

НОВЫЕ ТРИДЕНТАТНЫЕ КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДЫ: СИНТЕЗ И ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2020 г. Н. А. Бондаренко^{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», Богородский вал 3, Москва, 107076 Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123098 Россия

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

Москва, 119991 Россия

*e-mail: bond039@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 августа 2020 г.

После доработки 25 августа 2020 г.

Принято к печати 8 сентября 2020 г.

Амидированием дифенилфосфорилюксусной кислоты синтезированы тридентатные лиганды $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CON}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}$) с фосфорильной группой в амидной части молекулы. По данным ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ полученные соединения в растворе CDCl_3 существуют в виде двух конформеров в соотношениях $\sim 2.5:1$ ($\text{R} = \text{Me}$), $2.6:1$ ($\text{R} = \text{Bu}$), $3.0:1$ ($\text{R} = \text{Oct}$). Температурный фактор (нагревание или охлаждение) не оказывает влияния на их соотношение.

Ключевые слова: карбамоилметилфосфиноксиды, амидирование, дифенилфосфорилюксусная кислота, тридентатные *N*-алкил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамиды, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S0044460X20120094

Карбамоилметилфосфиноксиды – важные в практическом отношении соединения, использующиеся как экстрагенты при переработке радиоактивных отходов и разделении трансплутониевых элементов [1, 2]. В связи с постоянным возрастанием экологических требований к этим процессам совершенствуются методы синтеза карбамоилметилфосфиноксидов и их молекулы модифицируются.

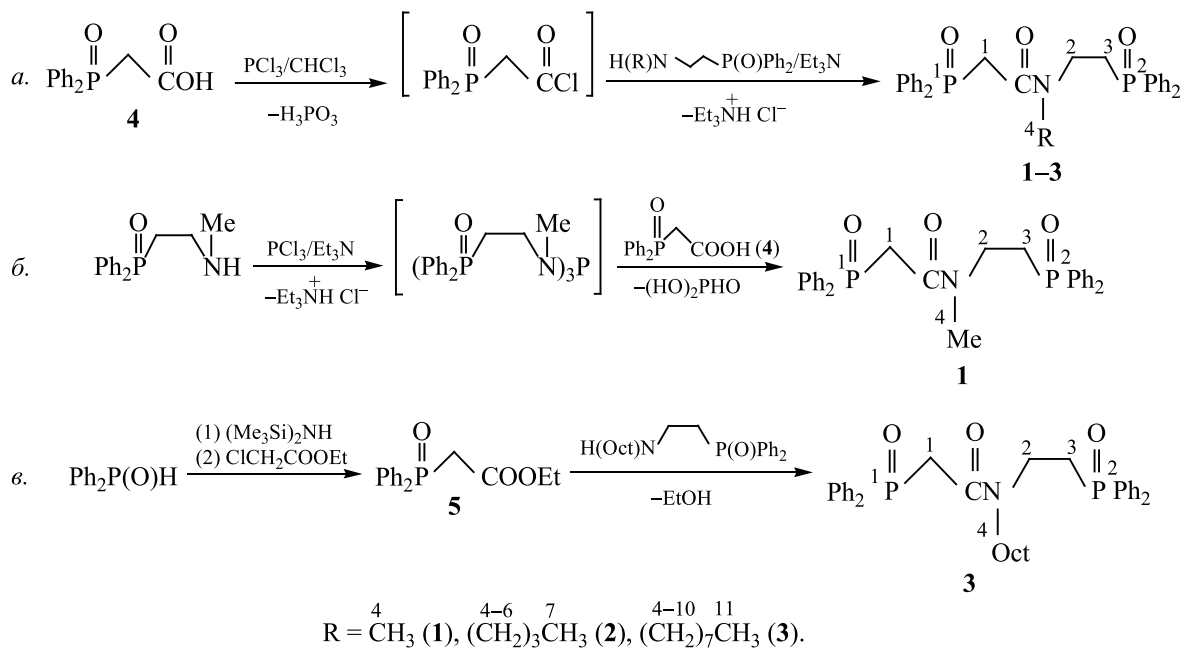
Повышения экстракционной эффективности и селективности карбамоилметилфосфиноксидов следует ожидать при введении в молекулу дополнительных хелатных групп, в частности, фосфиноксидных фрагментов, наиболее эффективно связывающих ионы различных металлов [1].

Нами синтезированы тридентатные лиганды – *N*-алкил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амиды дифенилфосфорилюксусной кислоты **1–3**, содержащие $\text{P}=\text{O}$ группу в амидной части молекулы. Из большого числа существующих методов синтеза

этого класса соединений, подробно рассмотренных в обзоре [3], мы использовали три способа. В первом методе, ранее описанном для синтеза первичных амидов [4] и модифицированном нами для вторичных фосфорилзамещенных амидов, дифенилфосфорилюксусная кислота **4** при комнатной температуре была превращена в хлорангидрид реакцией с треххлористым фосфором и последующим его взаимодействием с фосфорилсодержащим амином в присутствии триэтиламина (способ *a*, схема 1). Исходную кислоту **4** синтезировали межфазным алкилированием дифенилфосфиновой кислоты, полученной гидролизом дифенилфосфинилхлорида в двухфазной системе бензол–вода [5], метилхлорацетатом в присутствии водного КОН без использования катализатора межфазного переноса [6].

Два других способа представляют собой прямое амидирование кислоты **4** триамидофосфитом, полученным из *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)-

Схема 1.



этил]амин и PCl_3 в толуоле (однореакторный метод) [7] (способ б), и амидирование этилового эфира **5** [8] *N*-октил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]-амином в отсутствие растворителя [3] (способ в). В реакции амидирования этил(дифенилфосфорил)ацетат **5** при 140–150°C в качестве примесей образуются *N*-октиламид дифенилфосфорилуксусной кислоты и дифенилфосфиновая кислота, по-видимому, в результате разложения образующегося амида **3**.

