

## Новые ди- и трикарбоксилатные фосфобетаины\*

Ю. В. Бахтиярова, А. Ф. Аксунова, Р. Р. Миннуллин, И. В. Галкина, \* В. И. Галкин

Казанский федеральный университет,  
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.  
Факс: (843) 238 7901. E-mail: vig54@mail.ru

Получены новые стабильные трикарбоксилатные фосфобетаины на основе 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты и непредельных дикарбоновых кислот (малеиновой и итаконовой). Синтезирован новый дикарбоксилатный фосфобетаин на основе 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана, который не содержит в своей кристаллической решетке каких-либо протонодонорных реагентов.

**Ключевые слова:** карбоксилатные фосфобетаины, непредельные дикарбоновые кислоты, фосфониевые соли.

Ранее нами были проведены исследования синтеза, строения, реакционной способности и биологической активности карбоксилатных фосфобетаинов на основе различных третичных фосфинов и непредельных карбоновых кислот<sup>1–11</sup>.

В последнее время были исследованы реакции фосфорилирования 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислотой (**1**) непредельных монокрбоновых кислот — акриловой, кротоновой, метакриловой и коричной. Получены стабильные дикарбоксилатные фосфобетаины, структура которых установлена комплексом физико-химических методов<sup>12</sup>.

В настоящей работе мы изучили реакции кислоты **1** с непредельными дикарбоновыми кислотами — фумаровой (**2a**), малеиновой (**2b**) и итаконовой (**2c**) (схема 1). Предполагалось, что конечный продукт будет содержать три карбоксильные группы.

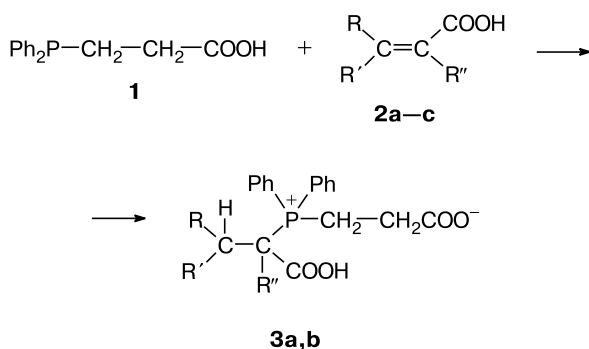
тичных фосфинов<sup>13–16</sup>. В ходе реакции происходит декарбоксилирование, однако нам удалось зафиксировать методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P образование трикарбоксилатного фосфобетаина **3a**. Первоначально в реакционной смеси присутствовали два сигнала ядер атомов фосфора с δ<sub>p</sub> 27 м.д. (**3a**) и 28.5 м.д. (**4**) (схема 2), со временем интенсивность второго сигнала нарастала, а первого уменьшалась. Выделенный кристаллический продукт содержит единственный сигнал 28.5 м.д. (**4**). При этом ИК- и ЯМР-спектры, а также температура плавления полученного соединения полностью соответствуют продукту **4** в изученной нами ранее<sup>12</sup> реакции 3-(дифенилфосфино)пропионовой (**1**) и акриловой кислот (**5**) (см. схему 2). Очевидно, что в ходе реакции протекает процесс декарбоксилирования.

Такое поведение фумаровой кислоты (**2a**) в реакциях с третичными фосфинами, сопровождающихся декарбоксилированием промежуточного продукта, является вполне ожидаемым<sup>13–16</sup>. Тем не менее в этом случае в спектре ЯМР <sup>31</sup>P реакционной смеси были впервые зафиксированы два сигнала (три- и дикарбоксилатного бетаинов), что доказывает сам факт промежуточного образования структуры **3a**.

Реакция кислоты **1** с малеиновой кислотой (**2b**) протекает в течение нескольких минут с образованием осадка белого цвета. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P содержится один сигнал атома фосфора при 28.7 м.д. Продукт **3a** с т.пл. 80 °С хорошо растворяется в воде и этиловом спирте, и плохо — в ацетонитриле. На основе данных ЯМР <sup>13</sup>C можно сделать вывод, что синтезированный бетаин **3a** содержит три карбоксильные группы, дублетные сигналы (спин-спиновое взаимодействие с ядром атома фосфора) которых проявляются в характерной области: 169.5, 173.6 и 174.2 м.д. (см. Экспериментальную часть). Данные элементного анализа также соответствуют трикарбоксилатному фосфобетаину.

