

УДК 547.793.2+547.26'118

**НОВАЯ НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ
ФОСФОРИЛОВАНИЯ
ДИХЛОРДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА
ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ**

*И.В. Галкина, Е.В. Тудрий, Л.М. Юсупова,
О.Н. Катаева, Г. Люфтманн, В.И. Галкин*

Аннотация

Изучена новая реакция фосфорилирования дихлординитробензофуросана трифенилфосфином. Установлено необычное течение реакции с участием бензофуросановых нитрогрупп в качестве реакционных центров. Показано, что в результате реакции образуется устойчивый дифенолятный дифосфатаин с большим вкладом мезомерной кетоилидной формы и хлористый нитрозил, который в процессе реакции распадается на оксид азота и молекулярный хлор. Строение продукта подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: трифенилфосфин, дихлординитробензофуросан, фосфорилирование, необычная структура продукта, рентгеноструктурный анализ, механизм реакции.

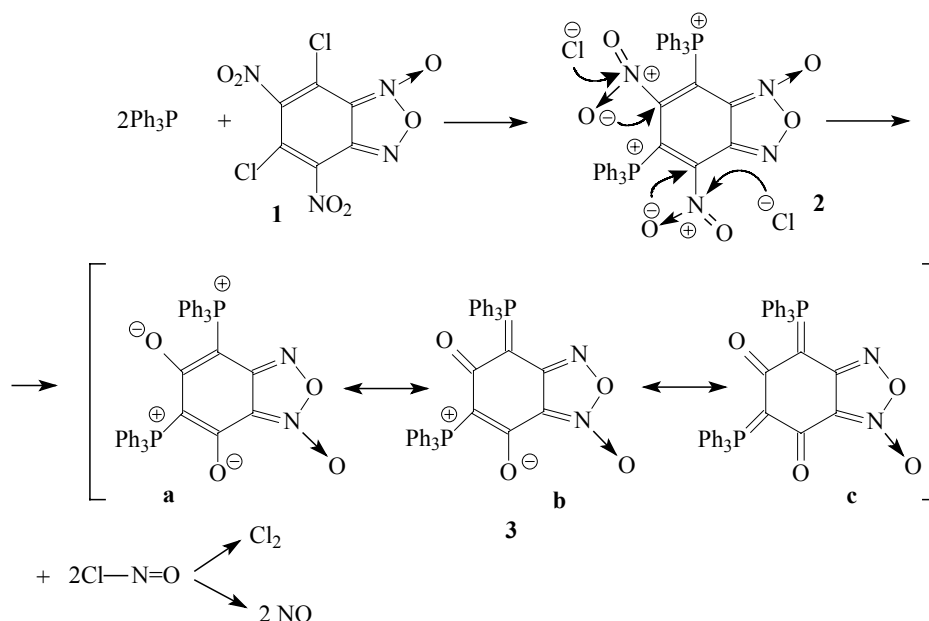
Введение

5,7-Дихлор-4,6-динитробензофуросан (**1**) представляет собой достаточно уникальную и весьма реакционноспособную систему с электрофильным бензофуросановым циклом, склонным к реакциям нуклеофильного замещения в силу одновременного присутствия мощных электроноакцепторных заместителей и легко уходящих групп. В частности, в литературе широко изучены реакции замещения подвижных атомов хлора бензофуросанового цикла различными аминами [1]. При этом следует отметить, что продукты аминирования, как и сам исходный 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуросан, обладают выраженной антибактериальной и фунгицидной активностью [2, 3], а также являются донорами оксида азота [4, 5]. В то же время в литературе до сих пор отсутствуют сведения о фосфорилировании бензофуросана **1** фосфорными нуклеофилами, хотя введение в его молекулу биогенных фосфорорганических заместителей, безусловно, является интересным как с теоретической точки зрения, так и в плане потенциальной биологической активности.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе исследовано взаимодействие замещенного бензофуросана **1** с трифенилфосфином. Фосфорилирование 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуросана (**1**) трифенилфосфином при соотношении реагентов 1 : 2 протекает легко при комнатной температуре и приводит к продукту бис-фосфори-