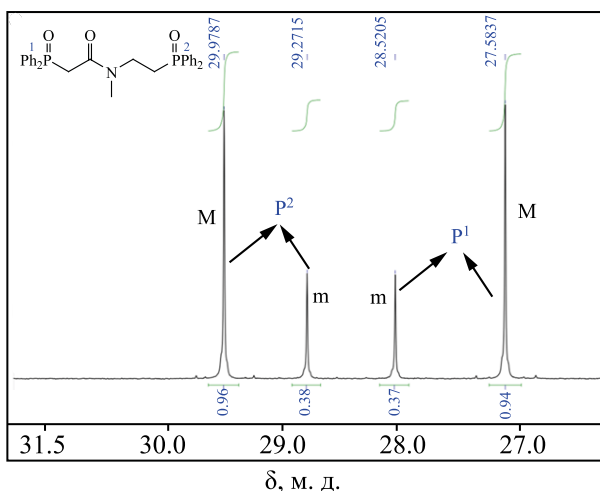


Рис. 1. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ раствора *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамида **1** в CDCl_3 .

Строение соединений **1–3** подтверждали данными ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P для их растворов в CDCl_3 , для отнесения сигналов применяли двумерные гомо- (^1H - ^1H COSY) и гетероядерные (^1H - ^{13}C HSQC и HMBSC) корреляционные методики. Полученные данные позволяют предположить, что в растворах в CDCl_3 молекулы амидов **1–3** представлены двумя конформерными формами *M* и *m*, различающимися пространственным расположением двух групп $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ (P^1 и P^2). В спектрах ЯМР ^{31}P амидов **1–3** наблюдаются две пары синглетных сигналов (рис. 1, табл. 1). Соотношение интегральной интенсивности сигналов атомов P^1 и P^2 в формах *M* и *m* составляет примерно 2.5:1 ($\text{R} = \text{Me}$), 2.6:1 ($\text{R} = \text{Bu}$), 3.0:1 ($\text{R} = \text{Oct}$). Ни способ получения амидов **1–3**, ни температурный фактор (нагревание или охлаждение) не оказывают влияния на соотношение конформеров.

Сравнительный анализ значений химических сдвигов атома фосфора в амидах **1–3** (табл. 1) и аналогичных по строению *N,N*-диалкил(дифенилфосфорил)ацетаминов **6** и фосфорилированных вторичных и третичных аминов **7–9** позволяет отнести пару сигналов в сильном поле при 27.6 (*M*) и 28.6 м. д. (*m*) к атому P^1 фрагмента $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, а вторую пару сигналов, находящуюся в более слабом поле при 29.3 (*m*) и 30.0 м. д. (*M*), – к атому P^2 амидной части молекулы $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$

Таблица 1. Данные спектров ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ , м. д., J , Гц) растворов амидов **1–3** в CDCl_3^a

R	^1H (600.220 МГц)			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц)
	H_{Alk}	$\text{H}_2\text{C}^1, \text{H}_2\text{C}^2, \text{H}_2\text{C}^3, \text{H}_2\text{C}^4$	HC_{Ph}	
Me (1)	2.76 с [3H, $\text{H}_3\text{C}^4\text{N}$ (m)], 3.01 с [3H, $\text{H}_3\text{C}^4\text{N}$ (M)]	2.30–2.39 м [2H, H_2C^3 (M)], 2.77–2.85 м [2H, H_2C^3 (m)], 3.42 д [2H, H_2C^1 (M), $^2J_{\text{HP}} = 15.1$], 3.54* д.т [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.9$, $^3J_{\text{HP}} = 7.4$], 3.56* д [2H, H_2C^1 (m), $^2J_{\text{HP}} = 5.0$], 3.77 д.т [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.9$, $^3J_{\text{HP}} = 7.6$]	7.38–7.56 м [8H, CH^w (M) + 8H, CH^w (m) + 4H, CH^n (M) + 4H, CH^n (m)], 7.68–7.77 д.д.д (8H, CH^o (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.7$, $^4J_{\text{HN}} = 1.4$, $^3J_{\text{HP}} = 11.4$], 7.74–7.85 м (8H, CH^o (M))	27.6 (M) (P ¹), 28.6 (m) (P ¹), 29.3 (m) (P ²), 30.0 (M) (P ²)
Bu (2)	0.80 т [3H, H_3C^7 (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.4$], 0.87 т [3H, H_3C^7 (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.4$], 1.15 секстет [2H, H_2C^6 (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.4$], 1.24 секстет [2H, H_2C^6 (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.4$], 1.33 квинтет [2H, H_2C^5 (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.6$], 1.43 квинтет (2H, H_2C^5 (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.7$)	2.12–2.25 м [2H, H_2C^3 (M)], 2.80–2.85 м [2H, H_2C^3 (m)], 3.16 т [2H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.7$], 3.32 т [2H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.7$], 3.47* д. т [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.7$, $^2J_{\text{HP}} = 9.4$], 3.49* д [4H, H_2C^1 (M+m), $^2J_{\text{HP}} = 15.2$], 3.68 д. т [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.0$, $^2J_{\text{HP}} = 8.8$]	7.36–7.56 м [8H, CH^w (M) + 8H, CH^w (m) + 4H, CH^n (M) + 4H, CH^n (m)], 7.70 д. д. д [8H, CH^o (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.9$, $^4J_{\text{HN}} = 1.6$, $^3J_{\text{HP}} = 11.4$], 7.76–7.88 м [8H, CH^o (M)]	27.7 (M) (P ¹), 28.2 (m) (P ¹), 29.2 (m) (P ²), 30.5 (M) (P ²)
Oct (3)	0.84 т [3H, H_3C^{11} (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.0$], 0.86 т [3H, H_3C^{11} (M), $^3J_{\text{HN}} = 6.9$], 1.05–1.30 м [20H, $\text{H}_2\text{C}^6 - \text{H}_2\text{C}^{10}$ (M+m)], 1.31 квинтет [2H, H_2C^5 (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.5$], 1.43 квинтет [2H, H_2C^5 (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.4$]	2.15–2.25 м [2H, H_2C^3 (M)], 2.78–288 м [2H, H_2C^3 (m)], 3.14 т [2H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.6$], 3.31 т [2H, $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ (M), $^3J_{\text{HN}} = 7.7$], 3.48* д. т [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M), $^3J_{\text{HN}} = 8.0$], 3.51* д [4H, H_2C^1 (M+m), $^2J_{\text{HP}} = 15.3$], 3.70 д.т [2H, $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (m), $^3J_{\text{HN}} = 8.1$, $^3J_{\text{HP}} = 8.1$]	7.34–7.55 м [8H, CH^w (M) + 8H, CH^w (m) + 4H, CH^n (M) + 4H, CH^n (m)], 7.68 д. д. д [8H, CH^o (m), $^3J_{\text{HN}} = 7.7$, $^4J_{\text{HN}} = 1.7$, $^3J_{\text{HP}} = 11.2$], 7.76–7.91 м [8H, CH^o (M)]	27.8 (M) (P ¹), 28.2 (m) (P ¹), 29.2 (m) (P ²), 30.5 (M) (P ²)