Необходимо отметить, что при длительном хранении продукта **3a** в течение нескольких месяцев наблюдаются признаки его декарбоксилирования. Кроме того, если реакцию кислоты **1** с малеиновой кислотой (**2b**) проводить при нагревании, то декарбокси-

Схема 1

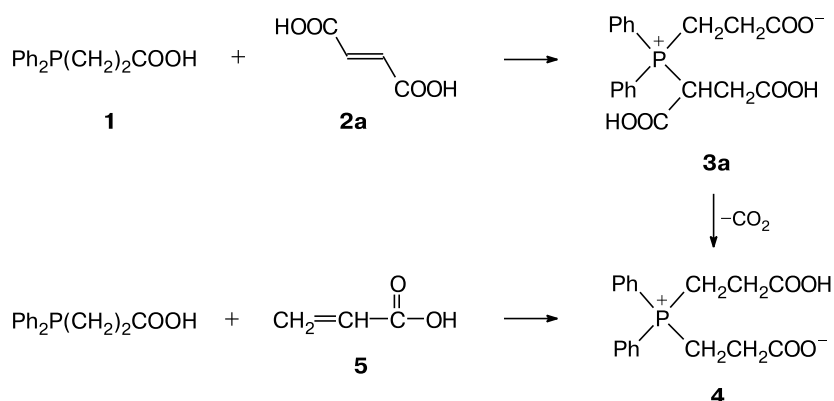


	R	R'	R''	Продукт
<b>a</b>	H	COOH	H	<b>3a</b>
<b>b</b>	COOH	H	H	<b>3a</b>
<b>c</b>	H	H	CH <sub>2</sub> COOH	<b>3b</b>

Реакция фумаровой кислоты (**2a**) с кислотой **1** протекает аналогично уже известным реакциям тре-

\* Посвящается академику Российской академии наук О. Г. Синяшину в связи с его 60-летием.

Схема 2

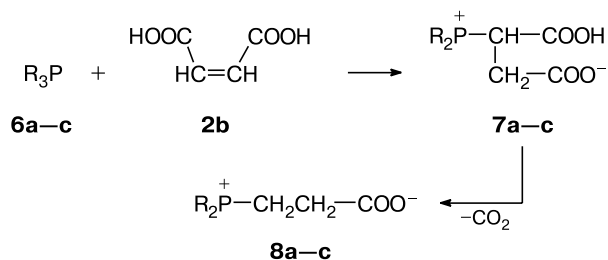


лирование происходит уже в ходе самой реакции и образуется дикарбоксилатный фосфатаин **4** (см. схему 2).

В этой связи было проведено дополнительное исследование фосфатаина **3a** совмещенным методом термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии ТГ-ДСК-МС, которое показало невысокую термическую стабильность синтезированного бетаина. Нагревание образца проведено в интервале температур от 30 до 200 °С. В диапазоне 30–80 °С потери массы не наблюдаются, а с 80 до 130 °С происходит изменение массы на 13%, при этом фиксируется выделение углекислого газа и воды. Отметим, что в процессе нагревания образца до 200 °С наблюдаются три пика, соответствующие выделению углекислого газа, что также свидетельствует о наличии трех карбоксильных групп в фосфатаине **3a**.

Кроме того, в изученных ранее реакциях третичных фосфинов **6a–c** с малеиновой кислотой (**2b**)<sup>13–16</sup> было показано, что на первой стадии образуются дикарбоксилатные фосфатаины **7a–c**, нерастворимые в органических растворителях, которые были относительно стабильными под слоем растворителя, но с течением времени все равно претерпевали декарбоксилирование с образованием бетаинов **8a–c** (схема 3).

