

Посвящается академику М. Г. Воронкову в связи с его 90-летием

**Н. И. Иванова, П. А. Волков, Л. И. Ларина,
Н. К. Гусарова*, Б. А. Трофимов**

СИНТЕЗ АМИДОВ ХАЛЬКОГЕНОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ С ПИРИДИНОВЫМИ ЦИКЛАМИ

Бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинхалькогениды реагируют с вторичными аминами в системе $\text{Et}_3\text{N}-\text{CCl}_4$, образуя ранее неизвестные амиды бис[2-(2-пиридил)этил]-халькогенофосфиновых кислот.

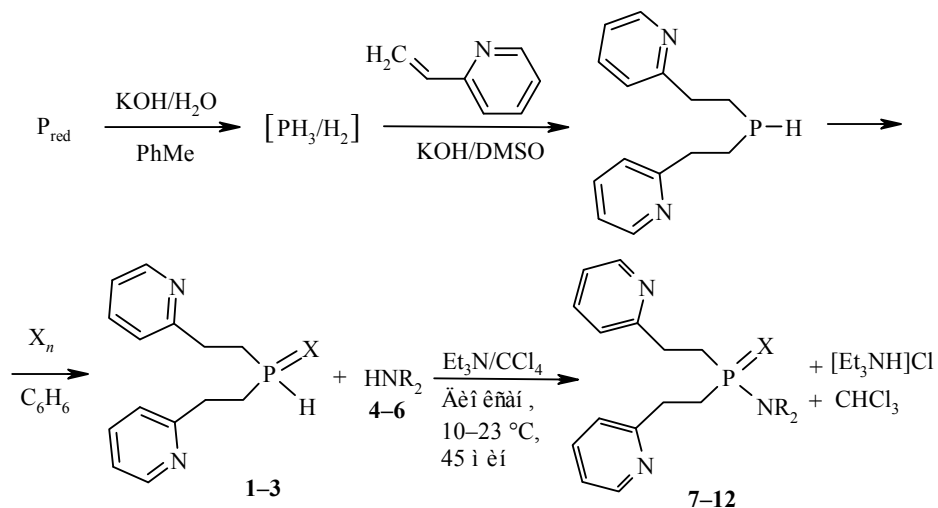
Ключевые слова: амиды бис[2-(2-пиридил)этил]халькогенофосфиновых кислот, бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинхалькогениды, вторичные амины.

Амиды диорганилфосфиновых, -тиофосфиновых и -селенофосфиновых кислот всё шире используются сейчас как прекурсоры для дизайна биологически активных препаратов [1–3], лиганды для получения металлокомплексных соединений [4–6], а также как строительные блоки для органического и элементоорганического синтеза [1, 7–9]. Кроме того, комплексы амидов ди(*трет*-бутил)селенофосфиновой кислоты с переходными металлами (Ti [10], Zn, Cd [11], Cr, Mn, Fe, Co, Ni [12]) используются как одноисточниковые прекурсоры для получения наноразмерных селенидов металлов, обладающих уникальными полупроводниковыми и магнитооптическими свойствами.

В литературе не обнаружено данных об амидах диорганилхалькогенофосфиновых кислот, содержащих пиридиновые циклы. В то же время наличие в одной молекуле трёх фармакологически и синтетически важных групп (амидной, пиридиновой и халькогенофосфиновой) предполагает реальные возможности для создания новых лекарственных средств, а также материалов со специальными свойствами.

В настоящей работе, с целью направленного синтеза новых функциональных амидов халькогенофосфиновых кислот с пиридиновыми циклами, мы впервые осуществили и исследовали реакцию бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида (1), бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинсульфида (2) и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинселенида (3) с вторичными аминами 4–6 в системе $\text{Et}_3\text{N}-\text{CCl}_4$. Исходные вторичные фосфинхалькогениды 1–3 получены "бесхлорным" методом из красного фосфора, 2-винилпиридина и элементных халькогенов [13–16].