лирования, однако взаимодействие происходит не по обычной схеме простого нуклеофильного замещения. Оно не останавливается на стадии образования 5,7-(бис-трифенилфосфонио)-4,6-динитробензофуросанилдихлорида (**2**), а протекает дальше с элиминированием двух молекул оксида азота и молекулы хлора с образованием в конечном итоге стабильного дифосфорилированного продукта **3** предположительно по следующей схеме:



При этом строение конечного продукта **3** может быть описано серией мезомерных форм от дифенолятного дифосфобетаина **3a** до дикетодиолида фосфора **3c**. Состав и строение продукта **3** доказывали элементным анализом и комплексом современных физических и физико-химических методов.

В масс-спектре с химической ионизацией отчетливо фиксируется пик протонированного молекулярного иона $[\text{M-H}]^+$ с массой 689 у. е. (рис. 1).

На кривых совмещенного ТГ/ДСК-анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) продукта **3** (рис. 2) фиксируется несколько ступеней разложения, сопровождаемых экзоэффектами. Первая ступень разложения (начало 139.5 °С) сопровождается потерей массы 2.39%, что практически идеально соответствует удалению 1 молекулы кристаллизационной воды на 1 молекулу продукта. Экзотермический пик 235 °С на ДСК кривой связан с полным разложением образовавшегося соединения **3**. Отсутствие на дериватограмме эндо-пиков плавления вплоть до температуры разложения указывает на то, что температура плавления очень высока и лежит выше температуры разложения, что достаточно характерно для солевых бетаиновых структур. В то же время данные ТГ/ДСК свидетельствуют о весьма высокой термической стабильности данного соединения, что может оказаться крайне важным в случае его возможного практического использования.