Схема 3



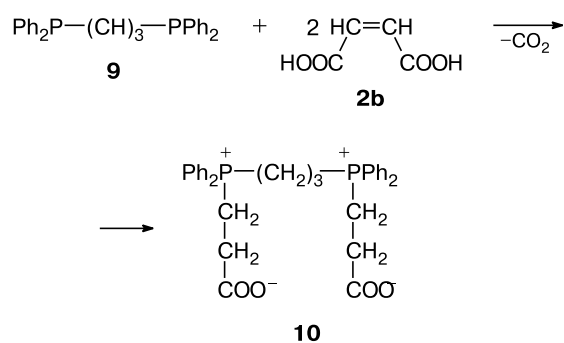
R = Ph (**a**), Bu (**b**), *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (**c**)

В настоящей работе проведено дополнительное исследование бетаина **7a** методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P. Исследование проводили в D<sub>2</sub>O, так

как в органических растворителях это соединение нерастворимо и храниться может только под слоем диэтилового эфира. Химический сдвиг ядра атома фосфора фиксируется в характерной для фосфатаинов области с δ<sub>P</sub> 27.6 м.д. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют сигналы всех соответствующих данной структуре протонов.

Другим подходом к синтезу дикарбоксилатных фосфатаинов, использованным в настоящей работе, стало изучение реакции 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана (**9**) с малеиновой кислотой (**2b**) (схема 4).

Схема 4



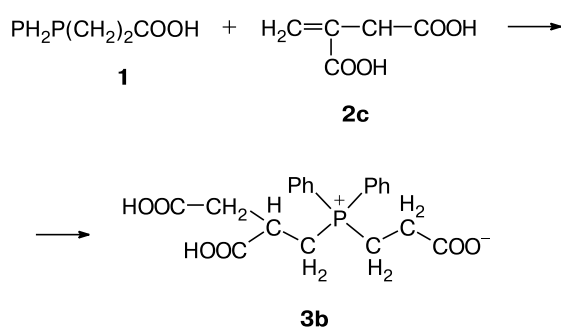
Взаимодействие бисфосфина **9** с малеиновой кислотой (**2b**) в среде ацетонитрила протекает быстро и также сопровождается декарбоксилированием. Получены бесцветные стабильные кристаллы с т.пл. 234 °С. По данным элементного анализа синтезированный дикарбоксилатный дифосфатаин **10** не содержит в своей кристаллической решетке каких-либо посторонних молекул, хотя ранее мы неоднократно отмечали, что стабилизация карбоксилатных фосфатаинов молекулами воды и других протонодонорных реагентов является их отличительной чертой<sup>1–11</sup>. Строение продукта **10** подтверждено методами ИК-спектроскопии и данными ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P. В ИК-спектре присутствует одна характеристичная полоса поглощения карбоксилат-аниона в области 1580 см<sup>-1</sup>. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C выявляет наличие лишь одного сигнала для ядер углерода обеих карбоксилат-

ных групп, что свидетельствует об их магнитной эквивалентности. При этом в спектре также присутствуют сигналы всех остальных атомов углерода.

Подобная дикарбоксилатная дифосфобетаиновая структура на основе 1,2-бис(дифенилфосфино)этана была описана ранее<sup>17</sup>. Было показано, что она содержит четыре молекулы воды на одну молекулу бетаина. Кроме того, этилен-бис(дифенилфосфонио)пропионат и пропилен-бис(дифенилфосфонио)пропионат были использованы в качестве лигандов в различных комплексах как с металлами, так и с органическими соединениями<sup>18,19</sup>.

Ранее нами было изучено образование стабильных дикарбоксилатных фосфобетаинов в реакциях третичных фосфинов с итаконовой кислотой (**2c**)<sup>12–16,20</sup>. В настоящей работе проведена реакция 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты (**1**) с итаконовой кислотой (**2c**) с целью получения трикарбоксилатного фосфобетаина **3b** (схема 5).

