

КАРБОКСИЛАТНЫЕ ФОСФАБЕТАИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА: СИНТЕЗ И ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2021 г. С. Р. Романов*, Ю. В. Бахтиярова, М. В. Морозов, Ф. Х. Каратаева, В. В. Клочков,
И. В. Галкина, В. И. Галкин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

**e-mail: Semyonromanov@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 16 мая 2021 г.

После доработки 8 июня 2021 г.

Принято к печати 10 июня 2021 г.

В результате реакций нуклеофильного присоединения третичных фосфинов к непредельным карбоновым кислотам получены моно- и дикарбоксилатные фосфабетаины, содержащие оптически активный атомом углерода. Данные одно- и двумерной спектроскопии ЯМР показали для всех соединений наличие диастереотопных геминальных протонов CH_2 -группы рядом с хиральным центром. Значение констант вицинальных атомов водорода, согласно данным РСА, соответствует величинам двугранных углов.

Ключевые слова: карбоксилатный фосфабетаин, третичный фосфин, непредельная карбоновая кислота, фосфониевая соль, диастереотропные протоны

DOI: 10.31857/S0044460X21070118

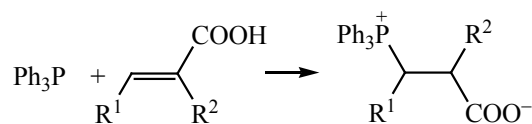
Бетаиновые структуры привлекают внимание исследователей ввиду широкого спектра практически полезных свойств. Они активно используются в медицине в качестве лекарственных препаратов [1, 2]. В последнее время цвиттер-ионные структуры стали применяться в качестве гемодиализных мембран [3–5]. Карбоксилатные бетаины фосфора, в свою очередь, будучи аналогами природных аминокислот, являются удобными лигандами в синтезе металлокомплексов [6, 7], применяются в качестве катализаторов [8–10] и дифторметилирующих агентов [11]. Известны работы по изучению противораковой [12, 13] и противомикробной [14] активности соединений, содержащих трифенилфосфониевые фрагменты. В связи с этим представляется крайне актуальным изучение строения подобных структур. В данной работе конфигурация заместителей будет определяться с помощью зависимости констант вицинального взаимодей-

ствия, полученных на основе данных спектроскопии ЯМР, от величины двугранного угла, данные о котором получены с помощью рентгеноструктурного анализа.

В последние годы нашей группой были проведены систематические исследования по синтезу, а также изучению строения, химических свойств моно- и дикарбоксилатных фосфабетаинов [15–17]. Одна из методик позволяет осуществить синтез карбоксилатных бетаинов по реакции нуклеофильного присоединения третичного фосфина к непредельной карбоновой кислоте. По данной методике нами были проведены реакции трифенилфосфина с метакриловой, кротоновой и коричневой кислотами, в результате которых были синтезированы фосфабетаины **1a–в** (схема 1).

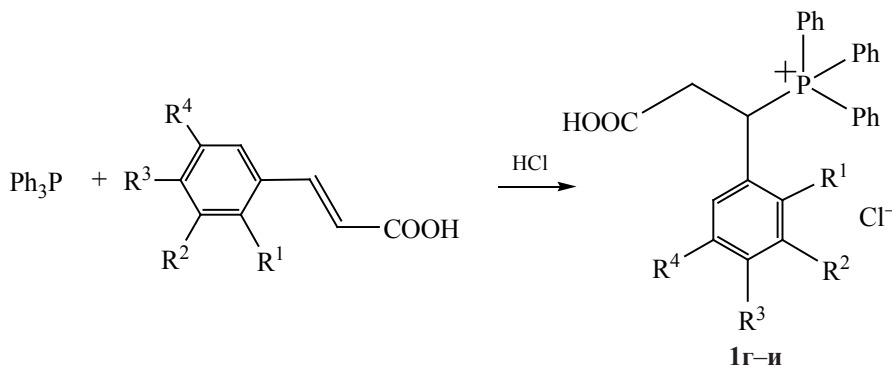
Интересно, что реакции трифенилфосфина с замещенными коричневыми кислотами не сопровождаются образованием соответствующего фосфа-

Схема 1.

**1а-в**

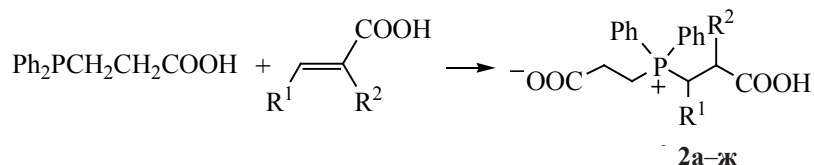
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**1а**); $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ (**1б**); $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$ (**1в**).

Схема 2.

**1г-и**

$\text{R}^1 = \text{Cl}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ (**1г**); $\text{R}^1 = \text{COOH}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ (**1д**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{OCH}_3$ (**1е**); $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{NO}_2$ (**1ж**); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{OCH}_3$ (**1з**); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{R}^3 = \text{OH}$ (**1и**).

Схема 3.

**2а-ж**

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**2а**); $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ (**2б**); $\text{R}^1 = 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{R}^2 = \text{H}$ (**2в**); $\text{R}^1 = 2\text{-тиенил}, \text{R}^2 = \text{H}$ (**2г**); $\text{R}^1 = 3,4,5\text{-(CH}_3\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{R}^2 = \text{H}$ (**2д**); $\text{R}^1 = \text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4, \text{R}^2 = \text{H}$ (**2е**); $\text{R}^1 = 3,5\text{-[C(CH}_3\text{)}_3\text{]}_2\text{-4-OHPh}, \text{R}^2 = \text{H}$ (**2ж**).

бетаина, в качестве продукта реакции образуется фосфиноксид. В связи с этим, нами был предложен метод синтеза данных структур через образование фосфониевых солей **1г-и** на первой стадии (схема 2) [18].

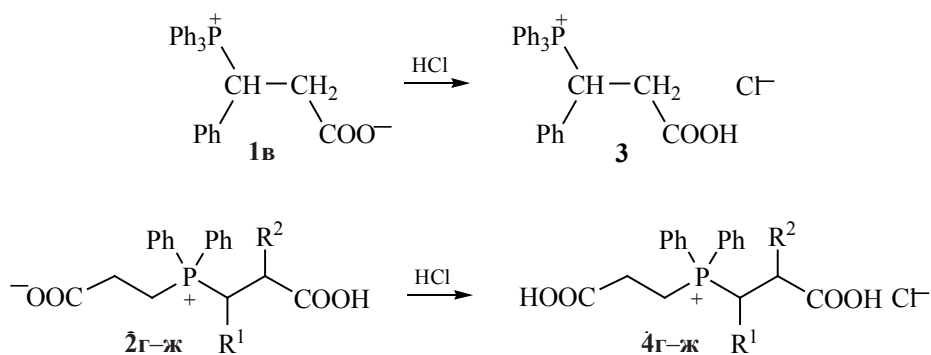
Дикарбоксилатные фосфабетаины **2а-ж** можно получить на основе 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты, которая используется как третичный фосфин, имея в своей структуре помимо третичного атома фосфора еще и карбоксильную группу, выступающую как дополнительный донор протонов (схема 3) [13].