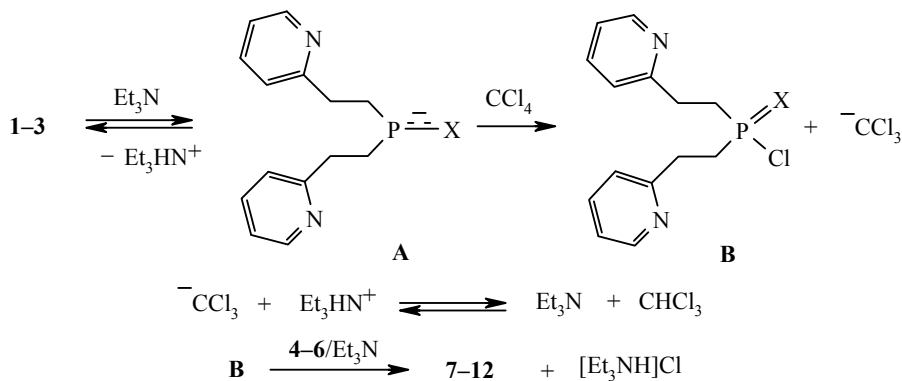
Эксперимент показал, что фосфорилирование аминов 4–6 протекает в мягких условиях и приводит к амидам бис[2-(2-пиридил)этил]халькогенофосфиновых кислот 7–12, препаративный выход которых 35–78%. В ходе процесса образуются также гидрохлорид триэтиламмония и хлороформ.



№ опыта*	Фосфин-халькогенид	X	Амин	R	Амид	Выход, %
1	1	O	5	Pr	7	78
2	1	O	6	Bu	8	75
3	2	S	5	Pr	9	76
4	3	Se	4	Et	10	36
5	3	Se	5	Pr	11	35
6	3	Se	6	Bu	12	38

* Опыты проводили в инертной атмосфере (аргон) в растворе диоксана при температуре 10–12 (опыты 1–3) и 22–23 $^\circ C$ (опыты 4–6); во всех опытах использовали эквимольные соотношения фосфинхалькогенидов **1-3**, амина **4-6**, Et_3N и CCl_4 .

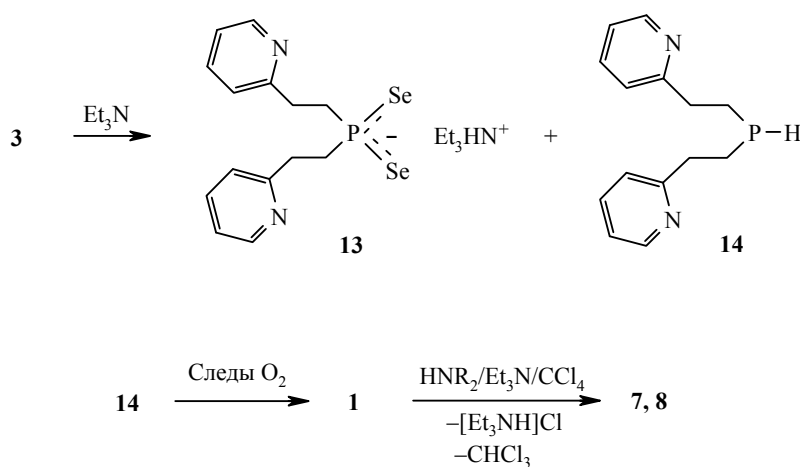
Механизм этой реакции может быть описан следующим образом. P,X -Амбидентный халькогенофосфинит-анион **A**, полученный депротонированием вторичного фосфинхалькогенида **1-3** под действием триэтиламина, реагирует с четырёххлористым углеродом, образуя халькогенофосфорилхлорид **B** и карбанион CCl_3^- . Протонирование последнего катионом триэтиламиния Et_3HN^+ приводит к регенерации триэтиламина и образованию хлороформа. Халькогенофосфорилхлорид **B** реагирует с вторичными аминами **4-6** в присутствии триэтиламина, давая амиды бис[2-(2-пиридил)этил]халькогенофосфиновых кислот **7-12** и гидрохлорид триэтиламиния.



Вышеописанный механизм согласуется с механизмом реакции Тодда–Атертона, открытой на примере окислительного фосфорилирования NH-аминов диорганилфосфитами в среде галогеноуглеводорода [17, 18].