^a Звездочкой обозначены частично перекрывающиеся сигналы.

(схема 2).

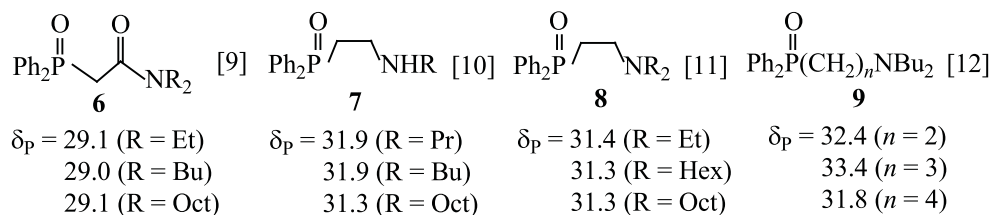
В спектрах ЯМР ^1H растворов амидов **1–3** в CDCl_3 количество сигналов соответствует числу неэквивалентных протонов, а положение сигналов протонов N-метильного (4), N-бутильного (4–7) и N-октильного (4–11) фрагментов (схема 1) в области 0.75–3.40 м. д. характерно для их структуры. Присутствие двух конформеров в растворах подтверждается двумя протонными сигналами (мажорного и минорного) всех групп CH_2 и CH_3 (1–4) в спектре амида **1**, (2–7) амида **2** и (2–5, 11) амида **3** (табл. 1). N,N-(Диалкилкарбамоил)метилдифенилфосфиноксиды, не содержащие группу P=O в амидной части молекулы, по данным ЯМР ^1H , существуют в виде двух конформеров в соотношении 1:1 [9].

На основании данных гомоядерных спектров ^1H – ^1H COSY амидов **1–3** установлены спино-

во-связанные протоны соседних метиленовых групп $\text{CH}_2^{2,3}$ между атомами N и P², а также метиленовых групп $\text{CH}_2^{4,7}$ в бутильном и $\text{CH}_2^{4,11}$ в октильном заместителях при атоме азота, что позволило отнести два дублетных сигнала при 3.42 (M) и 3.56 м.д. (m), $^2J_{\text{HP}} = 15.0$ Гц, к протонам метиленовой группы фрагмента P(O)C¹H₂C(O) амида **1**. Минорный сигнал этих протонов, δ 3.56 м. д. (m), перекрывается с дублетом триплетов мажорного сигнала протонов группы $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M), δ 3.77 м. д., (рис. 2). В спектрах амидов **2** и **3** имеется только по одному дублетному сигналу $\text{H}_2\text{C}^1\text{P}^1$ (M+m), δ 3.49 и 3.51 м. д., $^2J_{\text{HP}} = 15.2$ Гц, соответственно, перекрывающемся с дублет-триплетными сигналами групп $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M), δ 3.32 и 3.31 м. д.

Спектры ЯМР ^1H , зарегистрированные в режиме полной шумовой развязки от ^{31}P , подтверждают спин-спиновое взаимодействие протонов и атома

Схема 2.



фосфора. В спектрах ЯМР ^1H амида **1** протоны группы $\text{H}_2\text{C}^4\text{N}$ проявляются в виде двух синглетов, δ 2.76 (m) и 3.01 м. д. (M) (рис. 2), а амидов **2** и **3** – в виде двух пар триплетных сигналов, δ 3.16 (m), 3.32 (M) и 3.14 (m), 3.31 м. д. (M) (табл. 1). Протоны групп $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}^2$ всех амидов представлены двумя мультиплетными сигналами конформеров M и m.

Отнесение протонных сигналов групп $\text{H}_2\text{C}^2\text{N}$ (M и m) подтверждается их корреляцией с сигналами углеродных ядер в группах NC^4H_2 и $\text{C}=\text{O}$ в спектрах НМВС, отражающей вицинальное и геминальное взаимодействие. Аналогичная корреляция с сигналами ядер *inco*- ^{13}C фрагмента $\text{PhP}(\text{O})$ наблюдается для протонов метиленовой группы $\text{H}_2\text{C}^3\text{P}^2$ (M и m) амидов **1–3**.

В протонных спектрах всех амидов в области 7.34–7.90 м. д. наблюдаются два мультиплетных

сигнала (M и m) протонов H^o фенильных групп при атомах P^1 и P^2 , тогда как протоны $\text{H}^{m,n}$ представлены одним мультиплетным сигналом (M+m) (табл. 1).