Стоит отметить, что соединения **1в** и **2г-е** нерастворимы в большинстве органических рас-

творителей, в том числе и в воде. С целью установления структуры синтезированных ранее соединений были зарегистрированы спектры ЯМР для соответствующих фосфониевых солей **3** и **4г-ж** (схема 4). Помимо спектроскопии ЯМР, структура соединений **3** и **4е** была доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2).

Строение всех синтезированных соединений было подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Характеристики спектров монокарбоксилатных фосфабетаинов и фосфониевых солей представлены в табл. 1. Соединения **1а, б** и **3** содержат асимметричный атом углерода $\text{C}^*\text{H}_\text{C}$ в α - (**1б, 3**) и β -положениях (**1а**) относительно атома

Схема 4.



$R^1 = 2$ -тиенил, $R^2 = \text{H}$ (**2г**); $R^1 = 3,4,5$ - $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2$, $R^2 = \text{H}$ (**2д**); $R^1 = \text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (**2е**); $R^1 = 3,5$ - $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{-4-OHPh}$, $R^2 = \text{H}$ (**2ж**).

фосфора (схема 5), что приводит к неэквивалентности протонов соседней метиленовой группы (H_A и H_B), которые вместе с протоном H_C образуют трехспиновую систему. Из-за достаточно большой разницы в значениях химических сдвигов протонов H_A , H_B с протоном H_C эта система может быть классифицирована как АВХ. Так, для соединения **1а** величины $\Delta\delta_{\text{AC}}$ и $\Delta\delta_{\text{BC}}$ равны 0.55 и 0.93 м. д. соответственно (табл. 1). Для соединений **1б** и **3** эта разница существенно выше.

Каждый из протонов H_A и H_B проявляется в спектре дублетом дублетов за счет спин-спинового

взаимодействия друг с другом ($^2J_{\text{AB}}$) и с протоном H_C ($^3J_{\text{AC}}$ и $^3J_{\text{BC}}$). В соединениях **1а** и **1б** сигнал протона H_C , испытывающего, кроме того, спин-спиновое взаимодействие с протонами группы CH_3 , представляет собой дублет дублетов кватрето. Отнесение сигналов к протонам H_A и H_B сделано на основе анализа величин вицинальных констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{AC}}$ и $^3J_{\text{BC}}$ в соответствии с графиком Карплуса $^3J_{\text{HH}} = f(\theta)$ [19]. Так, константам $^3J_{\text{AC}}$ 3.7–4.5 Гц (табл. 1) соответствует двугранный угол $\theta \sim 60^\circ$ между связями $\text{C}^*-\text{H}_\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}_\text{A}$, т. е. протоны H_A и H_C имеют взаимную

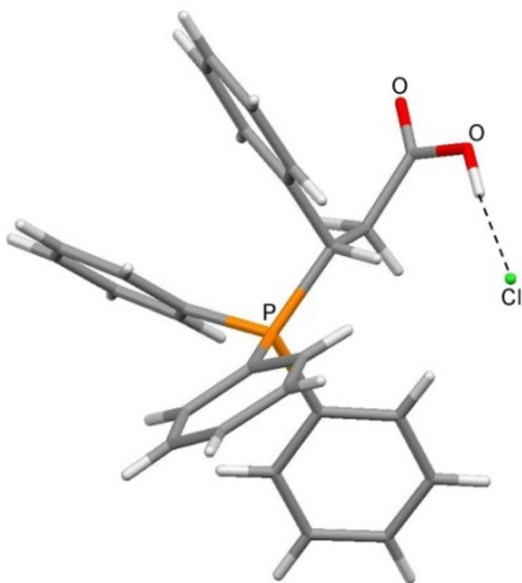


Рис. 1. Общий вид молекулы (2-карбоксии-1-фенилэтил)-трифенилфосфонийхлорида **3**.

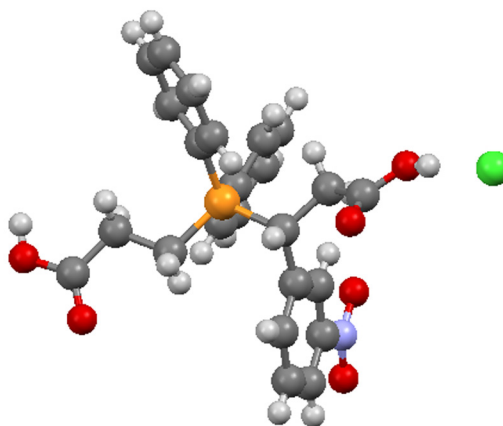
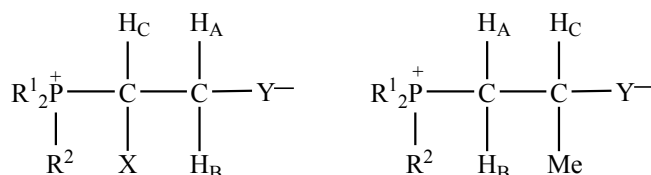


Рис. 2. Общий вид молекулы [2-карбоксии-1-(3-нитрофенил)этил](2-карбоксииэтил)дифенилфосфонийхлорида **4е**.

Схема 5.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$; $\text{X} = \text{Me}$, Ar ; $\text{Y} = \text{COOH}/\text{COO}$.

gosh-ориентацию. Винальным константам $^3J_{\text{BC}}$ 9.3–10.9 Гц соответствует угол $\theta \sim 180^\circ$, и протоны H_B и H_C имеют взаимную *транс*-ориентацию. Это подтверждается данными РСА для соединения **3** (рис. 1).