Как видно по полученным данным (опыты 1–3), фосфиноксид **1** и фосфинсульфид **2** реагируют с аминами **5**, **6** в системе Et₃N–CCl₄ при температуре 10–12 °С, селективно образуя соответствующие амиды **7–9** с препаративными выходами 75–78%. Однако при использовании в этих условиях соответствующего фосфинселенида **3** селективность процесса резко снижается. Это приводит не только к уменьшению выхода (более чем в 4 раза) целевых амидов бис[2-(2-пиридил)этил]селенофосфиновой кислоты **10–12**, но и к образованию ещё пяти побочных фосфорорганических соединений (данные спектров ЯМР ³¹P). Проведение реакции фосфинселенида **3** с аминами **4–6** при комнатной температуре позволило повысить выход амидов **10–12** до 35–38% (опыты 4–6). В реакционной смеси также были идентифицированы вторичный фосфиноксид **1**, амиды бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиновой кислоты **7**, **8** и диселенофосфинат триэтиламмония **13**.

Формирование побочных продуктов в изучаемой реакции обусловлено конкурирующим процессом образования диселенофосфината триэтиламмония **13** и вторичного бис[2-(2-пиридил)этил]фосфина (**14**) [19]. Последний (вероятно, в присутствии следов кислорода воздуха) окисляется до вторичного бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида (**1**), который в системе Et₃N–CCl₄ фосфорилирует вторичные амины, давая амиды бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиновой кислоты **7**, **8**.



Образование диселенофосфината **13** и фосфина **14** из вторичного фосфинселенида **3** и триэтиламина подтверждено нами экспериментально.

Таким образом, впервые изучена мультикомпонентная реакция между бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинхалькогенидами, вторичными аминами, Et₃N и CCl₄, приводящая к функциональным амидам халькогенофосфиновых кислот с пиридиновыми циклами – перспективным полидентными лигандами для дизайна координационных структур, а также потенциальным прекурсорам лекарственных средств и оптоэлектронных наноматериалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker Vertex 70 в таблетках KBr (соединение **9**) и в тонком слое (соединения **7**, **8**, **10–13**). Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P и ^{77}Se получены на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400, 100, 40, 161 и 76 МГц соответственно) в CDCl_3 (соединения **7–12**) и DMCO-d_6 (соединение **13**). Значения химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C измерены относительно ТМС, ^{31}P – относительно H_3PO_4 , ^{77}Se – относительно Me_2Se (для всех $\delta = 0.00$ м. д.). Для отнесения сигналов ЯМР и установления строения полученных соединений использованы методики гетероядерной двумерной ЯМР спектроскопии ^1H – ^{13}C HSQC и HMBC. Спектры ЯМР ^{15}N зарегистрированы с использованием двумерной методики ^1H – ^{15}N HMBC, химические сдвиги ^{15}N измерены относительно MeNO_2 с точностью 0.1 м. д. Масс-спектры ионизации электронным ударом (70 эВ) получены на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (масс-анализатор квадрупольный, диапазон детектируемых масс 34–650 Да). Хроматографическое разделение проводилось на капиллярной колонке SPB–5 ms (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, скорость потока 0.7 мл/мин, температура испарителя и источника ионов 250 °С, давление 300 кПа; режим программирования: от 70 до 250 °С со скоростью 10 град/мин. Диоксан, ТГФ и CCl_4 очищены по стандартным методикам [20]. Все стадии эксперимента проводились в атмосфере аргона. Мониторинг реакции осуществлялся методом спектроскопии ЯМР ^{31}P . Индивидуальность и чистота соединений **10–12** в ходе эксперимента контролировались методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент – этанол.

Синтез *N,N*-диалкиламинов бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиновой кислоты **7, **8**** (общая методика). К раствору 1.0 ммоль бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида (**1**) в 2 мл абсолютного диоксана при 10–12 °С прибавляют в течение 20 мин раствор 1.0 ммоль вторичного амина **5** или **6**, 1.0 ммоль Et_3N и 1.0 ммоль CCl_4 в 2 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивают ещё 25 мин при 10–12 °С. Образующийся осадок отделяют фильтрованием, промывают 1 мл диоксана, сушат в вакууме. Получают гидрохлорид триэтиламония. Т. пл. 257–259 °С (т. пл. 257–261 °С [21]). Методом хромато-масс-спектрометрии в фильтрате идентифицируют хлороформ (молекулярный ион 118 $[\text{M}]^+$). Фильтрат упаривают при пониженном давлении. К полученному вязкому остатку добавляют 10 мл диэтилового эфира, образовавшуюся суспензию перемешивают, эфирный раствор удаляют декантацией. Эфир упаривают при пониженном давлении, остаток сушат в вакууме, получают амиды **7**, **8**.