На основании данных ^1H – ^{13}C HSQC эксперимента было сделано отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C амидов **1–3** и определены химические сдвиги ядер ^{13}C для всех групп как в скелете молекулы, так и в алкильных заместителях при атоме азота и в фенильных группах при атоме фосфора (табл. 2).

В спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, снятых в режиме JMODECHO, углеродные ядра всех групп CH_2 амидов **1–3** представлены двумя сигналами конформеров M и m за исключением группы C^{11}H_3 амида **3** (табл. 2). В спектрах амидов **2, 3** абсолютное значение разницы химических сдвигов ядер

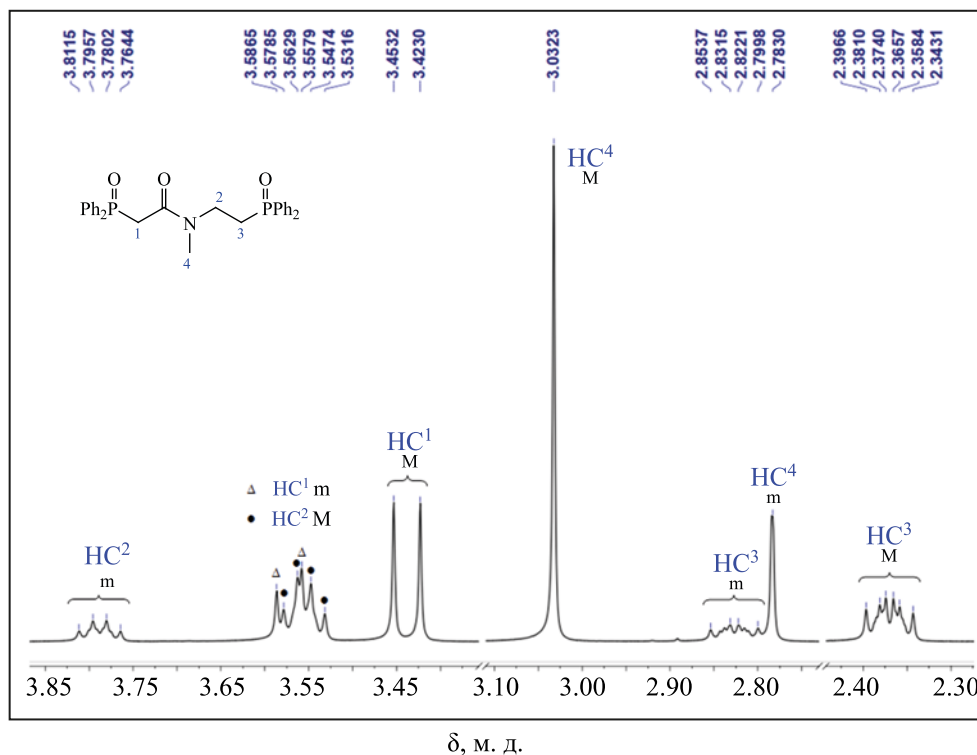


Рис. 2. Фрагменты спектра ЯМР ^1H раствора *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамида **1** в CDCl_3 .

Таблица 2. Данные спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.925 МГц, δ , м. д., J , Гц) растворов амидов **1–3** в CDCl_3