Отметим, что положение сигналов протонов в спектрах зависит от α - или β -положения асимметричного центра относительно атома фосфора. Наиболее чувствителен здесь сигнал протона H_C . Так, в соединении **1a** (β -положение C^*H_C) $\delta(\text{H}_C)$

Таблица 1. Данные спектроскопии ЯМР ^1H (δ , м. д.) для соединений **1a**, **б**, **г-и** и **3** (в растворах D_2O)

| № | R | H_A | H_B | H_C | Ph_3 (Ph_2) | CH_CR | Константы спин-спинового взаимодействия, Гц | | | |
|-----------------------|--|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|--|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | | | | $^2J_{\text{AB}}$ | $^3J_{\text{AC}}$ | $^3J_{\text{BC}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ |
| 1a^a | CH_3 | 3.18 д. д (1H) | 3.56 д. д (1H) | 2.63 д. д. к (1H) | 7.64 м (15H) | 1.1 д (3H) | 14.5 | 3.8 | 9.3 | 5.7 |
| 1б^b | CH_3 | 2.01 д. д. д (1H) | 2.74 д. д. д (1H) | 4.07 д. д. д q (1H) | 7.65 м (10H) | 1.24 д. д (3H) | 15.4 | 4.5 | 10.9 | 6.9 |
| 3^a | Ph | 3.24 д. д (1H) | 3.43 д. д (1H) | 5.23 д. д (1H) | 6.97–7.85 м (15H) | 6.97–7.37 м (5H) | 15.6 | 4.7 | 10.9 | – |
| 1г | 2-ClPh | 3.2 д. д (1H) | 3.3 д. д (1H) | 5.48 д. д (1H) | 7.34–7.63 м (15H) | 6.81 д (1H), 7.02– 7.15 м (1H), 7.26 д (2H) | 13.9 | 3.9 | 10.0 | – |
| 1д | 2-COONPh | 2.81 д. д (1H) | 3.10 д. д (1H) | 5.90 д. д (1H) | 7.40–7.59 м (15H) | 7.60 т (1H), 7.71 т (1H), 7.76 т (1H), 7.80 т (1H) | 16.8 | 4.2 | 12.6 | – |
| 1е | 4-OCH ₃ Ph | 3.08 д. д (1H) | 3.27 д. д (1H) | 5.10 д. д (1H) | 7.40–7.64 м (15H) | 6.75 д (2H), 6.82 д (2H) | 15.6 | 4.7 | 10.9 | – |
| 1ж | 3-NO ₂ Ph | 3.19 д. д (1H) | 3.35 д. д (1H) | 5.37 д. д (1H) | 7.52–7.74 м (15H) | 7.35 т (1H), 7.37 д (1H), 7.61 с (1H), 8.09 д (1H) | 15.3 | 4.9 | 10.4 | – |
| 1з | 3,4,5-(OCH ₃) ₃ Ph | 3.40 д. д (1H) | 4.33 д. д (1H) | 5.5 д. д (1H) | 7.44–7.98 м (15H) | 6.8s (2H) | 14.5 | 4.2 | 10.3 | – |
| 1и | 3,5-[C(CH ₃) ₃] ₂ -4-ONPh | 3.52 д. д (1H) | 4.07 д. д (1H) | 5.38 д. д (1H) | 7.23–7.72 м (15H) | 7.85s (2H) | –26.7 | 16.8 | 9.9 | – |

^a Спектр снят в условиях двойного резонанса $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$. $^6^3J_{\text{PH}^A}$ 13.3 Гц, $^3J_{\text{PH}^B}$ 13.2 Гц, $^2J_{\text{PH}^C}$ 11.7 Гц, $^3J_{\text{P}^{\text{CMe}}}$ 18.7 Гц.

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР ^1H (δ , м. д.) для соединений **2а–в** и **4г–ж** (в растворах D_2O)^a

| № | R | H_A | H_B | H_C | 1- CH_2 | 2- CH_2 | Ph_2 | $\text{CH}_2\text{C}=\text{R}$ | Константы спин-спинового взаимодействия, Гц | | | |
|-----------|--|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------|-------------------------|---|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | | | | | | $^2J_{\text{AB}}$ | $^3J_{\text{AC}}$ | $^3J_{\text{BC}}$ | $^3J_{\text{HH}}$ |
| 2а | CH_3 | 3.0 д. д (1H) | 3.32 д. д (1H) | 2.61 д. д к (1H) | 3.2 д. д (2H) | 2.5 м (2H) | 7.74 м (10H) | 1.24 д (3H) | 15.6 | 3.2 | 9.8 | 7.0 |
| 2б | CH_3 | 2.66 д. д (1H) | 1.96 д. д (1H) | 3.64 д. д к (1H) | 3.06 т (2H) | 2.35 т (2H) | 7.74 м (10H) | 1.16 д. д (3H) | 15.4 | 4.5 | 10.6 | 6.5 |
| 2в | 2-ClPh | 3.01 д. д (1H) | 2.75 д. д (1H) | 4.91 д. д (1H) | 2.62 м (2H) | 2.29 д. д (2H) | 6.65 м (10H) | 7.05 м (4H) | 15.6 | 2.6 | 9.9 | – |
| 4г | 2-Тиенил | 3.1 д. д (1H) | 2.68 д. д (1H) | 5.3 д. д (1H) | 2.8 т (2H) | 2.32 т (2H) | 7.56 м (10H) | 6.45 с (1H), 6.78 с (1H), 7.2 с (1H) | 16.2 | 2.5 | 11.5 | – |
| 4д | 3,4,5-(OCH_3) ₃ Ph | 3.28 д. д (1H) | 2.94 д. д (1H) | 5.08 д. д (1H) | 3.05 т (2H) | 2.53 т (2H) | 7.79 м (10H) | 3.56 с (6H), 3.7 с (3H), 6.26 с (2H) | 16.5 | 2.6 | 11.5 | – |
| 4е | 3- NO_2 Ph | 3.36 д. д (1H) | 2.92 д. д (1H) | 5.33 д. д (1H) | 5.33 д. д (1H) | 2.52 м (2H) | 7.5–8.2 м (14H) | | 16.7 | 2.7 | 11.0 | – |
| 4ж | 3,5-[$\text{C}(\text{CH}_3)_2$] ₂ -4-ОНPh | 3.13 д. д (1H) | 3.01 д. д (1H) | 5.18 д. д (1H) | 2.39 д. д (2H) | 2.54 м (2H) | 6.25– 8.1 м (12H) | 1.25 с (<i>t</i> -Bu), 5.54 с (OH) | 16.2 | 4.2 | 11.6 | – |

^a Спектры сняты в условиях двойного резонанса $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$.

2.63 м. д., а в случае α -положении сигнал H_C благодаря влиянию индуктивного эффекта ароматического кольца сдвигается в слабое поле [**1б**, $\delta(\text{H}_\text{C})$ 4.07 м. д.]. Этот эффект усиливается при замене метильной группы на фенильную [**3**, **1г–и**, $\delta(\text{H}_\text{C})$ 5.10–5.90 м. д., табл. 1]. Спектры ЯМР ^{13}C соединений **1а** и **1б** полностью подтверждают их строение. Каждый из них содержит по 3 дублета (за счет спин-спинового взаимодействия с ядром фосфора) в алкильной области и 4 дублета в резонансной области эквивалентных ароматических колец. Сигналы *орто*- и *мета*- атомов углерода удвоены по интенсивности.