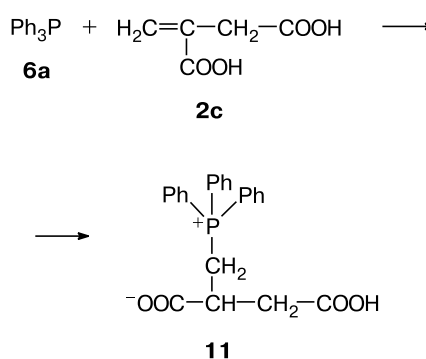
Схема 5



Взаимодействие протекает быстро в среде этилацетата или ацетонитрила, с образованием единственного кристаллического продукта **3b** с т.пл. 122 °С,  $\delta_p$  27 м.д. В ИК-спектре присутствуют две полосы поглощения карбоксильных групп в области 1700 см<sup>-1</sup>, а также карбоксилат-аниона в области 1600 см<sup>-1</sup>. В спектре ЯМР <sup>13</sup>С фиксируются сигналы ядер углерода трех карбоксильных групп, а также присутствуют сигналы всех остальных атомов углерода. Элементный анализ соответствует составу продукта **3b**. Как и дикарбоксилатный бетаин **11** на основе трифенилфосфина и итаконовой кислоты (**2c**) (схема 6), бетаин **3b** является стабильным и не декарбоксилируется с течением времени.

С целью увеличения выхода целевого продукта в настоящей работе мы развили уже проведенное нами ранее<sup>13,16</sup> изучение взаимодействия трифенилфосфина (**6a**) с итаконовой кислотой (**2c**). Были изменены условия синтеза бетаина **11** — а именно, в качестве растворителя для кислоты **2c** использовали диэтиловый эфир (см. Экспериментальную часть). В результате получен стабильный дикарбоксилатный фосфобетаин **11** с т.пл. 162 °С (см. схему 6). Его строение доказано методами ИК-спектроскопии, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P. Элементный анализ подтверждает состав соединения **11**.

Схема 6



Характеристика полученных в настоящей работе карбоксилатных фосфобетаинов приведена в Экспериментальной части.

Таким образом, в ходе проведенного исследования синтезированы новые стабильные ди- и трикарбоксилатные фосфобетаины, их состав и структура доказаны комплексом физико-химических методов.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на ИК-фурье-спектрометре «Perkin—Elmer Spectrum Two». Спектры ЯМР записаны в D<sub>2</sub>O, если не указан другой растворитель, на ЯМР-спектрометре «Bruker Avance III 400 Nanobay». Дериватограммы ТГ-ДСК записаны на приборе синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449 F1 Jupiter, сопряженным с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos фирмы «Netzsch».

**3-[(1,2-Дикарбоксиэтил)дифенилфосфонио]пропаноат (3a).** Реакция одинаково протекает как в ацетонитриле, так и в этилацетате. К раствору (0.3 г, 0.0012 моля) 3-тридифенилфосфинопропановой кислоты (**1**) в 5 мл EtOAc при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор (0.14 г, 0.0012 моля) малеиновой кислоты (**2b**) в 3 мл этилацетата. Реакция протекала в течение нескольких минут с образованием осадка белого цвета, который отфильтровали на воронке Шотта, промыли диэтиловым эфиром и высушили в вакууме. Продукт **3a** хорошо растворим в воде и этаноле при нагревании, нерастворим в ацетонитриле, т.пл. 80 °С (из этанола). Выход 0.381 г (86%). ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1600 (COO<sup>-</sup>); 1700 (COOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.д.): 2.43—2.57 (м, 2 H, РСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>); 1 H, СНСН<sub>2</sub>,  $J = 7.15$  Гц); 2.58—2.78 (м, 2 H, СНСН<sub>2</sub>,  $J = 7.2$  Гц); 2.43—2.57 (м, 2 H, РСН<sub>2</sub>,  $J = 7.5$  Гц); 7.53—7.80 (м, 10 H, Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С ( $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 17.39 (д, РСН<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 54.2); 26.0 (д, РСНСН<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3); 26.45 (д, РСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3); 31.30 (д, РСН, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 46.6); 114.60 (д, C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 83.4); 130.05 (д, C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 29.75); 133.57 (д, C<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.4); 135.30 (д, C<sub>p</sub>, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5); 169.51 (д, С(О)О, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.5); 173.58 (д, С(О)О, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.3); 174.09 (д, С(О)О, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.1). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P ( $\delta$ , м.д.): 28.7. Найдено (%): С, 57.69; Н, 4.69; Р, 7.12. С<sub>18</sub>Н<sub>19</sub>О<sub>4</sub>Р. Вычислено (%): С, 58.30; Н, 4.86; Р, 7.19. При длительном хранении (несколько месяцев) наблюдаются признаки декарбоксилирования.