R	C_{Alk}	C_{Ph}
Me (1)	27.28 д [C^3 (M)], $^1J_{\text{CP}} = 69.4$], 29.08 д [C^3 (m)], $^1J_{\text{CP}} = 68.5$], 33.40 с [C^4 (m)], 36.86 д [C^1 (m)], $^1J_{\text{CP}} = 61.4$], 37.66 с [C^4 (M)], 38.29 д [C^1 (M)], $^1J_{\text{CP}} = 60.2$], 43.21 с [C^2 (M)], 44.86 с (C^2 (m))]	128.59 д [CH^m , PhP ¹ (M)], $^3J_{\text{CP}} = 12.6$], 128.62 д [CH^m , PhP ¹ (m)], $^3J_{\text{CP}} = 12.3$], 128.79 д [CH^m , PhP ² (M)], $^3J_{\text{CP}} = 11.8$], 128.82 д [CH^m , PhP ² (m)], $^3J_{\text{CP}} = 11.8$], 130.61 д [CH^o , PhP ¹ (M)], $^2J_{\text{CP}} = 9.5$], 130.66 д [CH^o , PhP ¹ (m)], $^2J_{\text{CP}} = 9.4$], 131.05 д [CH^o , PhP ² (m)], $^2J_{\text{CP}} = 9.7$], 131.09 д [CH^o , PhP ² (M)], $^2J_{\text{CP}} = 9.7$], 131.90 д [CH^n , PhP ¹ (M)], $^4J_{\text{CP}} = 2.4$], 132.01 д [CH^n , PhP ¹ (m)], $^4J_{\text{CP}} = 2.3$], 132.09 д [CH^n , PhP ² (m)], $^4J_{\text{CP}} = 2.7$], 132.17 д [CH^n , PhP ² (M)], $^4J_{\text{CP}} = 2.7$], 132.18 д (C^u , PhP ¹ (M)], $^1J_{\text{CP}} = 102.7$], 132.24 д (C^u , PhP ¹ (m)], $^1J_{\text{CP}} = 103.2$], 132.36 д [CH^u , PhP ² (m)], $^1J_{\text{CP}} = 99.6$], 132.66 д [C^u , PhP ² (M)], $^1J_{\text{CP}} = 99.4$], 164.74 д [$\text{C}=\text{O}$ (m)], $^2J_{\text{CP}} = 5.6$], 165.52 д [$\text{C}=\text{O}$ (M)], $^2J_{\text{CP}} = 5.0$]
Bu (2)	13.82 с [C^7 (M)], 13.84 с [C^7 (m)], 19.90 с [C^6 (M)], 20.01 с [C^6 (m)], 27.64 д [C^3 (M)], $^1J_{\text{CP}} = 68.6$], 29.45 с [C^5 (m)], 29.52 д [C^3 (m)], $^1J_{\text{CP}} = 67.2$], 31.00 с [C^5 (M)], 36.99 д [C^1 (m)], $^1J_{\text{CP}} = 61.7$], 38.26 д [C^1 (M)], $^1J_{\text{CP}} = 60.8$], 41.04 с [C^2 (M)], 42.66 с [C^2 (m)], 45.83 с [C^4 (m)], 49.44 с [C^4 (M)]	128.54 д [CH^m , PhP ¹ (M)], $^3J_{\text{CP}} = 12.3$], 128.59 д [CH^m , PhP ¹ (m)], $^3J_{\text{CP}} = 12.3$], 128.70 д [CH^m , PhP ² (M)], $^3J_{\text{CP}} = 11.8$], 128.84 д [CH^m , PhP ² (m)], $^3J_{\text{CP}} = 11.9$], 130.66 д [CH^o , PhP ¹ (M+m)], $^2J_{\text{CP}} = 9.5$], 131.06 д [CH^o , PhP ² (m)], $^2J_{\text{CP}} = 9.7$], 131.21 д [CH^o , PhP ² (M)], $^2J_{\text{CP}} = 9.9$], 131.88 д [CH^n , PhP ¹ (M)], $^4J_{\text{CP}} = 2.8$], 131.99 д [CH^n , PhP ¹ (m)], $^4J_{\text{CP}} = 2.5$], 132.04 д [CH^n , PhP ² (m)], $^4J_{\text{CP}} = 2.8$], 132.10 д [C^u , PhP ² (M)], $^4J_{\text{CP}} = 2.6$], 132.18 д [C^u , PhP ¹ (M)], $^1J_{\text{CP}} = 102.6$], 132.27 д [C^u , PhP ¹ (m)], $^1J_{\text{CP}} = 107.5$], 132.28 д [C^u , PhP ² (m)], $^1J_{\text{CP}} = 103.2$], 132.56 д [CH^u , PhP ² (M)], $^1J_{\text{CP}} = 99.2$], 164.44 д [$\text{C}=\text{O}$ (m)], $^2J_{\text{CP}} = 5.7$], 165.23 д [$\text{C}=\text{O}$ (M)], $^2J_{\text{C}} = 4.9$]
Oct (3)	14.10 с [C^{11} (M+m)], 22.59 с [C^{10} (M)], 22.61 с [C^{10} (m)], 26.64 с [C^6 (M)], 26.78 с [C^6 (m)], 27.40 с [C^5 (m)], 27.63 д [C^3 (M)], $^1J_{\text{CP}} = 69.1$], 28.95 с [C^5 (M)], 29.15 с [C^8 (M+m)], 29.28 с [C^7 (M)], 29.32 с [C^7 (m)], 29.66 д [C^3 (m)], $^1J_{\text{CP}} = 67.7$], 31.70 с [C^9 (M)], 31.74 с [C^9 (m)], 6.98 д [C^1 (m)], $^1J_{\text{CP}} = 60.6$], 38.26 д [C^1 (M)], $^1J_{\text{CP}} = 60.9$], 41.01 с [C^2 (M)], 42.64 с [C^2 (m)], 46.09 с [C^4 (m)], 49.67 с [C^4 (M)]	128.51 д [CH^m , PhP ¹ (M)], $^3J_{\text{CP}} = 12.3$], 128.58 д [CH^m , PhP ¹ (m)], $^3J_{\text{CP}} = 12.1$], 128.69 д [CH^m , PhP ² (M)], $^3J_{\text{CP}} = 11.8$], 128.83 д [CH^m , PhP ² (m)], $^3J_{\text{CP}} = 11.8$], 130.66 д [CH^o , PhP ¹ (M)], $^2J_{\text{CP}} = 9.6$], 131.06 д [CH^o , PhP ² (m)], $^2J_{\text{CP}} = 9.7$], 131.22 д [CH^o , PhP ² (M)], $^2J_{\text{CP}} = 9.7$], 131.91 д [CH^n , PhP ¹ (M)], $^4J_{\text{CP}} = 2.6$], 131.99 д [CH^n , PhP ¹ (m)], $^4J_{\text{CP}} = 2.4$], 132.04 д [CH^n , PhP ² (m)], $^4J_{\text{CP}} = 2.5$], 132.10 д [CH^n , PhP ² (M)], $^4J_{\text{CP}} = 2.6$], 132.20 д [CH^i , PhP ¹ (M)], $^1J_{\text{CP}} = 100.2$], 132.28 д [C^u , PhP ¹ (m)], $^1J_{\text{CP}} = 97.0$], 132.30 д [C^u , PhP ² (m)], $^1J_{\text{CP}} = 97.0$], 132.54 д [C^u , PhP ² (M)], $^1J_{\text{CP}} = 99.4$], 164.41 д [$\text{C}=\text{O}$ (m)], $^2J_{\text{CP}} = 5.5$], 165.22 д [$\text{C}=\text{O}$ (M)], $^2J_{\text{CP}} = 5.0$]

^{13}C углеводородных заместителей при атоме азота в конформерах М и m, $\Delta\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}(\text{M}) - \delta_{\text{C}}(\text{m})$, последовательно уменьшается при переходе от группы NC^4H_2 к конечной группе CH_3 . Это позволило сделать отнесение сигналов метиленовых групп $\text{CH}_2^{9,10}$ в спектрах ЯМР ^{13}C амида **3** (табл. 2).