Дикарбоксилатные фосфатаины **2а–в**, **4д–ж** содержат второй заместитель у атома фосфора –

$\text{C}^1\text{H}_2\text{C}^2\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ – (**2а–в**) [или $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ в случае соединений **4д–ж**]. Здесь протоны двух метиленовых групп, имеющих различное химическое окружение и достаточно большую разницу химических сдвигов (табл. 2), образуют четырехспиновую систему типа $\text{AA}'\text{XX}'$. Для соединений **2а–в** величина $\Delta\delta(\text{CH}_2)$ составляет 0.7, 0.71, 0.46 м. д. соответственно. Более точная классификация спиновых систем проведена с учетом влияния (или его отсутствия) соседней с протонами C^2H_2 магнитно анизотропной группы $\text{C}=\text{O}$. Так, спектр фрагмента $\text{C}^1\text{H}_2\text{C}^2\text{H}_2$ в соединении **2а** соответствует системе $\text{A}_2\text{XX}'$, т. е. протоны C^2H_2 проявляют неэквивалентность и регистрируются в спектре мультиплетом при 2.5 м. д., а протоны

C^1H_2 – дублетом дублетов (табл. 2). Аналогичные протоны в соединениях **2б**, **4г** и **4д** регистрируются двумя триплетами (система A_2X_2).

Анализ данных табл. 2 показывает, что замена заместителя у атома C^* в соединениях **2в–ж** приводит к слабополюному сдвигу сигнала протона H_C , что, вероятнее всего, связано с его попаданием в дезэкранирующую область фенильного кольца и, наоборот, попадание протонов группы C^1H_2 в экранирующую область фенильного кольца приводит к сильнополюному сдвигу ее сигналов в спектрах этих соединений.

Идентификация сигналов протонов H_A , H_B и H_C , а также метиленовых протонов $C^1H_2C^2H_2$ была проведена с помощью двумерных экспериментов 2D NOESY. В спектрах имеются кросс-пики между сигналами трех протонов, протона H_C и группы CH_3 , а также между сигналами протонов двух метиленовых групп. Данные спектров ЯМР ^{13}C представлены в экспериментальной части.

Таким образом, с помощью одно- и двумерной спектроскопии ЯМР охарактеризованы карбоксилатные фосфабетаины и фосфониевые соли, содержащие хиральный атом углерода. Данные констант вицинальных атомов водорода согласуются с величинами двугранных углов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре PerkinElmer Spectrum Two. Спектры ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker Avance III 400 Nanobay. Химические сдвиги определяли относительно внешних стандартов в D_2O и $CDCl_3$.

2-Метил-3-(трифенилфосфоний)пропаноат (1а). К раствору 2.4 г (0.0092 моль) трифенилфосфина в 7 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор 0.81 г (0.0094 моль) метакриловой кислоты в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали две недели при комнатной температуре, затем растворитель отгоняли в вакууме. К реакционной смеси приливали абсолютный диэтиловый эфир, осадок отфильтровывали на воронке Шотта, промывали эфиром и сушили в вакууме. Выход 1.76 г (57.11%), бесцветные кристаллы, т. пл. 175–182°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605 с (COO^-). Спектр ЯМР 1H (D_2O), δ , м. д.: 7.64 м (15H, Ph_3P), 3.56 д. д (1H, CH_B , J 14.5, 9.3 Гц), 3.18 д. д (1H, CH_2 , H_A ,

J 14.5, 3.8 Гц), 2.63 д. д. к (1H, CH , H_C , J 9.3, 3.8 Гц), 1.15 д (3H, CH_3 , J 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C , м. д.: 180.26 (COO^-), 134.89 д (Ph, $^4J_{CP}$ 1.9 Гц), 133.39 д (Ph, $^3J_{CP}$ 9.9 Гц), 129.90 д (Ph, $^2J_{CP}$ 12.6 Гц), 117.97 д (Ph, $^1J_{CP}$ 86.6 Гц), 36.77 (CH), 25.56 д (PCN_2 , $^1J_{CP}$ 52.3 Гц), 20.27 д (CH_3 , $^3J_{CP}$ 13.1 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_P 22.06 м. д. Найдено, %: C 75.36; H 5.96; P 8.90. $C_{22}H_{21}O_2P$. Вычислено, %: C 75.86; H 6.03; P 8.91.

3-(Трифенилфосфоний)бутаноат (1б). К раствору 1.066 г (0.0041 моль) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании прибавляли раствор 0.381 (0.0044 моль) г кротовой кислоты в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 месяца. Растворитель отгоняли в вакууме. К реакционной смеси приливали абсолютный диэтиловый эфир, осадок отфильтровывали на воронке Шотта, промывали эфиром и сушили в вакууме. Выход 1.076 г (56.5%), бесцветные кристаллы, т. пл. 131–133°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1634 с (COO^-). Спектр ЯМР 1H (D_2O), δ , м. д.: 7.83–7.50 м (15H, Ph_3P), 4.07 д. д. к (1H, CH , H_C , J 10.9, 4.5 Гц), 2.74 д. д (1H, CH_2 , H_B , J 15.4, 10.9 Гц), 2.01 д. д. д (1H CH_2 , H_A , J 15.4, 4.5 Гц), 1.24 д. д (3H, CH_3 , J 18.7, 6.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C , м. д.: 176.06 д (COO^- , $^3J_{CP}$ 16.70 Гц), 134.96 д (Ph, $^4J_{CP}$ 2.4 Гц), 133.51 д (Ph, $^3J_{CP}$ 9.0 Гц), 130.19 д (Ph, $^2J_{CP}$ 12.3 Гц), 116.87 д (Ph, $^1J_{CP}$ 84.4 Гц), 37.28 (CH), 23.86 д (CH_2 , $^1J_{CP}$ 50.2 Гц), 13.55 (CH_3). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_P 29.00 м. д. Найдено, %: C 75.36; H 5.96; P 8.90. $C_{22}H_{21}O_2P$. Вычислено, %: C 75.86; H 6.03; P 8.91.

(2-Карбокси-1-фенилэтил)трифенилфосфонийхлорид (3). К раствору 0.5 г (0.0019 моль) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор 0.28 г (0.0019 моль) коричной кислоты в 5 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживали в течение одного месяца при комнатной температуре. С целью более эффективного выделения фосфабетаина в реакционную смесь добавляли небольшой избыток раствора соляной кислоты. После удаления осадка непрореагировавшего трифенилфосфина из фильтрата высаживали белый кристаллический продукт с т. пл. 227–229°C. Выход 0.615 г (78.85%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 с ($COOH$). Спектр ЯМР 1H (D_2O), δ , м. д.: 6.97–7.85 м (15H, Ph_3P), 6.97–9.37 м (5H, Ar), 5.23

д. д (1H, CH, H_C, *J* 10.9, 4.7 Гц), 3.43 д. д (1H, CH₂, H_B, *J* 15.6, 10.9 Гц), 3.24 д. д (1H, CH₂, H_A, *J* 15.6, 4.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 35.51 с (CH₂), 38.72 д (PCH₂, ¹J_{PC} 48.9 Гц), 116.26 д (Ph, ¹J_{PC} 84.5 Гц), 130.01 д (Ph, ²J_{PC} 12.4 Гц), 134.49 д (Ph, ³J_{PC} 9.4 Гц), 135.33 д (Ph, ⁴J_{PC} 2.5 Гц), 173.1 д (COOH, ³J_{PC} 20.0 Гц), 130.69 д (Ar, *J* 5.4 Гц), 130.31 д (Ar, *J* 5.5 Гц), 129.54 д (Ar, *J* 2.7 Гц), 129.18 д (Ar, *J* 1.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (D₂O): δ_P 24.2 м. д. Найдено, %: С 71.36; Н 5.21; Р 6.90; Cl 8.15. C₂₇H₂₄O₂PCl. Вычислено, %: С 72.56; Н 5.38; Р 6.94; Cl 7.95.