**3-[(2,3-Дикарбоксипропил)дифенилфосфонио]пропаноат (3b).** К раствору (0.3 г, 0.0012 моля) кислоты **1** в 5 мл этилацетата при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор (0.15 г, 0.0012 моля) итаконовой кислоты (**2c**) в 3 мл этилацетата. Реакция протекала в течение нескольких минут с образованием осадка **3b** белого цвета. Оса-

док отфильтровали на воронке Шотта, промыли диэтиловым эфиром и высушили в вакууме. Продукт **3b** хорошо растворим в воде и этаноле, плохо растворим в ацетонитриле, т.пл. 122 °С (из ацетонитрила). Выход 0.379 г (84.2%). ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1550 (COO<sup>-</sup>); 1700 (COOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O,  $\delta$ , м.д.): 2.43–2.57 (м, 2 H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1 H, СНСН<sub>2</sub>,  $J = 7.15$  Гц); 2.58–2.78 (м, 2 H, СНСН<sub>2</sub>,  $J = 7.2$  Гц); 2.43–2.57 (м, 2 H, PCH<sub>2</sub>,  $J = 7.5$  Гц); 7.53–7.80 (м, 10 H, Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 17.18 (д, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 54.3); 22.7 (д, PCH<sub>2</sub>CH, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 52.3); 26.7 (д, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3); 37.07 (с, PCH<sub>2</sub>CHСН<sub>2</sub>); 37.98 (д, PCH<sub>2</sub>CH, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.8); 116.23 (д, C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 84.7); 130.05 (д, C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.4); 133.57 (д, C<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.6); 135.30 (д, C<sub>p</sub>, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5); 175.05–175.35 (м, 2 C(O)O); 176.78 (д, C(O)O, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.1). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P ( $\delta$ , м.д.): 27.0. Найдено (%): С, 60.99; Н, 5.70; Р, 7.98. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>P. Вычислено (%): С, 61.86; Н, 5.41; Р, 7.99.

**3-[(1,2-Дикарбоксиэтил)дифенилфосфонио]пропаноат (3a) и 3-[(2-карбоксиэтил)дифенилфосфонио]пропаноат (4).** К раствору (0.5 г, 0.0019 моля) кислоты **1** в 5 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор (0.22 г, 0.0019 моля) фумаровой кислоты (**1a**) в 5 мл горячей дистиллированной воды. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 суток. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P реакционной смеси (D<sub>2</sub>O,  $\delta$ , м.д.): 26.6 (**3a**), 28.8 (**4**) (оба с). С течением времени второй сигнал нарастал. К реакционной смеси прилили абсолютный диэтиловый эфир, выпавший осадок отфильтровали на воронке Шотта, промыли диэтиловым эфиром и высушили в вакууме. Продукт **4** хорошо растворим в воде и этаноле при нагревании, нерастворим в ацетонитриле, т.пл. 236 °С (из этанола). Выход 0.591 г (82.08%). ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1680 (COO<sup>-</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O,  $\delta$ , м.д.): 2.38–2.45 (м, 4 H, СН<sub>2</sub>С(О)); 3.04–3.11 (м, 4 H, PCH<sub>2</sub>); 7.57–7.76 (м, 10 H, Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 16.73 (д, PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 53.0); 27.28 (д, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0); 116.51 (д, C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 85.0); 129.99 (д, C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.0); 132.86 (д, C<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0); 135.03 (д, C<sub>p</sub>, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0); 175.87 (д, C(O)O, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.5). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P ( $\delta$ , м.д.): 28.8. Найдено (%): С, 66.27; Н, 5.50; Р, 9.09. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено (%): С, 65.45; Н, 5.75; Р, 9.39.

