



БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

том 16 • №10• 1990

УДК 547.26'118.057

© 1990 г.

Л. Л. Данилов, С. Д. Мальцев, В. Н. Шибаев

МЕХАНИЗМ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ МОНО(ТЕТРА-*n*-БУТИЛАММОНИЙ)ФОСФАТОМ И ТРИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОМ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Недавно нами был разработан эффективный метод фосфорилирования полипренолов моно(тетра-*n*-бутиламмоний)фосфатом и трихлорацетонитрилом в хлороформе и получен с высоким выходом ряд полипренилфосфатов [1] и ретинилфосфат [2]. При этом было найдено, что высшие пренилсодержащие фосфаты образуются в процессе реакции лишь в миорных количествах, т. е. наблюдается резкое преобладание фосфорилирования слабого нейтрального нуклеофила над процессом конденсации фосфатов в условиях недостатка спиртового компонента. Такое необычное направление реакции требовало рационального объяснения.

В настоящей работе мы сообщаем о результатах исследования механизма этого процесса. С этой целью с помощью спектроскопии ^{31}P -ЯМР было изучено взаимодействие трихлорацетонитрила с солями фосфорной кислоты, содержащими различные катионы. В качестве спиртового компонента мы использовали *трет*-бутанол для удобства наблюдения сигналов его фосфорилированных производных, находящихся в значительно более сильном поле, чем сигналы первичных фосфорилированных производных, а также для определения способности реагента фосфорилировать третичные спирты *.

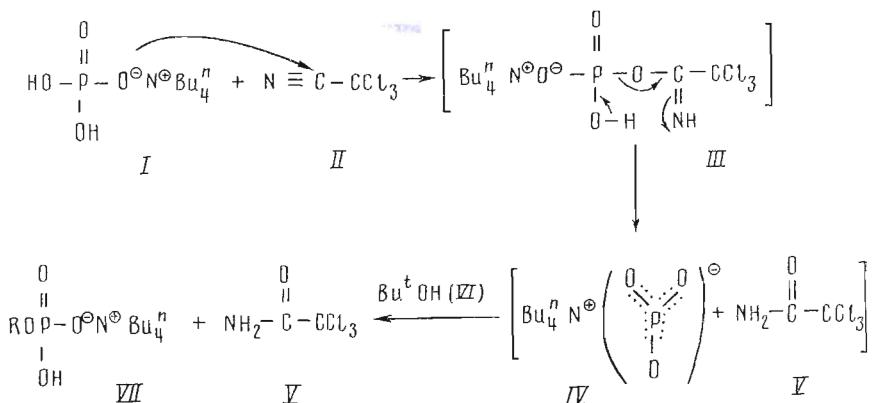
Было найдено, что после смешения раствора моно(тетра-*n*-бутиламмоний)фосфата (I) в абс. хлороформе или хлористом метилене с *трет*-бутанолом (VI) и последующего прибавления трихлорацетонитрила (II) (конечная концентрация всех реагентов 0,1 М) при комнатной температуре в спектрах ^{31}P -ЯМР реакционной смеси наблюдалась быстрая убыль сигнала соединения (I) (δ +3,0, время полупревращения около 15 мин) и появление основного сигнала *трет*-бутилфосфата (VII) (δ -1,6) и слабых сигналов пирофосфатов в области δ -8,0. Через 24 ч в реакционной смеси присутствовало 6% неорганического фосфата и 76% *трет*-бутилфосфата, около 18% общего количества фосфата приходилось на сигналы в пирофосфатной области. При введении в реакцию вместо спирта (VI) эквимолярной смеси *трет*- и *n*-бутанола эффективность фосфорилирования третичного и первичного спирта была практически одинаковой (для *n*-бутилфосфата δ +1,8).