Общая методика синтеза соединений 1г–и. Навески третичных фосфинов (0.38 ммоль) и замещенных коричных кислот (0.38 ммоль) растворяли в хлороформе и добавляли 1 каплю концентрированного раствора соляной кислоты. Реакции проводили при 80°C на водяной бане в течение 10 ч. По завершении реакции растворитель отгоняли на воронке Шотта. Осадок промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме.

[2-Карбокси-1-(2-хлорфенил)этил]трифенилфосфония хлорид (1г). Выход 79%, бесцветные кристаллы, т. пл. 120–121°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1719 с (COOH). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 3.2 д. д (1H, CHCH₂, H_A, *J* 13.9, 10.0), 3.30 д. д (1H, CHCH₂, H_B, *J* 13.9, 10.0 Гц), 5.48 д. д (1H, CH, H_C, *J* 10.0, 3.9 Гц), 7.40–7.59 м (15H, Ph₃P), 6.81 д [1H, C(Cl)CHCH, *J* 7.8 Гц], 7.15–7.02 м [1H, C(PPh₃)CHCH], 7.26 д [2H, C(Cl)CHCHCH, *J* 4.0 Гц], 7.63–7.34 м (15H, PhP). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 35.63 (PCHCH₂), 39.61 д (PCHCH₂, ¹J_{PC} 48.6 Гц), 116.34 д (C^{ipso}, ¹J_{PC} 85.4 Гц), 123.19 д (C^p, ⁵J_{PC} 5.6 Гц), 129.77 д (C^m, ⁴J_{PC} 12.6 Гц), 130.87 д (C^o, ³J_{PC} 10.3 Гц), 133.25 д (C^o, ²J_{PC} 10.8 Гц), 134.67 д (C^m, ³J_{PC} 9.3 Гц), 135.47 д (C^p, ⁴J_{PC} 4.5 Гц), 149.45 д (C^{ipso}, ²J_{PC} 11.6 Гц), 172.54 д [C(O)OH, ³J_{PC} 20.3 Гц]. Спектр ЯМР ³¹P (D₂O): δ_P 24.12 м. д. Найдено, %: С 68.12; Н 4.59; Cl 17.98; Р 6.21. C₂₇H₂₂Cl₂O₂P. Вычислено, %: С 67.51; Н 4.62; Cl 17.76; Р 6.45.

[2-Карбокси-1-(2-карбоксифенил)этил]трифенилфосфония хлорид (1д). Выход 79%, бесцветные кристаллы, т. пл. 140–143°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1755 с (COOH). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 2.81 д. д (1H, CHCH₂, H_A, *J* 16.8, 4.2 Гц), 3.10 д. д (1H, CHCH₂, H_B, *J* 16.8, 12.6 Гц), 5.90 д. д (1H, CH, H_C, *J* 12.6, 4.2 Гц), 7.40–7.59 м (15H,

PhP), 7.60 т [1H, C(COOH)CHCH, *J* 8.1 Гц], 7.71 т [1H, C(PPh₃)CHCH, *J* 6.8 Гц], 7.76 т [1H, C(COOH)CHCH, *J* 6.3 Гц], 7.80 т [1H, C(PPh₃)CHCH, *J* 8.3 Гц]. Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 34.54 (PCHCH₂), 38.91 д (PCHCH₂, ¹J_{PC} 48.9 Гц), 116.87 д (C^{ipso}, ¹J_{PC} 84.3 Гц), 122.16 д (C^p, ⁵J_{PC} 5.9 Гц), 129.89 д (C^m, ⁴J_{PC} 12.5 Гц), 131.87 д (C^o, ³J_{PC} 10.5 Гц), 133.12 д (C^o, ²J_{PC} 10.8 Гц), 134.54 д (C^m, ³J_{PC} 9.4 Гц), 135.18 д (C^p, ⁴J_{PC} 4.3 Гц), 148.35 д (C^{ipso}, ²J_{PC} 11.3 Гц), 167.74 д (167.74 ⁴J_{PC} 19.4 Гц), 172.54 д [C(O)OH, ³J_{PC} 20.5 Гц]. Спектр ЯМР ³¹P (D₂O): δ_P 27.3 м. д. Найдено, %: С 68.97; Н 4.59; Cl 7.88; Р 6.21. C₂₈H₂₄ClO₄P. Вычислено, %: С 68.51; Н 4.92; Cl 7.22; Р 6.31.

[2-Карбокси-1-(4-метоксифенил)этил]трифенилфосфония хлорид (1е). Выход 81%, бесцветные кристаллы, т. пл. 198–201°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1728 с (COOH). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 3.08 д. д (1H, CHCH₂, H_A, *J* 15.6, 4.7 Гц), 3.27 д. д (1H, CHCH₂, H_B, *J* 15.6, 10.9 Гц), 3.69 с (3H, OCH₃), 5.10 д. д (1H, CH, H_C, *J* 10.9, 4.7 Гц), 6.75 д [2H, C(OCH₃)CHCH, *J* 7.1 Гц], 6.82 д [2H, C(OCH₃)CHCH, *J* 7.2 Гц], 7.40–7.64 м (15H, PhP). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 35.64 (PCHCH₂), 37.91 д (PCHCH₂, ¹J_{PC} 48.7 Гц), 55.22 (OCH₃), 116.09 д (C^{ipso}, ¹J_{PC} 84.1 Гц), 122.48 д (C^p, ⁵J_{PC} 5.4 Гц), 129.97 д (C^m, ⁴J_{PC} 12.3 Гц), 131.56 д (C^o, ³J_{PC} 5.4 Гц), 132.98 д (C^o, ²J_{PC} 10.6 Гц), 134.34 д (C^m, ³J_{PC} 9.2 Гц), 135.27 д (C^p, ⁴J_{PC} 2.3 Гц), 159.55 д (C^{ipso}, ²J_{PC} 11.3 Гц), 173.04 д [C(O)OH, ³J_{PC} 20.0 Гц]. Спектр ЯМР ³¹P (D₂O): δ_P 27.09 м. д. Найдено, %: С 70.97; Н 5.59; Cl 7.88; Р 6.21. C₂₈H₂₆ClO₃P. Вычислено, %: С 70.51; Н 5.49; Cl 7.43; Р 6.49.