**2-[(Карбоксиметил)дифенилфосфонио]ацетат (7a).** К раствору (0.5 г, 0.0019 моля) трифенилфосфина **6a** в 5 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор (0.23 г, 0.0019 моля) малеиновой кислоты (**2b**) в 3 мл ацетонитрила. Реакция протекала в течение нескольких минут с образованием осадка **7a** белого цвета, который нерастворим в органических растворителях. При попытке выделения кристаллического продукта **7a** происходит декарбоксилирование. Осадок остается стабильным под слоем диэтилового эфира. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.71–2.78 (м, 1 H, PCH); 2.89 (д.д, 2 H, СН<sub>2</sub>,  $J = 51.8$ ,  $J = 17.1$ ); 2.43–2.57 (м, 2 H, PCH<sub>2</sub>,  $J = 7.5$ ); 7.54–7.85 (м, 15 H, Ar). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P ( $\delta$ , м.д.): 25.0. Продукт декарбоксилирования **8a** охарактеризован ИК-спектрами, спектрами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, РСА<sup>5</sup>.

**Пропано[бис(3,3-дифенилфосфинио)пропаноат] (10).** К раствору (0.5 г, 0.0012 моля) 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана (**9**) в 5 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор (0.28 г, 0.0024 моля) малеиновой кислоты (**2b**) в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре, при этом наблюдались явные признаки декарбоксилирования. Растворитель удалили в вакууме. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Шотта, промыли диэтиловым эфиром и высушили в вакууме. В результате образовались бесцветные кристаллы с т.пл. 234 °С (из ацетонитрила). Выход 0.510 г (65.4%). ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1580 (COO<sup>-</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O,  $\delta$ , м.д.):

1.38–1.52 (м, 2 H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.14–2.27 (м, 4 H, СН<sub>2</sub>С(О)); 2.83–3.01 (м, 8 H, PCH<sub>2</sub>); 7.44–7.78 (м, 20 H, Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 17.59 (с, СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>); 19.92 (д, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>С(О)O, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 52.2); 23.71 (д.д, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 52.3, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.9); 31.04 (с, СН<sub>2</sub>С(О)O); 118.72 (д, C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 85.0); 132.61 (д, C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.3); 135.18 (д, C<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.3); 137.70 (с, C<sub>p</sub>); 179.89 (д, C(O)O, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.3). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P ( $\delta$ , м.д.): 27.8. Найдено (%): С, 70.73; Н, 5.90; Р, 11.00. C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 71.22; Н, 6.11; Р, 11.15.

**3-Карбокси-2-[(трифенилфосфонио)метил]пропаноат (11).** К раствору (1.63 г, 0.0062 моля) трифенилфосфина **6a** в 10 мл ацетонитрила при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор (0.81 г, 0.0062 моля) итаконовой кислоты (**2c**) в 5 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживали в течение одной недели при комнатной температуре. Растворитель отогнали в вакууме, при этом образовался белый кристаллический продукт. Осадок отфильтровали на воронке Шотта, промыли диэтиловым эфиром и высушили в вакууме, т.пл. 162 °С (из этанола). Выход 1.537 г (62.99%). ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1590 (COO<sup>-</sup>); 1720 (COOH); 1730 (COOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.26–2.54 (д.д, 2 H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  $J = 51.51$ ,  $J = 7.25$ ); 2.85 (м, 1 H, СН); 3.11–3.63 (д.д, 2 H, PCH<sub>2</sub>,  $J = 130.29$ ,  $J = 13.83$ ); 7.30–7.81 (м, 15 H, Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 23.65 (д, PCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 53.9); 37.92 (с, СН<sub>2</sub>С(О)); 38.98 (д, PCH<sub>2</sub>CH, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.4); 117.74 (д, C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 86.9); 129.91 (д, C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.7); 133.46 (д, C<sub>m</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.6); 134.96 (д, C<sub>p</sub>, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.0); 175.96, 176.98 (оба с, COO<sup>-</sup>, COOH)). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P ( $\delta$ , м.д.): 21.8. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 23.6. Найдено (%): С, 70.67; Н, 5.37; Р, 7.68. C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено (%): С, 70.41; Н, 5.36; Р, 7.91.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности).