В спектрах ЯМР амидов **1–3** в диапазонах 35–40 и 25–30 м. д. для ядер ^{13}C фрагментов P^1C^1 и C^3P^2 наблюдаются по две пары дублетных сигналов, принадлежащих конформерам М и m соответственно, $^1J_{\text{CP}} = 60–62$ (C^1) и 68–69 Гц (C^3). Дублетные сигналы ядер ^{13}C фрагментов $\text{P}^1\text{C}^1\text{H}_2$ в спектрах конформеров М находятся в более слабом поле по сравнению с их сигналами в спектрах конформеров m. Для дублетных сигналов ^{13}C в группах C^3P^2 наблюдается обратная зависимость. Ядрам $\beta\text{-C}^2$ фрагмента $\text{NC}^2\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}^2$ принадлежит

синглетный сигнал, не расщепляющийся на атоме Р, что характерно и для исходных вторичных аминов [10, 11].

В спектрах амидов **1–3** в области 125–135 м. д. наблюдаются по две пары дублетных сигналов для всех ядер ^{13}C в группах PhP¹ и PhP² конформеров М и m (рис. 3, табл. 2).

Углеродным ядрам в группах $\text{C}=\text{O}$ в спектрах амидов **1–3** принадлежат пары дублетных сигналов в области 164.22–165.52 м. д., $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ (M) и 5.6 Гц (m) (табл. 2). Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C подтверждается соответствующими кросс-пиками в корреляционных спектрах НМВС. Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **1–3** приведены в табл. 1, 2.

Таким образом, полученные структурные аналоги карбамоилметилфосфиноксидов – тридентат-

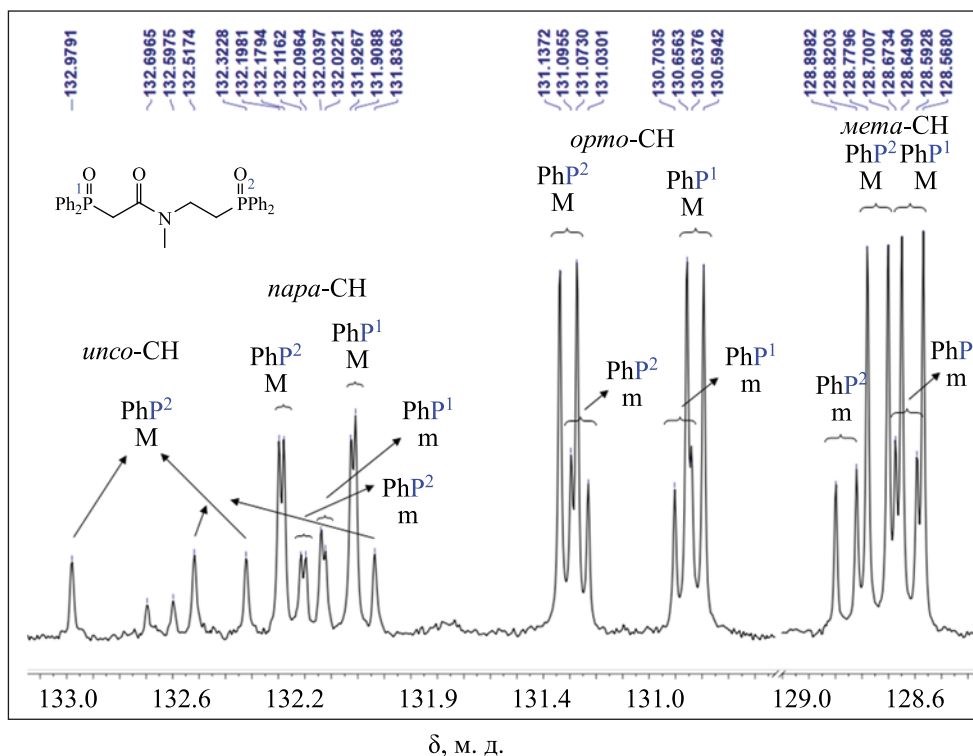


Рис. 3. Фрагменты спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ раствора *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамида **1** в CDCl_3 .

ные амиды дифенилфосфинилуксусной кислоты $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CON}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}$) с *N*-[2-(дифенилфосфинил)этильной] группой в амидной части молекулы, по данным ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, в растворах CDCl_3 , существуют в виде двух конформерных форм (М и м) в соотношении ~2.5–3.0:1 в зависимости от строения заместителя R при атоме азота.

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 NanoBay (300.28 МГц) фирмы Bruker, Bruker AvanceTM 400 и 600. Рабочие частоты: 300.28, 400.13 и 600.22 МГц (^1H), 75.51, 100.61 и 150.925 МГц (^{13}C) и 121.495, 161.970 и 242.974 МГц (^{31}P). Химические сдвиги ^1H и ^{13}C определены относительно остаточного сигнала хлороформа. В спектрах ЯМР ^{31}P в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ный раствор H_3PO_4 в D_2O . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C проводили с применением двумерных гомо- ($^1\text{H}-^1\text{H}$) и гетеро- ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$) корреляционных методик из стан-

дартной библиотеки программ Bruker, использующих импульсные полевые градиенты gs-COSY, gs-HSQC и gs-HMBC.

Растворители осушали известными методами [13]. Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки Aldrich, 130–270 меш, 60 Å. Температуры плавления измеряли укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

Синтез вторичных *N*-алкил-*N*-[2-(дифенилфосфинил)этил]аминов будет описан позднее.