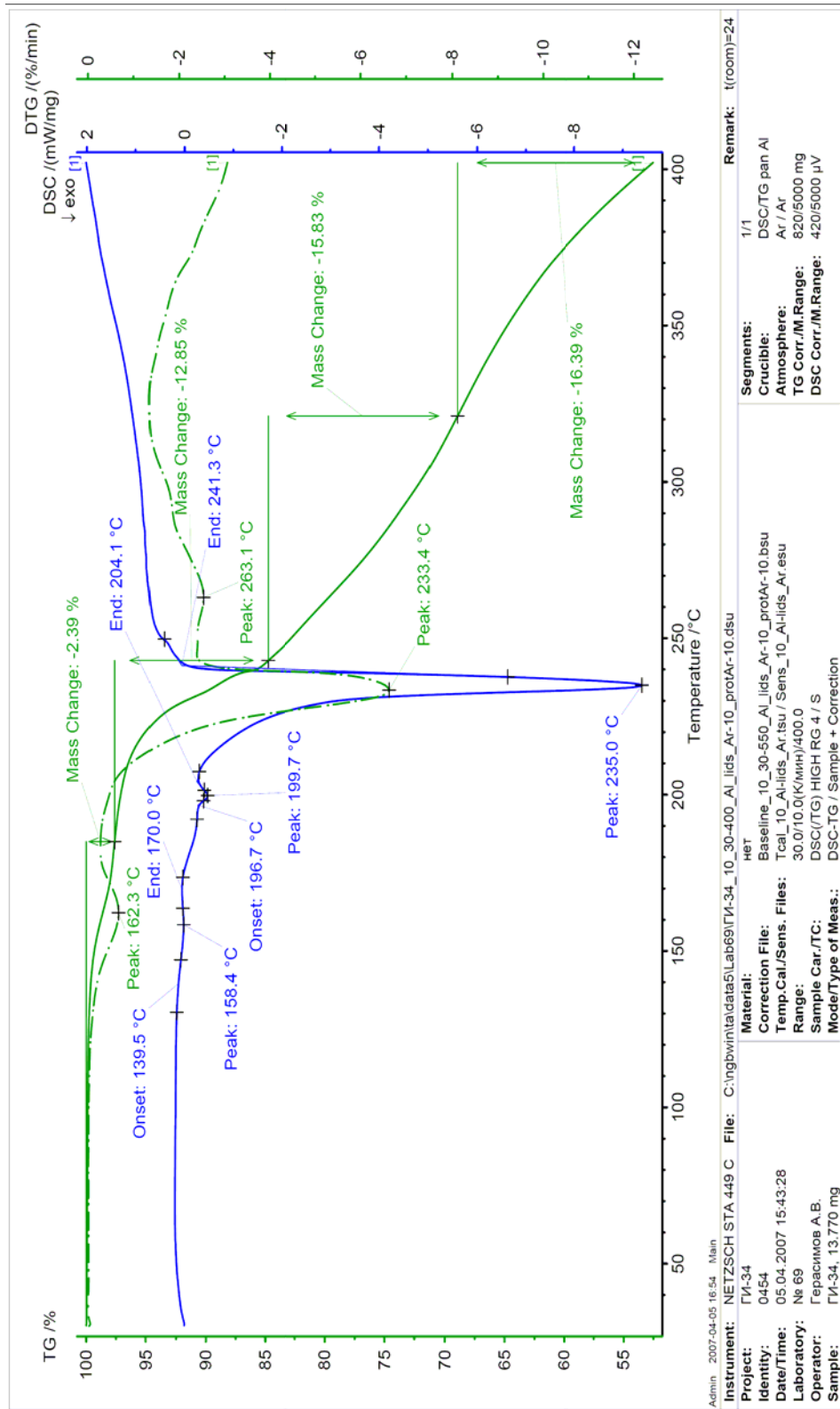


Рис. 2. Результаты совмещенного ТГ/ДСК анализа продукта 3

Окончательно строение полученного продукта **3** доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 3). Распределение длин связей свидетельствует о том, что молекулярная структура продукта **3** в кристалле более близка к илидной мезомерной форме **3с**. Так, среднее значение для илидной P=C-связи (1.72 Å), взятое из Кэмбриджской кристаллографической базы данных (Cambridge Crystallographic Data Base) [6], в пределах экспериментальной ошибки в точности совпадает с установленным для продукта **3**. При этом, однако, C=O-связи данной мезомерной формы слегка удлинены, тогда как C–C-связи бензоидного цикла короче обычной ординарной C–C-связи. Таким образом, вклад других мезомерных форм (**3а**, **б**) наряду с илидной (**3с**) также значим. Кроме того, рентгеноструктурные данные подтвердили сделанный выше на основе ТГ/ДСК-анализа вывод о присутствии в кристаллической решетке продукта **3** молекулы кристаллизационной воды (на рис. 3 не показана), координированной соответственно к C=O- и N→O-фрагментам соседних молекул посредством водородных связей.