***N,N*-Дипропиламид бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиновой кислоты (**7**)**. Вязкое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1146 (P=O), 1081, 697 (P–N–C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (6H, т, $^3J = 7.4$, 2CH_3); 1.77–1.86 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{Me}$); 1.94–2.02 (4H, м, $\text{P}(\text{CH}_2)_2$); 2.74–2.79 (4H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 3.01–3.07 (4H, м, 2PyCH_2); 7.04 (2H, д, д, $^3J = 8.2$, $^3J = 5.1$, 2H-5 Py); 7.13 (2H, д, $^3J = 7.7$, 2H-3 Py); 7.52 (2H, д, д, $^3J = 8.2$, $^3J = 7.7$, 2H-4 Py); 8.45 (2H, д, $^3J = 5.1$, 2H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 10.8 (CH_3); 18.9 (CH_2Me); 30.0 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 90.7$, CH_2P); 31.1 (Py CH_2); 48.5 (NCH_2); 120.5 (C-5 Py); 121.9 (C-3 Py); 135.9 (C-4 Py); 148.5 (C-6 Py); 161.5 (д, $^3J_{\text{P-C}} = 15.3$, C-2 Py). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –72.4 (N Py); –334.1 (P–N). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 40.4. Найдено, %: C 67.07; H 8.57; N 11.56; P 8.44. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OP}$. Вычислено, %: C 66.83; H 8.41; N 11.69; P 8.62.

***N,N*-Дибутиламид бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиновой кислоты (**8**)**. Вязкое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1144 (P=O), 1091, 700 (P–N–C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.88 (6H, т, $^3J = 7.3$, 2CH_3); 1.32–1.38 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{Me}$); 1.76–1.84 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{Et}$); 1.95–2.02 (4H, м, $\text{P}(\text{CH}_2)_2$); 2.78–2.82 (4H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 3.01–3.08 (4H, м, 2PyCH_2); 7.04 (2H, д, д, $^3J = 8.1$, $^3J = 4.9$, 2H-5 Py); 7.13 (2H, д, $^3J = 7.7$, 2H-3 Py); 7.53 (2H, д, д, $^3J = 8.1$, $^3J = 7.7$, 2H-4 Py); 8.45 (2H, д, $^3J = 4.9$, 2H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 13.4 (CH_3); 20.0 (CH_2Me); 27.8 (CH_2Et); 30.3 (д, $^1J_{\text{P-C}} = 91.1$,

CH₂P); 31.4 (PyCH₂); 47.0 (NCH₂); 120.8 (C-5 Py); 122.2 (C-3 Py); 136.1 (C-4 Py); 148.9 (C-6 Py); 161.8 (д, ³J_{P-C} = 15.6, C-2 Py). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -70.8 (N Py); -331.3 (P-N). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д.: 40.4. Найдено, %: С 68.23; Н 8.81; N 10.79; P 7.86. C₂₂H₃₄N₃OP. Вычислено, %: С 68.19; Н 8.84; N 10.84; P 7.99.

***N,N*-Дипропиламид бис[2-(2-пиридил)этил]тиофосфиновой кислоты 9** синтезируют аналогично синтезу амидов **7**, **8**, используя по 1.0 ммоль бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинсульфида **2**, дипропиламина **5**, Et₃N и CCl₄. Образующийся гидрохлорид триэтиламмония отделяют фильтрованием. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, остаток очищают переосаждением из хлороформа в гексан, получают соединение **9**, светло-серый порошок, т. пл. 101–102 °С (Et₂O). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1084, 696 (P–N–C), 563 (P=S). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.97 (6H, т, ³J = 7.5, 2CH₃); 1.82–1.91 (4H, м, 2CH₂Me); 2.25–2.28 (4H, м, P(CH₂)₂); 2.88–2.92 (4H, м, N(CH₂)₂); 3.17–3.23 (4H, м, 2PyCH₂); 7.11 (2H, д, д, ³J = 7.5, ³J = 5.2, 2H-5 Py); 7.22 (2H, д, ³J = 7.9, 2H-3 Py); 7.61 (2H, д, д, ³J = 7.9, ³J = 7.5, 2H-4 Py); 8.48 (2H, д, ³J = 5.2, 2H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.1 (CH₃); 19.5 (CH₂Me); 32.1 (PyCH₂); 37.1 (д, ¹J_{P-C} = 67.8, CH₂P); 48.8 (NCH₂); 120.9 (C-5 Py); 122.5 (C-3 Py); 136.2 (C-4 Py); 148.8 (C-6 Py); 161.6 (д, ³J_{P-C} = 15.8, C-2 Py). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -72.5 (N Py); -332.1 (P–N). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д.: 71.9. Найдено, %: С 63.89; Н 8.08; N 11.16; P 8.09; S 8.49. C₂₀H₃₀N₃PS. Вычислено, %: С 63.97; Н 8.05; N 11.19; P 8.25; S 8.54.