[2-Карбокси-1-(2-нитрофенил)этил]трифенилфосфония хлорид (1ж). Выход 82.5%, бесцветные кристаллы, т. пл. 178–179°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1726 с (COOH). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 3.19 д. д (1H, CHCH₂, H_A, *J* 15.3, 14.9 Гц), 3.35 д. д (1H, CHCH₂, H_B, *J* 15.3, 10.4 Гц), 5.37 д. д (1H, CH, H_C, *J* 10.4, 4.9 Гц), 7.35 т [1H, C(NO₂)CHCH, *J* 8.8 Гц], 7.37 д [1H, C(NO₂)CHCH, *J* 8.7 Гц], 7.61 с [1H, C(CH)CHC(NO₂)], 7.52–7.74 м (15H, PhP), 8.09 д [1H, C(CH)CHCH, *J* 7.5 Гц]. Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 35.02 (PCHCH₂), 38.07 д (PCHCH₂, ¹J_{PC} 49.5 Гц), 115.41 д (C^{ipso}, ¹J_{PC} 84.9 Гц), 124.65 д (C^p, ⁵J_{PC} 57.8 Гц), 130.10 д (C^m, ⁴J_{PC} 12.6 Гц), 132.98 д (C^o, ³J_{PC} 5.2 Гц), 134.44 д (C^o, ²J_{PC} 9.5 Гц), 135.52 д (C^m, ³J_{PC} 2.4 Гц), 136.77

д (C^p , $^4J_{PC}$ 5.2 Гц), 147.78 д (C^{ipso} , $^2J_{PC}$ 68.5 Гц), 172.74 д [$C(O)OH$, $^3J_{PC}$ 19.5 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_P 25.62 м. д. Найдено, %: С 57.41; Н 5.12; Cl 9.86; N 3.01; P 7.75. $C_{19}H_{21}ClNO_4P$. Вычислено, %: С 57.95; Н 5.37; Cl 9.00; N 3.56; P 7.86.

[2-Карбокси-1-(3,4,5-триметоксифенил)этил]-трифенилфосфония хлорид (1з). Выход 64%, бесцветные кристаллы, т. пл. 129–130°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1706 с ($COOH$). Спектр ЯМР 1H (D_2O), δ , м. д.: 3.40 д. д (1H, CH_2CH_2 , N_A , J 14.5, 4.2 Гц), 3.82 с [$3H$, $C(OCH_3)COCH_3$], 3.92 д (6H, CH_2COCH_3 , J 2.9 Гц), 4.33 д. д (1H, CH_2CH_2 , N_B , J 14.5 10.3 Гц), 5.50 д. д (1H, CH_2CH_2 , N_C , J 10.3, 4.2 Гц), 6.8 с [$2H$, $P(Ph_3)CH_2CH_2$], 7.98–7.44 м (15H, PhP). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C , м. д.: 36.80 ($PCCH_2$), 40.33 д ($PCCH_2$, $^1J_{PC}$ 47.5 Гц), 56.10 д (OCH_3 , $^5J_{PC}$ 15.2 Гц), 60.95 д (OCH_3 , $^6J_{PC}$ 9.9 Гц), 116.49 д (C^{ipso} , $^1J_{PC}$ 62.8), 125.15 д (C^p , $^5J_{PC}$ 5.6 Гц), 130.52 д (C^m , $^4J_{PC}$ 12.3 Гц), 132.15 д (C^o , $^3J_{PC}$ 6.6 Гц), 134.55 д (C^o , $^2J_{PC}$ 9.2 Гц), 135.51 д (C^m , $^3J_{PC}$ 2.3 Гц), 138.50 д (C^p , $^4J_{PC}$ 3.6 Гц), 146.46 д (C^{ipso} , $^2J_{PC}$ 11.3 Гц), 170.38 д [$C(O)OH$, $^3J_{PC}$ 18.7 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_P 26.26 м. д. Найдено, %: С 67.15; Н 5.79; Cl 6.58; P 5.65. $C_{30}H_{30}ClO_5P$. Вычислено, %: С 67.10; Н 5.63; Cl 6.6; P 5.76.

[2-Карбокси-1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)этил]трифенилфосфония хлорид (1и). Выход 64%, бесцветные кристаллы, т. пл. 198–199°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1738 с ($COOH$). Спектр ЯМР 1H (D_2O), δ , м. д.: 1.35 д [$18H$, $2C(CH_3)_3$], J 99.5 Гц], 3.52 д. д (1H, CH_2CH_2 , N_A , J 26.7, 16.8 Гц), 4.07 д. д (1H, CH_2CH_2 , N_B , J 26.7, 9.9 Гц), 5.38 д. д (1H, CH_2CH_2 , N_C , J 16.8, 9.9 Гц), 7.72–7.23 м (15H, PhP), 7.85 с {1H, $C[C(CH_3)_3]CH$ }. Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C , м. д.: 29.87–30.23 м [$C(CH_3)_3$], 34.27 [$C(CH_3)_3$], 37.38 с ($PCCH_2$), 40.03 д ($PCCH_2$, $^1J_{PC}$ 46.9 Гц), 117.08 д (C^{ipso} , $^1J_{PC}$ 83.2 Гц), 127.66 д (C^p , $^5J_{PC}$ 5.8 Гц), 130.45 д (C^m , $^4J_{PC}$ 12.2 Гц), 132.15 д (C^o , $^3J_{PC}$ 9.9 Гц), 134.46 д (C^o , $^2J_{PC}$ 9.1 Гц), 135.36 д (C^m , $^3J_{PC}$ 2.5 Гц), 136.85 д (C^p , $^4J_{PC}$ 2.2 Гц), 147.50 д (C^{ipso} , $^2J_{PC}$ 11.2 Гц), 170.34 д [$C(O)OH$, $^3J_{PC}$ 17.9 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_P 26.08 м. д. Найдено, %: С 68.11; Н 7.79; Cl 7.58; P 6.65. $C_{27}H_{37}ClO_3P$. Вычислено, %: С 68.13; Н 7.83; Cl 7.45; P 6.51.