#### Список литературы

1. V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, N. A. Polezhaeva, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1999, **147**, 91.
2. В. И. Галкин, Ю. В. Бахтиярова, Н. А. Полежаева, И. В. Галкина, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. общ. химии*, 2002, **72**, 404 [V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, N. A. Polezhaeva, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaydullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2002, **72**, 376].
3. В. И. Галкин, Ю. В. Бахтиярова, Н. А. Полежаева, И. В. Галкина, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. общ. химии*, 2002, **72**, 412 [V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, N. A. Polezhaeva, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaydullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2002, **72**, 384].
4. В. И. Галкин, Ю. В. Бахтиярова, Р. И. Сагдиева, И. В. Галкина, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. общ. химии*, 2006, **76**, 452 [V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, N. A. Polezhaeva, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaydullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2006, **76**, 430].
5. В. И. Галкин, А. В. Салин, Ю. В. Бахтиярова, А. А. Собанов, *Журн. общ. химии*, 2009, **79**, 747 [V. I. Galkin, A. V.

- Salin, Yu. V. Bakhtiyarova, A. A. Sobanov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2009, **79**, 919].
6. И. В. Галкина, Н. Б. Мельникова, Ю. В. Бахтиярова, В. В. Стахеев, В. И. Галкин, О. Е. Жильцова, О. В. Жукова, С. Н. Егорова, *Фармация*, 2010, **3**, С. 47.
  7. А. В. Салин, А. А. Собанов, Ю. В. Бахтиярова, А. А. Хабибуллин, В. И. Галкин, *Журн. общ. химии*, 2010, **80**, 1418 [A. V. Salin, A. A. Sobanov, Yu. V. Bakhtiyarova, A. A. Khabibullin, V. I. Galkin, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2010, **80**, 1736].
  8. A.V. Salin, A.A. Sobanov, Yu. V. Bakhtiyarova, A. A. Khabibullin, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2011, **186**, 854.
  9. A. V. Salin, A. A. Sobanov, Yu. V. Bakhtiyarova, A. A. Khabibullin, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2011, **186**, 857.
  10. А. В. Салин, А. А. Собанов, А. А. Хабибуллин, Ю. В. Бахтиярова, В. И. Галкин, *Журн. общ. химии*, 2011, **81**, 737 [A. V. Salin, A. A. Sobanov, Yu. V. Bakhtiyarova, A. A. Khabibullin, V. I. Galkin, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2011, **81**, 824].
  11. I. V. Galkina, Yu. V. Bakhtiyarova, M. P. Shulaeva, O. K. Pozdeev, S. N. Egorova, R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, *J. Chem.*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/302937>.
  12. Ю. В. Бахтиярова, Р. Р. Миннуллин, И. В. Галкина, Р. А. Черкасов, В. И. Галкин, *Журн. общ. химии*, 2015, **85**, 1453 [Yu. V. Bakhtiyarova, R. R. Minnullin, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2015, **85**, 2037].
  13. V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, A. N. Pudovik, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2002, **177**, 2063.
  14. V. I. Galkin, Yu. V. Bakhtiyarova, R. I. Sagdieva, I. V. Galkina, R. A. Cherkasov, *Heteroatom Chem.*, 2006, **17**, 557.
  15. Ю. В. Бахтиярова, М. С. Бондарь, И. В. Галкина, В. И. Галкин, *Ученые записки Каз. ун-та. Естественные науки*, 2008, **150**, № 1, 42.
  16. Ю. В. Бахтиярова, Р. И. Сагдиева, И. В. Галкина, В. И. Галкин, Р. А. Черкасов, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, *Журн. орган. химии*, 2007, **43**, 215 [Yu. V. Bakhtiyarova, R. I. Sagdieva, I. V. Galkina, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2007, **43**, 207].
  17. Aly Aref A. M., H. Schmidbaur, *Zeitschr. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1991, **46**, 775.
  18. I. Galkina, A. Tufatullin, D. Krivolapov, Yu. Bakhtiyarova, D. Chubukaeva, V. Stakheev, V. Galkin, R. Cherkasov, B. Buchner, O. Kataeva, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 9010.
  19. Li Song-Lin, T. C. W. Mak, *J. Mol. Struct.*, 1996, **384**, 135.
  20. В. И. Галкин, А. В. Салин, Ю. В. Бахтиярова, *Ученые записки Каз. ун-та. Естественные науки*, 2008, **150**, № 3, 54.

Поступила в редакцию 9 ноября 2015