Синтез *N,N*-диалкиламидов бис[2-(2-пиридил)этил]селенофосфиновой кислоты 10–12 (общая методика). К раствору 1.0 ммоль бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинселенида (**3**) в 3 мл абсолютного диоксана при комнатной температуре (22–23 °С) прибавляют в течение 20 мин раствор 1.0 ммоль вторичного амина **2–4**, 1.0 ммоль Et₃N и 1.0 ммоль CCl₄ в 2 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивают ещё 25 мин при 22–23 °С. Гидрохлорид триэтиламмония отделяют фильтрованием. Фильтрат, согласно данным спектров ЯМР ³¹P, содержит следующие соединения: амид бис[2-(2-пиридил)этил]селенофосфиновой кислоты **10–12** (43–45%, δ_p 74.5–75.1 м. д.), диселенофосфинат триэтиламмония **13** (28–29%, δ_p 24.9 м. д.), бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксид **1** (12–13%, δ_p 33.4 м. д.) и амид бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиновой кислоты **7**, **8** (14–15%, δ_p 35.6–35.8 м. д.). Фильтрат упаривают при пониженном давлении. К полученному остатку, содержащему смесь указанных выше продуктов, добавляют 0.3 мл гексана, гексановый раствор удаляют декантацией. Процедуру экстракции целевых продуктов гексаном повторяют 8–10 раз. Гексановые вытяжки объединяют, растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток сушат при пониженном давлении, получают *N,N*-диалкиламиды бис[2-(2-пиридил)этил]селенофосфиновой кислоты **10–12**.

***N,N*-Диэтиламид бис[2-(2-пиридил)этил]селенофосфиновой кислоты (10)**. Вязкое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1096, 735 (P–N–C), 588 (P=Se). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.06 (6H, т, ³J = 7.1, 2CH₃); 2.26–2.36 (2H, м, PyCH₂); 2.56–2.67 (2H, м, PCH₂); 2.95–3.05 (2H, м, PyCH₂); 3.13–3.22 (6H, м, PCH₂, 2NCH₂); 7.06 (2H, д, д, ³J = 8.2, ³J = 5.1, 2H-5 Py); 7.16 (2H, д, ³J = 7.8, 2H-3 Py); 7.53 (2H, д, д, ³J = 8.2, ³J = 7.8, 2H-4 Py); 8.46 (2H, д, ³J = 5.1, 2H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (*J*, Гц): 16.2 (CH₃); 33.1 (PyCH₂); 34.4 (д, ¹J_{P-C} = 56.4, CH₂P); 41.9 (д, ³J_{P-C} = 2.6, NCH₂); 122.8 (C-5 Py); 124.5 (C-3 Py); 137.8 (C-4 Py); 150.8 (C-6 Py); 161.9 (д, ³J_{P-C} = 16.2, C-2 Py). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -70.7 (N Py); -341.2 (P–N). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д. (*J*, Гц): 73.5 (сателлит д, ¹J_{P-Se} = 720.9, P=Se). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ, м. д. (*J*, Гц): -352.3 (д, ¹J_{P-Se} = 720.9, P=Se). Найдено, %: С 54.77; Н 6.62; N 10.59; P 7.79; Se 19.92. C₁₈H₂₆N₃PSe. Вычислено, %: С 54.82; Н 6.65; N 10.66; P 7.85; Se 20.02.