***N*-Метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамид (1).** а. К смеси 1.83 г (7.0 ммоль) дифенилфосфорилуксусной кислоты **4** [6] и 5 мл безводного хлороформа при комнатной температуре добавили при перемешивании 0.39 г (0.25 мл, 2.8 ммоль) PCl_3 . Гетерогенную смесь перемешивали 3 ч до полного растворения осадка. К полученному раствору при $-5-0^\circ\text{C}$ прибавляли по каплям при перемешивании смесь 1.65 г (6.4 ммоль) *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амин и 1.79 г (2.5 мл, 1.8 ммоль) триэтиламина в 5 мл безводного хлороформа. Реакционную смесь оставляли нагревать-

ся до комнатной температуры, затем перемешивали 3 ч при 40–45°C и оставляли на ночь. Смесь разбавляли 20 мл воды, водный слой отделяли, органический слой промывали водой (2 × 15 мл), насыщенным раствором K₂CO₃ (2 × 15 мл), сушили Na₂SO₄ и упаривали в вакууме. Остаток 3.1 г (97%), состоящий, по данным ЯМР ³¹P{¹H}, из амида **1** (86%) и исходного амина (14%), очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO₂ в системе CHCl₃–MeOH, 40:0.4–40:4.0. Выход 2.32 г (72.4%), т. пл. 177–179°C. После двух перекристаллизаций из смеси этилацетат–метилэтилкетон выход амида **1** составил 1.37 г (43%), т. пл. 181.5–182°C. Спектральные данные приведены в табл. 1, 2. Найдено, %: С 69.18; Н 5.78; N 2.97; P 12.36. C₂₉H₂₉NO₃P₂. Вычислено, %: С 69.45; Н 5.83; N 2.79; P 12.35.

б. Получен по известной методике [7] из 1.00 г (3.9 ммоль) *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амина, 0.17 г (0.11 мл, 1.3 ммоль) PCl₃, 0.39 г (0.54 мл, 3.9 ммоль) Et₃N, 1.00 г (3.9 ммоль) дифенилфосфорилуксусной кислоты **4** [6] и 5 мл безводного толуола. Выход 1.60 г (84%), т. пл. 172–174°C. После перекристаллизации из этилацетата выход составил 0.71 г (38%), т. пл. 181–182°C.

***N*-Бутил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамид (**2**)** получен аналогично амиду **1** (а) из 1.37 г (5.3 ммоль) дифенилфосфорилуксусной кислоты **4**, 0.29 г (0.18 мл, 2.1 ммоль) PCl₃, 1.27 г (4.4 ммоль) *N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]бутан-1-амина, 1.29 г (1.78 мл, 13.0 ммоль) Et₃N и 12 мл безводного хлороформа. Остаток (2.3 г) после обработки реакционной смеси, состоящий, по данным ЯМР ³¹P{¹H}, из амида **2** (93.8%), исходного амина (4.8%) и 1,2-бис(дифенилфосфорил)этана (1.4%), очищен с помощью колоночной хроматографии на SiO₂ в системе CHCl₃–MeOH, 40:0.4–40:4.0, с последующей перекристаллизацией из этилацетата. Выход 1.15 г (48%), т. пл. 114–118°C. Спектральные данные приведены в табл. 1, 2. Найдено, %: С 70.50; Н 6.63; N 2.78; P 11.46. C₃₂H₃₅NO₃P₂. Вычислено, %: С 70.71; Н 6.49; N 2.58; P 11.40.

***N*-Октил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]дифенилфосфорилацетамид (**3**)** получен аналогично амиду **1** (а) из 1.17 г (4.5 ммоль) дифенилфосфорилуксусной кислоты **4**, 0.25 г (0.16 мл, 1.8 ммоль) PCl₃, 1.45 г (4.0 ммоль) *N*-октил-*N*-[2-(дифенил-

фосфорил)этил]амина, 1.15 г (1.58 мл, 11.3 ммоль) Et₃N и 12 мл безводного хлороформа. Полученный после обработки реакционной смеси остаток (2.4 г), состоящий, по данным ЯМР ³¹P{¹H}, из амида **3** (92.9%) и исходного амина (7.1%), очищали с использованием колоночной хроматографии на силикагеле в системе CHCl₃–MeOH, 40:0.4–40:4.0, с последующей перекристаллизацией из этилацетата. Выход 0.70 г (29%), т. пл. 118–119°C. Спектральные данные приведены в табл. 1, 2. Найдено, %: С, 72.14; Н, 7.34; N, 2.60; P 10.28. C₃₆H₄₃NO₃P₂. Вычислено, %: С, 72.10; Н, 7.23; N, 2.34; P 10.33.

Способ в [9]. Смесь 0.44 г (1.5 ммоль) эфира **5** и 0.50 г (1.4 ммоль) *N*-октил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амина нагревали 3 ч при перемешивании при 140–150°C, охладили и растворили в хлористом метиле (10 мл). Нерастворившийся осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали в вакууме. Остаток (0.80 г) очищали методом колоночной хроматографии на SiO₂ в системе CHCl₃–MeOH, 40:0.4–40:4.0. Выход 0.36 г (43%), т. пл. 116–118°C. Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (121.56 МГц), δ_р, м. д.: 27.7 (М), 28.2 (м) P¹, 29.2 (м), 30.4 (М) P².

Наряду с амидом **3** выделен ***N*-октиламид дифенилфосфорилуксусной кислоты**. Спектр ЯМР ¹H (300.28 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.87 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0), 1.12–1.27 м [10H, (CH₂)₅Me], 1.38 т (2H, CH₂⁶, ³J_{HH} = 7.0), 3.18 д.т (2H, CH₂⁷, ³J_{HH} = 6.6, ³J_{H(N),H} = 6.4), 3.29 д (2H, PCH₂, ²J_{HP} = 12.3), 7.33 уш. с (2H, NH), 7.42–7.62 м (6H, CH^m + CHⁿ), 7.73 д. д. д (4H, CH^o, ³J_{HH} = 1.5, ⁴J_{HH} = 8.4, ³J_{HP} = 12.0). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (121.56 МГц): δ_р 29.6 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 372 (11) [*M* + H]⁺, 394 (100) [*M* + Na]⁺, 410 (13) [*M* + K]⁺.