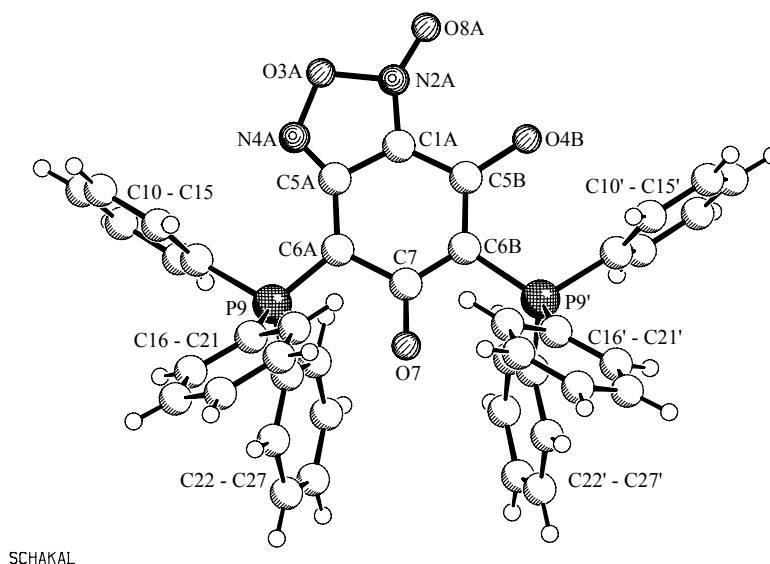


Рис. 3. Молекулярная структура продукта **3**

Сама реакция протекает легко с характерным интенсивным изменением окраски. Реакционная смесь окрашивается от желтого через красный в темно-вишневый цвет, после чего с течением времени наблюдается выпадение кристаллов белого цвета с $T_{\text{разл}} 235$ °С. Выход конечного продукта **3** после выделения и очистки составляет около 75%. В ЯМР ^{31}P -спектрах продукта **3** фиксируется единственный сигнал, причем химический сдвиг ядра атома фосфора δ_{P} весьма существенно зависит от природы растворителя, варьируя от 23.74 м. д. в ДМСО через 25–27 м. д. в спирто-эфирных смесях с различным соотношением спирта и эфира до 27.71 м. д. в чистом этаноле. Такая чувствительность величины химического сдвига к природе растворителя очень характерна именно для мезомерных соединений, способных подстраивать свою электронную структуру

под конкретные сольватационные возможности растворителя. В данном конкретном случае можно с большой вероятностью предположить, что если в кристаллическом состоянии и в растворах апротонных растворителей доминирует дикетодиилидная мезомерная форма **3с**, то в протонодонорных растворителях, способных эффективно сольватировать фенолятные центры за счет прочных водородных связей, преобладающим становится вклад фенолятных фосфатаиновых мезомерных форм **3а** и **3б**.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые показана возможность фосфорилирования дихлординитробензофуроксана трифенилфосфином и установлено необычное течение реакции с участием бензофуроксано-вых нитрогрупп в качестве реакционных центров. Ранее подобные реакции нитробензофуроксанов и других ароматических нитросоединений в литературе описаны не были. Весьма интересным является и полученный продукт реакции **3**, способный в зависимости от условий существовать в различных мезомерных формах – от дифенолятного дифосфатаина **3а** до дикетодиилида **3с**. При этом следует подчеркнуть, что известные в литературе методы синтеза как фенолятных фосфатаинов, так и илидов фосфора, как правило, весьма трудоемки и многостадийны. В данном же случае продукт **3** получается легко и с хорошим выходом.

Что касается предложенной схемы реакции, то она пока носит предварительный характер. Поэтому дальнейшее изучение и уточнение схемы ее протекания необходимо. Нельзя, например, исключить, что эта реакция либо отдельные ее стадии могут включать процессы одноэлектронного переноса, то есть протекать не по гетеролитическому, а по ион-радикальному механизму, что может составить предмет будущих исследований.

Экспериментальная часть

К раствору 0.524 г (0.002 моль) трифенилфосфина в 10 мл смеси (1 : 1 по объему) этилового спирта и диэтилового эфира медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 0.295 г (0.001 моль) дихлординитробензофуроксана в 10 мл такой же смеси спирта и эфира. При небольшом саморазогревании реакционная смесь постепенно окрасилась в темно-вишневый цвет. Реакцию проводили при постоянном перемешивании до видимого прекращения выделения NO и Cl₂ (1.5–2 ч), после чего выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем помещали в холодильник (5 °С). С течением времени из маточного раствора выпадали кристаллы продукта, которые после промывания эфиром и высушивания в вакууме представляли собой белое кристаллическое вещество с $T_{\text{разл}}$ 235 °С. Выход продукта 0.515 г (74.86%).

Элементный анализ продукта **3**: C₄₂H₃₀N₂O₄P₂·H₂O.

Вычислено, %: С 71.39, Н 4.53, N 3.97, Р 8.78.

Найдено, %: С 71.33, Н 4.27, N 4.11, Р 9.06.

В ЯМР ³¹P-спектре фиксируется единственный сигнал, причем химический сдвиг ядра атома фосфора δ_{P} весьма существенно зависит от природы растворителя, варьируя от 23.74 м. д. в ДМСО через 25–27 м. д. в спирто-эфирных смесях с различным соотношением спирта и эфира до 27.71 м. д. в чистом этаноле.