***N,N*-Дипропиламид бис[2-(2-пиридил)этил]селенофосфиновой кислоты (11)**. Вязкое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1094, 731 (P–N–C); 594 (P=Se). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.88 (6H, т, ³J = 7.3, 2CH₃); 1.50–1.59 (4H, м, 2CH₂Me); 2.34–2.44 (2H, м, PyCH₂); 2.59–2.70 (2H, м, PCH₂); 3.01–3.12 (6H, м, PyCH₂, N(CH₂)₂); 3.18–3.28

(2H, м, РСН₂); 7.11 (2H, д, д, ³J = 8.3, ³J = 5.2, 2H-5 Py); 7.21 (2H, д, ³J = 7.6, 2H-3 Py), 7.59 (2H, д, д, ³J = 8.3, ³J = 7.6, 2H-4 Py), 8.51 (2H, д, ³J = 5.2, 2H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J, Гц): 11.2 (СН₃); 22.4 (СН₂Me); 31.7 (PyСН₂); 32.7 (д, ¹J_{P-C} = 56.7, СН₂P); 48.6 (NСН₂); 121.3 (C-5 Py); 122.9 (C-3 Py); 136.3 (C-4 Py); 149.2 (C-6 Py); 160.3 (д, ³J_{P-C} = 16.2, C-2 Py). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -70.5 (N Py); -342.7 (P-N). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д. (J, Гц): 74.4 (сателлит д, ¹J_{P-Se} = 755.2, P=Se). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ, м. д. (J, Гц): -349.2 (д, ¹J_{P-Se} = 755.2, P=Se). Найдено, %: С 56.76; Н 7.14; N 9.91; Р 7.26; Se 18.63. C₂₀H₃₀N₃PSe. Вычислено, %: С 56.87; Н 7.16; N 9.95; Р 7.33; Se 18.69.

N,N-Дибутиламид бис[2-(2-пиридил)этил]селенофосфиновой кислоты (12). Вязкое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1094, 731 (P-N-C), 594 (P=Se). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.86 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.4, 2СН₃); 1.17-1.27 (4H, м, 2СН₂Me); 1.40-1.47 (4H, м, 2СН₂Et); 2.28-2.38 (2H, м, PyСН₂); 2.54-2.64 (2H, м, РСН₂); 2.99-3.21 (8H, м, PyСН₂СН₂P, N(СН₂)₂); 7.05 (2H, д, д, ³J = 8.1, ³J = 5.0, 2H-5 Py); 7.16 (2H, д, ³J = 7.7, 2H-3 Py); 7.53 (2H, д, д, ³J = 8.1, ³J = 7.7, 2H-4 Py); 8.45 (2H, д, ³J = 5.0, 2H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J, Гц): 13.8 (СН₃); 20.0 (СН₂Me); 31.3 (СН₂Et); 31.6 (PyСН₂); 32.6 (д, ¹J_{P-C} = 56.5, СН₂P); 46.4 (NСН₂); 121.2 (C-5 Py); 122.9 (C-3 Py); 136.2 (C-4 Py); 149.1 (C-6 Py); 160.2 (д, ³J_{P-C} = 16.1, C-2 Py). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -70.5 (N, Py), -342.6 (P-N). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д. (J, Гц): 74.0 (сателлит д, ¹J_{P-Se} = 727.9, P=Se). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ, м. д. (J, Гц): -345.9 (д, ¹J_{P-Se} = 727.9, P=Se). Найдено, %: С 58.68; Н 7.58; N 9.29; Р 6.81; Se 17.46. C₂₂H₃₄N₃PSe. Вычислено, %: С 58.66; Н 7.61; N 9.33; Р 6.88; Se 17.53.