3-[(1-Карбоксипропан-2-ил)дифенилфосфонио]пропаноат (2а). К раствору 0.5 г (0.0019 моль) 3-(дифенилфосфино)пропионовой

кислоты в 5 мл ацетонитрила прибавляли раствор 0.17 г (0.0020 моль) метакриловой кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение недели при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме. Осадок промывали диэтиловым эфиром, сушили на воронке Шотта. Выход 0.45 г (67.16%), бесцветные кристаллы, т. пл. 78–79°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (COO^-), 1680 ($COOH$). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O) δ_C , м. д.: 17.48 д ($PCCH_2CH_2$, $^1J_{PC}$ 52.9 Гц), 19.66 д (J 13.6 Гц), 24.46 д ($PCCH_2$, $^1J_{PC}$ 51 Гц), 19.66 д (CH_3 , $^2J_{PC}$ 9.0 Гц), 27.25 д (CH_2COOH), $^2J_{PC}$ 3.0 Гц), 35.64 (CH_2COO^-), 172.80 д [$C(O)O$, $^3J_{PC}$ 3.75 Гц], 179.32 д ($COOH$, $^3J_{PC}$ 3.7 Гц), 175.70 д (COO^- , $^3J_{PC}$ 13.9 Гц), 116.96 ($^1J_{PC}$ 84.2 Гц), 129.93 д. д ($^2J_{PC}$ 12.4, 4.0 Гц), 133.05 д ($^3J_{PC}$ 9.7 Гц), 135.05. Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_P 25.77 м. д. Найдено, %: С 69.48; Н 5.19; P 7.76. $C_{19}H_{21}O_4P$. Вычислено, %: С 69.70; Н 5.13; P 7.89.

3-[(2-Карбоксипропил)дифенилфосфоний]пропаноат (2б). К раствору 0.5 г (0.0019 моль) 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты в 5 мл ацетонитрила прибавляли раствор 0.17 г (0.0016 моль) кротоновой кислоты в 3 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение недели, после чего отфильтровывали кристаллы, промывали их на воронке Шотта диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.496 г (74.03%), бесцветные кристаллы, т. пл. 174–176°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 с (COO^-), 1710 с ($COOH$). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C , м. д.: 12.5 д (CH_2CH_2 , $^2J_{PC}$ 2.0 Гц), 15.96 д ($PCCH_2$, $^1J_{PC}$ 52.0 Гц), 23.56 д ($PCCH_2CH_2$, $^1J_{PC}$ 72.0 Гц), 26.30 д ($PCCH_2CH_2$, $^2J_{PC}$ 3.0 Гц), 27.05 д ($PCCH_2$, $^2J_{PC}$ 3.0 Гц), 175.3 д [$C(O)O$, $^3J_{PC}$ 17.0 Гц], 176.42 д [$C(O)O$, $^3J_{PC}$ 15.0 Гц] 114.26 д ($^1J_{PC}$ 84.0 Гц), 129.75 д ($^2J_{PC}$ 12.0 Гц), 130.08 д ($^3J_{PC}$ 11.0 Гц), 132.93 д ($^4J_{PC}$ 3.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_P 35.0 м. д. Найдено, %: С 65.43; Н 5.34; P 8.84. $C_{19}H_{21}O_4P$. Вычислено, %: С 66.28; Н 6.1; P 9.01.

3-[(2-Карбокси-1-(3-хлорфенил)этил)дифенилфосфонио]пропаноат (2в). К раствору 0.5 г (0.0019 моль) 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты в 5 мл ацетонитрила прибавляли раствор 0.35 г (0.0019 моль) 3-хлоркоричной кислоты в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение недели. Растворитель отгоняли в вакууме. Осадок

промывали диэтиловым эфиром, сушили на воронке Шотта. Выход 0.74 г (87.05%), бесцветные кристаллы, т. пл. 156–158°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 с (COO^-), 1720 с (COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 16.30 д ($^1J_{\text{PC}}$ 58.0 Гц), 36.70 д ($^1J_{\text{PC}}$ 70.0 Гц), 27.10 д ($^2J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 34.80 д ($^2J_{\text{PC}}$ 53.0 Гц), 174.70 ($^3J_{\text{PC}}$ 18.0 Гц), 175.00 ($^3J_{\text{PC}}$ 18.0 Гц), 116.40 ($^1J_{\text{PC}}$ 85.0 Гц), 135.50 ($^2J_{\text{PC}}$ 15.0 Гц), 133.30 ($^3J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 135.70 ($^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 138.80 ($^2J_{\text{PC}}$ 89.0 Гц), 129.40 ($^3J_{\text{PC}}$ 15.0 Гц), 130.50 ($^3J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 130.70 ($^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 134.60 ($^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 129.00 ($^5J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_{P} 30.3 м. д. Найдено, %: С 64.50; Н 4.54; Р 6.56. Вычислено, %: С 65.38; Н 4.99; Р 7.03.

Дикарбоксилатные фосфабетаины **2г-ж** растворяли в избытке 1 М. раствора соляной кислоты HCl . Растворитель отгоняли в вакууме. Бесцветные кристаллы промывали диэтиловым эфиром и сушили на воронке Шотта.

3-[[2-Карбокси-1-(тиен-2-ил)этил]дифенилфосфонио]пропаноат (4г). Выход 88.75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 195–197°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680 с (COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 16.5 д ($^1J_{\text{PC}}$ 60.0 Гц), 46.0 д ($^1J_{\text{PC}}$ 75.0 Гц), 25.3 д ($^2J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 31.7 д ($^2J_{\text{PC}}$ 53.0 Гц), 176.1 д ($^3J_{\text{PC}}$ 20.0 Гц), 177.0 д ($^3J_{\text{PC}}$ 20.0 Гц), 116.7 д ($^1J_{\text{PC}}$ 80.0 Гц), 130.1 д ($^2J_{\text{PC}}$ 15.0 Гц), 129.7 д ($^3J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 135.3 д ($^4J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 138.6 д ($^2J_{\text{PC}}$ 15.0 Гц), 124.3 д ($^3J_{\text{PC}}$ 20.0 Гц), 123.9 д ($^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 125.0 д ($^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_{P} 32.4 м. д. Найдено, %: С 63.96; Н 5.09; Р 7.52. Вычислено, %: С 64.88; Н 4.87; Р 7.58.

3-[[2-Карбокси-1-(3,4,5-триметоксифенил)этил]дифенилфосфонио]пропаноат (4д). Выход 82.75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 174–176°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710 с (COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 17.00 д ($^1J_{\text{PC}}$ 61.0 Гц), 36.70 д ($^1J_{\text{PC}}$ 68.0 Гц), 27.30 д ($^2J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 34.80 д ($^2J_{\text{PC}}$ 50.0 Гц), 174.80 д ($^3J_{\text{PC}}$ 20.0 Гц), 175.70 д ($^3J_{\text{PC}}$ 18.0 Гц), 117.00 д ($^1J_{\text{PC}}$ 80.0 Гц), 135.50 д ($^2J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 133.00 д ($^3J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 136.00 д ($^4J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 130.00 д ($^2J_{\text{PC}}$ 35.0 Гц), 103.90 д ($^3J_{\text{PC}}$ 15.0 Гц), 153.20 д ($^4J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 138.30 д ($^5J_{\text{PC}}$ 7.0 Гц), 58.20 д ($^6J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 61.30 д ($^7J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_{P} 29.0 м. д. Найдено, %: С 64.45; Н 5.45; Р 5.98. Вычислено, %: С 65.32; Н 5.85; Р 6.25.

