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/RC2014v083n02ABEH004384
18. Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 221; Bondarenko N.A., Tcarkova K.V., Belus' S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 2. P. 181. doi 10.1134/S1070363221020055
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Царькова К.В., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Бондаренко Н.А. // *ЖНХ.* 2022. Т. 67. № 12. С. 1834; Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Tcarkova K.V., Sharova E.V., Artyushin O.I., Bondarenko N.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. N 12. P. 2045. doi 10.1134/S0036023622601416
20. Keglevich G., Balint E. // *Molecules.* 2012. Vol. 17. N 11. P. 12821. doi 10.3390/molecules171112821
21. Артюшин О.И., Царькова К.В., Перегудов А.С., Бондаренко Н.А. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. Вып. 12. С. 1868; Artyushin O.I., Tcarkova K.V., Peregudov A.S., Bondarenko N.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 12. P. 2598. doi 10.1134/S1070363222120076
22. Кузнецова А.А., Чачков Д.В., Царькова К.В., Артюшин О.И., Бондаренко Н.А., Верещagina Я.А. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. Вып. 12. С. 1859; Kuznetsova A.A., Chachkov D.V., Tcarkova K.V., Artyushin O.I., Bondarenko N.A., Vereshchagina Ya.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 12. P. 2590. doi 10.1134/S1070363222120064
23. 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
24. Гордон А.Д., Форд Р.А. *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 541 с
25. 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

Bis(*N*-Alkyl-*N*-diphenylphosphinylmethyl)diglycolamides: Synthesis and NMR Spectroscopy Study

O. I. Artyushin¹, E. V. Sharova¹, K. V. Tcarkova², A. S. Peregudov¹, and N. A. Bondarenko^{2,*}

¹ *A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

² *National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

**e-mail: bond039@mail.ru*

Received September 5, 2024; revised October 14, 2024; accepted October 15, 2024

Bis(*N*-Alkyl-*N*-diphenylphosphinylmethyl)diglycolamides $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$, where R = Et, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Bu, *n*-Oct, were synthesized by reaction of diglycolyl chloride with *N*-alkyl-*N*-(diphenylphosphinylmethyl)amines $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHR}$ obtained by the Kabachnik–Fields reaction of aminomethylation of diphenylphosphinous acid, and their hydrochlorides. The structure of the obtained compounds was studied by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy.

Keywords: diglycolamides, amidation, diphenylphosphinous acid, *N*-alkyl-*N*-(diphenylphosphinylmethyl)amines, bis(*N*-alkyl-*N*-diphenylphosphinylmethyl)diglycolamides, NMR spectroscopy