Этил(дифенилфосфорил)ацетат (5**)**. Смесь 12.1 г (61 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [5] и 5.1 г (32 ммоль) гексаметилдисилазана в 25 мл безводного толуола нагревали 1 ч при перемешивании в токе аргона при 100°C. К полученной смеси при той же температуре прибавляли по каплям 7.7 г (64 ммоль) этилхлорацетата. Смесь кипятили 1 ч, отгоняя выделяющийся триметилхлорсилан и толуол (т. паров 80–110°C). Кубовый остаток растворяли в 30 мл хлороформа, раствор промывали водой (2 × 20 мл), насыщенным раствором NaHCO₃ (2 × 20 мл), сушили Na₂SO₄ и упаривали в вакууме. Остаток 16.0 г (93%), т. пл. 71–73°C. После перекристаллизации из этилацетата выход составил

13.9 г (81%), т. пл. 75–76°C (т. пл. 75.5–76.5°C [14, 15]). Спектр ЯМР ^1H (300.28 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.05 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 3.42 д (2H, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 14.9$), 4.02 д. т (2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 7.30–7.65 м (6H, $\text{CH}^m + \text{CH}^n$), 7.65–7.90 м (4H, CH^o). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.56 МГц): δ_{P} 27.6 м. д.

Дифенилфосфиновая кислота. т. пл. 194–195°C (т. пл. 194–195°C [16]). Спектр ЯМР ^1H (300.28 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 7.30–7.41 м (4H, CH^m), 7.47 д. д (2H, CH^n , $^3J_{\text{H}^4\text{H}^3} = ^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 7.2$), 7.74 д. д (4H, CH^o , $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 12.0$, $^3J_{\text{HP}} = 7.7$), 11.06 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (75.50 МГц), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 128.20 д (C^m , $^3J_{\text{CP}} = 12.7$), 131.14 д (C^o , $^2J_{\text{CP}} = 8.8$), 131.70 д (C^n , $^3J_{\text{CP}} = 2.4$), 135.32 д (C^u , $^1J_{\text{CP}} = 135.2$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.56 МГц), δ_{P} , м. д.: 20.2 (CD_3OD), 23.5 ($\text{DMCO-}d_6$), 27.6 (EtOH), 33.0 (CDCl_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 217 (100) [$M - \text{H}$] $^+$, 218 (13) [M], 219 (1) [$M + \text{H}$] $^+$.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Курчатковского института и Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
2. Мاستрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. ж. 2005. Т. 49. № 2. С. 86.
3. 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/RC2014v083n02ABEH004384
4. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л., Лысенко К.А., Голованов Д.Г., Мاستрюкова Т.А., Прибылова Г.А., Тананаев И.Г., Мясоедова Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 8. С. 1387; *Artyushin O.I., Sharova E.V., Odinets I.L., Lysenko K.A., Golovanov D.G., Mastryukova T.A., Pribylova G.V., Tananaev I.G., Myasoedova G.V.* // Russ. Chem. Bull. 2006. Vol. 55. N 8. P. 1440. doi 10.1007/s11172-006-0437-2
5. 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
6. Евреинов В.И., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Харитонов А.В., Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 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.
7. 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.
8. Бондаренко Н.А. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1058; *Bondarenko N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1016.
9. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1109; *Turanov A.N., Karandashev V. K., Kharitonov A.V., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Tsvetkov E.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.
10. *Rahman M.S., Steed J.W., Hii R.R.* // Synthesis. 2000. N 9. P. 1320. doi 10.1055/s-2000-6422.
11. *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
12. Яркевич А.Н., Петрова Л.Н., Бачурин С.О. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 10. С. 1633; *Yarkevich A.N., Petrova L.N., Bachurin S.O.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N. 10. P. 1659. doi 10.1134/S1070363212100052
13. 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.
14. Петров Э.С., Цветков Е.Н., Терехова М.И., Малеванная Р.А., Шатенштейн А.И., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 3. С. 534; *Petrov E.S., Tsvetkov E.N., Terekhova M.I., Malevan-naya R.A., Shatenshtein A.I., Kabachnik M.I.* // Russ. Chem. Bull. Vol. 25. N 3. P. 517. doi 10.1007/BF01106644
15. Бондаренко Н.А., Рудомино М.В., Цветков Е.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1196; *Bondarenko N.A., Rudomino M.V., Tsvetkov E.N.* // Russ. Chem. Bull. 1990. Vol. 39. N 5. P. 1076. doi 10.1007/BF00961729
16. *Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I.* // Synthesis. 1986. N 3. P. 198.

New Tridentate Carbamoylmethylphosphinoxides: Synthesis and NMR Spectroscopy Data

N. A. Bondarenko^{a,b,*}, S. K. Belus^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 Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123098 Russia*

^c *A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*
**e-mail: bond039@mail.ru*

Received August 25, 2020; revised August 25, 2020; accepted September 8, 2020

Tridentate ligands $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CON}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (R = Me, Bu, Oct) with phosphoryl group in the amide part of the molecule were synthesized by amidation of diphenylphosphorylacetic acid. According to the NMR ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra of solutions of compounds obtained in CDCl_3 , their molecules exist in two conformers (M and m) in the ratio of approximately 2.5:1 (R = Me), 2.6:1 (R = Bu), 3.0:1 (R = Oct). The temperature factor (heating or cooling) does not affect their ratio.

Keywords: carbamoylmethylphosphine oxides, amidation, diphenylphosphorylacetic acid, tridentate *N*-alkyl-*N*-[2-(diphenylphosphoryl)ethyl]diphenylphosphorylacetamides, NMR spectroscopy