

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1983

ТОМ LII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547+547.558.1

ФОСФОР-УГЛЕРОДНАЯ ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И.

Рассмотрены новые виды прототропной таутомерии, при которой протон мигрирует между атомом углерода и фосфорсодержащей функциональной группой. Показано, что во всех случаях положение таутомерного равновесия определяется относительной кислотностью форм: СН-кислотностью форм, у которых протон находится при атоме углерода, и РН- или РХН-кислотностью (X=O, S и т. п.) таутомеров, содержащих протон в фосфорной группе. В связи с этим привлекается способ оценки относительной кислотности форм при помощи констант σ^F заместителей при атоме фосфора и констант σ^C заместителей при центральном атоме углерода, характеризующих ацидифицирующее влияние этих заместителей.

Показано, что во всех случаях положение равновесия определяется общими закономерностями протолитического кислотно-основного таутомерного равновесия.

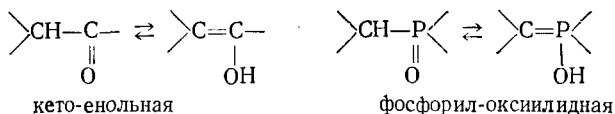
Библиография — 75 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

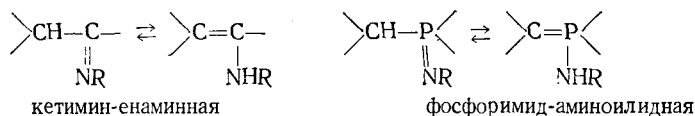
I. Введение	1761
II. Двухатомная фосфор-углеродная таутомерия	1763
III. Трёхатомная фосфор-углеродная таутомерия	1778
IV. Заключение	1791

I. ВВЕДЕНИЕ

Под фосфор-углеродной прототропной таутомерией мы понимаем такой вид таутомерии, при котором протон мигрирует между атомом углерода и фосфорсодержащей функциональной группой. В принципе фосфор-углеродные таутомерные системы могут быть выведены из их чисто органических прототипов путем замены группировки, принимающей протон от углерода, на фосфорсодержащую группу. Так, из кетенольной системы выводится система фосфорил-оксилидная:

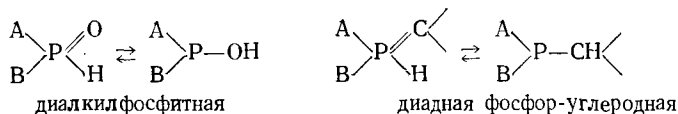


Из кетимино-енаминной таутомерии точно так же может быть выведена таутомерия фосфоримид-аминоилидная:



Кроме того, благодаря легкости, с которой фосфор изменяет свою ковалентность с 3 на 4, в химии фосфорорганических соединений широко

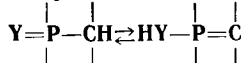
известны диадно-таутомерные системы типа диалкилфосфитов и их многочисленных аналогов. Здесь по обратной аналогии — при замене гетероатома, связанного с фосфором, на углерод — может быть выведена диадная фосфор-углеродная таутомерия:



Можно показать, что все виды фосфор-углеродной таутомерии составляют единую группу равновесий, общим признаком которых является переход протона от α -атома углерода к фосфорсодержащей функциональной группе (табл. 1).

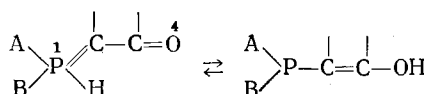
ТАБЛИЦА 1

Систематика фосфор-углеродных прототропных систем

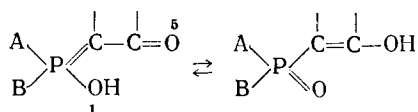


Y	Тип таутомерии	Общая формула
Пара электронов	диадная, типа таутомерии диалкилфосфитов	$\text{>P-CH} \rightleftharpoons \text{HP=C}$
O	триадная, фосфорил-оксилидная	$\text{O=P-CH} \rightleftharpoons \text{HO-P=C}$
S	триадная, тиофосфорил-меркаптолидная	$\text{S=P-CH} \rightleftharpoons \text{HS-P=C}$
RN	триадная, фосфоримид-аминолидная	$\text{RN=P-CH} \rightleftharpoons \text{RNH-P=C}$
C	триадная, углерод-фосфор-углеродная	$\text{>C=P-CH} \rightleftharpoons \text{CH-P=C}$