Синтез бис[2-(2-пиридил)этил]диселенофосфината триэтиламмония (13). Смесь 0.323 г (1.0 ммоль) бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинселенида **3** и 0.05 г (0.5 ммоль) Et₃N в растворе 5 мл ТГФ перемешивают при температуре 22-23 °С в течение 10 мин. Бис[2-(2-пиридил)этил]фосфин **14** идентифицируют в реакционной смеси (данные спектра ЯМР ³¹P) с заведомым образцом [13]. Тетрагидрофуран упаривают при пониженном давлении, остаток промывают 5 мл диэтилового эфира, сушат в вакууме и получают соединение **13**. Выход 0.206 г (82%), вязкий продукт. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2651, 2476 (HN⁺), 556, 484 (PSe₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.55 (9H, т, ³J = 7.3, СН₃); 2.77-2.84 (4H, м, P(СН₂)₂); 3.43-3.49, 3.53-3.59 (10H, м, N(СН₂)₃, 2PyСН₂); 7.68 (2H, д, д, ³J = 8.1, ³J = 4.8, 2H-5 Py); 7.83 (2H, д, ³J = 7.8, 2H-3 Py); 8.20 (2H, д, д, ³J = 8.1, ³J = 7.8, 2H-4 Py); 8.87 (2H, д, ³J = 4.8, 2H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (J, Гц): 9.6 (СН₃); 33.3 (PyСН₂); 43.5 (д, ¹J_{P-C} = 37.9, СН₂P); 46.9 (NСН₂); 122.7 (C-5 Py); 124.4 (C-3 Py); 139.2 (C-4 Py); 148.4 (C-6 Py); 161.7 (д, ³J_{P-C} = 16.6, C-2 Py). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -81.7 (N Py), -323.5 (HN⁺). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д. (J, Гц): 23.8 (сателлит д, ¹J_{P-Se} = 613.8, P=Se). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ, м. д. (J, Гц): -40.8 (д, ¹J_{P-Se} = 613.8, P=Se). Найдено, %: С 47.66; Н 6.38; N 8.33; Р 6.09; Se 31.29. C₂₀H₃₂N₃PSe₂. Вычислено, %: С 47.72; Н 6.41; N 8.35; Р 6.15; Se 31.37.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (гранты НШ-3230.2010.3 и МК-629-2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Ishikawa, T. Kido, T. Umeda, H. Ohyama, *Biosci., Biotechnol., Biochem.*, **56**, 1882 (1992).
2. S. Pikul, K. L. M. Dunham, N. G. Almstead, B. De, M. G. Natchus, M. V. Anastasio, S. J. McPhail, C. E. Snider, Y. O. Taiwo, L. Chen, C. M. Dunaway, F. Gu, G. E. Mieling, *J. Med. Chem.*, **42**, 87 (1999).
3. S. Dehghanpour, Y. Rasmi, M. Bagheri, *Mol. Diversity*, **11**, 47 (2007).
4. H. Kim, Y. K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee,

5. M. Hatano, T. Miyamoto, K. Ishihara, *Org. Lett.*, **9**, 4535 (2007).
6. D. B. G. Williams, S. J. Evans, H. de Bod, M. S. Mokhadinyana, T. Hughes, *Synthesis*, 3106 (2009).
7. A. V. Kharlamov, A. G. Vendilo, N. A. Bondarenko, *Russ. Chem. Bull.*, **55**, 2296 (2006).
8. P. O. Burgos, I. Fernandez, M. J. Iglesias, S. Garcia-Granda, F. L. Ortiz, *Org. Lett.*, **10**, 537 (2008).
9. R. H. Crampton, S. E. Hajjaji, M. E. Fox, S. Woodward, *Tetrahedron: Asymmetry*, **20**, 2497 (2009).
10. M. Bochmann, G. C. Bwembya, N. Whilton, X. Song, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, A. Karaulov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1887 (1995).
11. M. Bochmann, G. C. Bwembya, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2813 (1995).
12. X. Song, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2689 (1997).
13. Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, К. В. Непомнящих, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова, *ЖОХ*, **70**, 43 (2000).
14. N. K. Gusarova, M. V. Bogdanova, N. I. Ivanova, N. A. Chernysheva, B. G. Sukhov, L. M., Sinegovskaya, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. D'yachenko, B. A. Trofimov, *Synthesis*, 3103 (2005).
15. Н. И. Иванова, П. А. Волков, Л. В. Байкалова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, *ХТС*, 1669 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1365 (2008)].
16. В. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, *Mendeleev Commun.*, **19**, 295 (2009).
17. Э. Е. Нифантьев, *Химия гидрофосфорильных соединений*, Наука, Москва, 1983.
18. A. Hassner, C. Stumer, in *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Elsevier, New York, 2002, vol. 22, p. 443.
19. Б. А. Трофимов, А. В. Артемьев, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, *Докл. АН*, **428**, 338 (2009).
20. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976.
21. *Chemical Catalog Alfa-Aesar, Research Chemicals Metals and Materials*, Karlsruhe (Germany), 2006–2007.

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

Поступило 7.02.2011