В случае использования третичной соли фосфорной кислоты реакция протекала значительно медленнее. Проведение аналогичного эксперимента с моно(три-*n*-бутиламмоний)фосфатом, трихлорацетонитрилом и *трет*-бутанолом (конечная концентрация реагентов 0,25; 0,33 и 0,25 М соответственно) показало, что в этом случае образование конденсированных фосфатов резко преобладает над процессом фосфорилирования спирта. Наблюдалась последовательная конденсация фосфата (δ +2,8) в неорганический пирофосфат (δ -10,7), триполифосфат (δ -10,0 д, -23,8т,

* Контроль за ходом изменений, происходящих в реакционных смесях, осуществляли с помощью прибора Bruker AC-200 (ФРГ, рабочая частота 81,015 МГц, внешний стандарт — 85% ортофосфорная кислота).

$J_{P,P}$ 20 Гц) и высшие фосфаты вплоть до циклического триметаfosфата (δ — 22,0), содержание *трет*-бутилфосфата в конечной смеси не превышало 1%. Время полупревращения исходного фосфата составляло около 27 ч, через 450 ч реакционная смесь содержала неорганический фосфат, пирофосфат, сумму три- и тетраполифосфата и циклический триметаfosфат (соответственно 15, 28, 35 и 26%). Состав продуктов оказался аналогичным составу продуктов реакции моно(*три-n*-бутиламмоний)fosфата с трихлорацетонитрилом в тетраметилмочевине [3].

Сопоставляя результаты взаимодействия трихлорацетонитрила с солями фосфорной кислоты, можно заметить, что протекание реакции при прочих равных условиях определяется природой солеобразующего катиона и резко различается для четвертичной и третичной аммониевых солей. Результаты взаимодействия моно(*тетра-n*-бутиламмоний)fosфата с трихлорацетонитрилом и спиртом могут быть наилучшим образом объяснены предположением о протекании реакции фосфорилирования в этом случае по диссоциативному механизму с промежуточным образованием метаfosфат-аниона (IV) (см. схему), элиминирование которого может быть облегчено за счет сильного электростатического отталкивания атомов $-O^-$, заряд которых слабо экранирован катионом *тетра-n*-бутиламмония. В случае моно(*три-n*-бутиламмониевой) соли подобной высокоактивной фосфорилирующей частицы, по-видимому, не образуется вследствие существования тесной ионной пары «катионтретичного аммония — анион фосфорной или замещенной фосфорной кислоты», и реакция следует обычному бимолекулярному механизму замещения у атома фосфора.



На образование метаfosфат-аниона (IV) из моно(*тетра-n*-бутиламмоний)fosфата указывает предпочтительное фосфорилирование нейтральных нуклеофилов по сравнению с заряженными, а также малая чувствительность реакции к пространственным затруднениям в молекуле фосфорилируемого спирта. Хотя предполагаемых промежуточных частиц (III) и (IV) не удалось зарегистрировать с помощью спектров ^{31}P -ЯМР (очевидно, вследствие их высокой реакционной способности), описанные факты служат убедительными аргументами в пользу протекания реакции фосфорилирования в этом случае по механизму элиминирования-присоединения (ср. [4]).

Авторы глубоко благодарны А. В. Игнатенко за съемку спектров ^{31}P -ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Данилов Л. Л., Мальцев С. Д., Шибаев В. Н. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 9. С. 1287—1289.
- Данилов Л. Л., Мальцев С. Д., Шибаев В. Н. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 9. С. 1293—1294.
- Glonek T., van Wazer J. R., Myers T. C. // Bioinorg. Chem. 1971. V. 1. No. 1. P. 1—22
- Ramirez F., Marecek J. F. // Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. No. 4. P. 1021—1045.

Поступило в редакцию
28.XII.1989

L. L. DANILOV, S. D. MALTSEV, V. N. SHIBAEV

THE MECHANISM OF PHOSPHORYLATION OF ALCOHOLS WITH
TETRA-*n*-BUTYLAMMONIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE
AND TRICHLOROACETONITRILE

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow

The reaction of tetra-*n*-butylammonium dihydrogen phosphate and trichloroacetonitrile in dry chloroform was studied with the use of ^{31}P NMR spectroscopy. The results obtained are consistent with the intermediate formation of metaphosphate-anion in the reaction. The course of the reaction differed from the analogous reaction with tri-*n*-butylammonium dihydrogen phosphate as the reagent.