В масс-спектрах наблюдаемый пик с m/z 689 соответствует протонированной молекуле $C_{42}H_{31}N_2O_4P_2 [M + H^+]$.

Масс-спектральные исследования проведены на приборе Quattro LCZ (Waters-Micromass, Manchester, UK).

Дериватограмма ТГ/ДСК записана на приборе NETZSCH STA 449C в интервале температур от 20 до 400 °C со скоростью нагрева образца 10 °C в минуту в среде аргона.

ЯМР ^{31}P -спектральные исследования проведены на ЯМР-спектрометре ALANS-400.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на диффрактометре Nonius Карра CCD, оборудованном вращающимся анодным генератором Nonius FR591.

Авторы благодарны доктору Роланду Фрëхлиху (Dr. Roland Frëchlich) за предоставленную возможность проведения рентгеноструктурного эксперимента в Университете Мюнстера (ФРГ), О.И. Гнездилову (КФТИ КазНЦ РАН) за снятие спектров ЯМР и А.В. Герасимову (Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ) за регистрацию дериватограммы ТГ/ДСК.

Summary

I.V. Galkina, E.V. Tudriy, L.M. Yusupova, O.N. Kataeva, H. Luftmann, V.I. Galkin.
A New Unusual Reaction of Phosphorylating Dichlorodinitrobenzofuroxan by Triphenylphosphine.

A new reaction of phosphorylating dichlorodinitrobenzofuroxan by triphenylphosphine has been studied. An unusual proceeding of the reaction with the participation of benzofuroxan nitrogroups as reactive centers has been stated. It is shown that the reaction results in forming of the stable diphenolate diphosphobetaine with a great participation of mesomeric ketoilide structure. Another reaction product is nitrosyl chloride, which is unstable and is decomposed into nitrogen oxide and molecular chlorine during the reaction. The structure of the product obtained has been confirmed by X-ray analysis.

Key words: triphenylphosphine, dichlorodinitrobenzofuroxan, phosphorylation, unusual product structure, X-ray analysis, reaction mechanism.

Литература

1. *Roger W. Read, Norris W.P.* The nucleophilic substitutions reactions of 5- and 7-chloro-4,6-dinitrobenzofurazan 1-oxide by aromatic amines // *Aust. J. Chem* – 1985. – V. 38, No 3. – P. 435–445.
2. Пат. 2255935 Российская Федерация. 5,7-Дизамещенный-4,6-динитробензофуроксан общей формулы $C_6N_4O_6(R_1)_2$, обладающий акарицидной и бактерицидной активностью /Л.М. Юсупова, И.Ф. Фаляхов, Л.В. Спатлова, Т.В. Гарипова; опубл. 10.07.2005, Бюл. № 19.
3. *Haynes J.W.* Bactericides benzofuroxans // *Chem. Abstr.* – 1977. – No 86. – P. 151443.
4. *Bohn H., Brendel J., Martorana P.A., Schonafinger K.* Cardiovascular actions of the furoxan CAS 1609, a novel nitric oxide donor // *Brit. J. Pharmacol.* – 1995. – V. 114. – P. 1605–1612.
5. *Mu L., Feng S.S., Go M.L.* Study of synthesis and cardiovascular activity of some furoxan derivatives as potential NO-donors // *Chem. Pharm. Bull.* – 2000. – V. 48, No 6. – P. 808–816.

6. Cambridge Structural Database System, Version 5.27. – Cambridge Crystallographic Data Centre, 2006.

Поступила в редакцию
12.10.07

Галкина Ирина Васильевна – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *vig54@mail.ru*

Тудрий Елена Вадимовна – аспирант кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Юсупова Луиза Магдануровна – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота Казанского государственного технологического университета.

Катаева Ольга Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань.

Люфтман Генрих – научный сотрудник Института органической химии Университета Мюнстера (ФРГ).

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.