[2-Карбокси-1-(3-нитрофенил)этил]дифенилфосфонийхлорид (4е). Выход 81%, бесцветные кристаллы, т. пл. 222–224°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710 с (COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 15.96 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 54.5 Гц), 36.21 д (CH , $^1J_{\text{CP}}$ 47.6 Гц), 26.07 (PCH_2CH_2), 33.21 (PCHCH_2), 173.76 д (COOH , $^3J_{\text{CP}}$ 13.5 Гц), 172.64 д (COOH , $^3J_{\text{CP}}$ 18.1 Гц), 113.34 д ($^1J_{\text{CP}}$ 80.6 Гц), 130.49 д ($^2J_{\text{CP}}$ 12.7 Гц), 133.93 д ($^3J_{\text{CP}}$ 9.3 Гц), 135.88 д ($^4J_{\text{CP}}$ 2.3 Гц), 124.47, 124.02 д (J 4.6 Гц), 132.49 д (J 5.1 Гц), 134.40 д (J 8.9 Гц), 136.17 д (J 1.1 Гц), 148.01 д (J 1.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): δ_{P} 32.0 м. д. Найдено, %: С 58.64; Н 4.57; Р 6.29; Cl 7.44. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{PNCl}$. Вычислено, %: С 59.02; Н 4.71; Р 6.35; N 2.87; Cl 7.27.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Романов Семён Романович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9270-8932>

Бахтиярова Юлия Валерьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1865-274X>

Морозов Максим Вячеславович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6686-2725>

Каратаева Фарида Хайдаровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1788-8061>

Клочков Владимир Васильевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5283-5710>

Галкина Ирина Васильевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7899-555X>

Галкин Владимир Иванович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1035-3427>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cooney C.A., Dave A.A., Wolff G.L. // J. Nutr. 2002. Vol. 132. N. 8. P. 2393S. doi 10.1093/jn/132.8.2393s
2. Waterland R.A., Jirtle R.L. // Mol. Cell. Biol. 2003. Vol. 23. N. 15. P. 5293. doi 10.1128/mcb.23.15.5293-5300.2003
3. Irfan M., Idris A. // Mater. Sci. Eng. 2015. Vol. 56. P. 574. doi 10.1016/j.msec.2015.06.035
4. Mollahosseini A., Abdelrasoulab A., Shoker A. // Mater. Today Chem. 2020. Vol. 15. P. 1. doi 10.1016/j.mtchem.2019.100227

5. He M., Gao K., Zhou L., Jiao Z., Wu M., Cao J., You X., Cai Z., Su Y., Jiang Z. // *Acta Biomater.* 2016. Vol. 40. P. 142. doi 10.1016/j.actbio.2016.03.038
6. Galkina I., Tufatullin A., Krivolapov D., Bakhtiyarova Y., Chubukaeva D., Stakheev V., Galkin V., Cherkasov R., Büchner B., Kataeva O. // *CrystEngComm.* 2014. Vol. 16. P. 9010. doi 10.1039/c4ce01361a
7. Galkina I., Romanov S., Gerasimov A., Bakhtiyarova Yu., Galkin V. // *J. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 910. P. 121131. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121131
8. Xu D., Wei H., Zhen Y., Gao Y., Li R., Li X., He Y., Zhang Z., Xie W. // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 1681. doi 10.1039/C9QO00304E
9. Il'in A.V., Gubaev A.F., Islamov D.R., Islamov K.R., Galkin V.I. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020. Vol. 57. P. 175. doi 10.1007/s10593-021-02890-x
10. Il'in A., Gubaev A., Antonova A., Khannanov A., Galkin V. // *Synth. Commun.* 2020. Vol. 50. N 21. P. 3287. doi 10.1080/00397911.2020.1799015
11. Tian P., Xiao H., Wang L., Yu Y., Huang Y. // *Tetrahedron Lett.* 2019. Vol. 60. P. 1015. doi 10.1016/j.tetlet.2019.03.015
12. Nedopekina D.A., Gubaidullin R.R., Odinokov V.N., Maximchik P.V., Zhivotovsky B., Bel'skii Y.P., Khazanov V.A., Manuylova A.V., Gogvadze V., Spivak A.Yu. // *MedChemComm.* 2017. Vol. 8. N 10. P. 1934. doi 10.1039/c7md00248c
13. Tsepaeva O.V., Nemtarev A.V., Salikhova T.I., Abdullin T.I., Grigor'eva L.R., Khozyainova S.A., Mironov V.F. // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2020. Vol. 20. P. 286. doi 10.2174/1871520619666191014153554
14. Galkina I.V., Bakhtiyarova Yu.V., Shulaeva M.P., Pozdeev O.K., Egorova S.N., Cherkasov R.A., Galkin V.I. // *J. Chem.* 2013. Vol. 2013. P. 1. doi 10.1155/2013/302937
15. Бахтиярова Ю.В., Миннуллин Р.Р., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Галкин В.И. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1453; Bakhtiyarova Yu.V., Minnullin R.R., Galkina I.V., Cherkasov R.A., Galkin V.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85 N 9. P. 2037. doi 10.1134/S1070363215090042
16. Бахтиярова Ю.В., Аксунова А.Ф., Миннуллин Р.Р., Галкина И.В., Галкин В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. Т. 5. С. 1308; Bakhtiyarova Yu.V., Aksunova A.F., Minnullin R.R., Galkina I.V., Galkin V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 1308. doi 10.1007/s11172-016-1453-5
17. Bakhtiyarova Yu. V., Minnullin R.R., Morozov M.V., Bakhtiyarov D.I., Islamov D.R., Dobrynin A.B., Kataeva O.N., Cherkasov R.A., Galkina I.V., Galkin V.I. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2016. Vol. 191. P. 1633. doi 10.1080/10426507.2016.1223660
18. Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y., Shulaeva M., Pozdeev O., Egorova S., Galkina I., Galkin V. // *J. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 910. P. 121130. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121130
19. Karplus M. // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 33. P. 1842.

Carboxylate Phosphobetains Containing Optically Active Carbon Atom: Synthesis and NMR Spectroscopy Data

S. R. Romanov*, Yu. V. Bakhtiyarova, M. V. Morozov, F. Kh. Karataeva,
V. V. Klochkov, I. V. Galkina, and V. I. Galkin

Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: Semyonromanov@yandex.ru

Received May 16, 2021; revised June 8, 2021; accepted June 10, 2021

The nucleophilic addition reactions of tertiary phosphines and unsaturated carboxylic acids lead to the formation of mono- and dicarboxylate phosphobetains, containing asymmetric carbon atom. For all substances diastereotopic geminal protons of methylene groups were identified by 1D and 2D NMR spectroscopy.

Keywords: carboxylate phosphobetaine, tertiary phosphine, unsaturated carboxylic acid, phosphonium salt, diastereotopic protons