Кроме перечисленных фосфор-углеродных диадных и триадных таутомерных систем возможны винилогичные им системы. Сюда может, например, быть отнесена тетрадная система, в которой происходит не 1,2- (диадный), а 1,4-переход протона:



Можно упомянуть также пентадную систему, в которой протон переходит из положения 1 в положение 5:



Хотя формально эти системы не подходят под определение, приведенное выше (в последней из них, например, протон переходит от атома кислорода фосфорсодержащей функциональной группы к атому кислорода карбонильной группы), однако кетоформа здесь одновременно является илидной, и для атома фосфора сохраняется тип перехода $\text{Y}=\text{P}-\text{C} \rightleftharpoons \text{HY}-\text{P}=\text{C}$, что позволяет эти сложные системы условно

относится к фосфор-углеродным. Кроме того, как будет показано ниже, в таких системах, наряду с пентадным или тетрадным переходами от кислорода или от фосфора к кислороду и обратно, всегда присутствует типичный фосфор-углеродный 1,2- или 1,3-переход.

Как известно, положение любого прототропного таутомерного равновесия определяется относительной кислотностью форм в данных экспериментальных условиях, т. е.

$$K = c_1/c_2 = K_2/K_1$$

где c_1 и c_2 — концентрации форм 1 и 2, а K_1 и K_2 — их константы диссоциации. Практически таутомерное равновесие наблюдается в тех случаях, когда константы диссоциации форм различаются не более, чем на 1—3 порядка (конечно, этот предел зависит от чувствительности принятого метода анализа или расчета таутомерной системы). Если же различие между константами диссоциации велико, то равновесие практически полностью смещается в сторону той формы, константа диссоциации которой меньше.

Если с этим критерием обратиться к типичным фосфоруглеродным системам, к диадной >CH-P< или триадной >CH-P=O , то яс-

но, что превращение в илидные формы >C=P-H или >C=P-OH

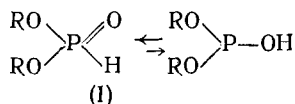
будет происходить только в том случае, когда кислотность СН-форм станет сравнимой либо превысит кислотность РН- или ОН-форм. Вместе с тем известно, что РН-кислотность и, особенно, ОН-кислотность обычно выше СН-кислотности. Для того, чтобы СН-кислотность могла стать равной или большей, чем кислотность ХН-форм, необходимо достаточно сильное ацидифицирующее влияние групп, присоединенных к углероду. Поэтому илидные формы могут наблюдаться в тех случаях, когда к α -атому углерода присоединены сильно электроотрицательные группы, такие как COR, SO_2R , CN и др. Разумеется, соотношение кислотных свойств форм зависит от многих внутримолекулярных и внешних факторов. Однако в первом приближении бывает достаточно оценить ацидифицирующее влияние заместителей, присоединенных к атомам углерода и фосфора. Такой оценочный подход помог найти некоторые новые виды таутомерии, которым посвящен настоящий обзор.

II. ДИАДНАЯ ФОСФОР-УГЛЕРОДНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

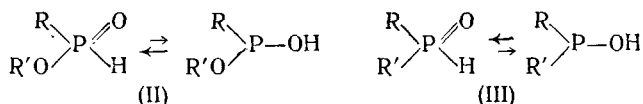
Как упоминалось, диадная фосфор-углеродная система структурно родственна другим диадам: фосфор-кислородной, фосфор-сернистой и фосфор-азотистой. Поэтому ниже сначала приведены некоторые важные сведения об этих системах.

1. Фосфор-кислородные, фосфор-сернистые и фосфор-азотистые диады

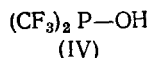
Изо всех видов диадно-таутомерных веществ, известных в органической химии, фосфорорганические диады изучены в наибольшей степени. К ним относятся, прежде всего, диалкилфосфиты (I), исследованию таутомерии которых положил начало еще А. Е. Арбузов [1] более 75 лет назад:



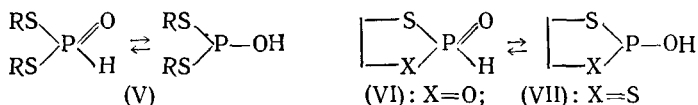
Хотя заключение об их таутомерии было сделано давно [2], доказательство существования гидроксильной формы было найдено много позже при кинетических изотопных исследованиях [3, 4]. Естественно, сюда же относятся О-алкилалкилфосфониты (II) и диалкилфосфиниты (III):



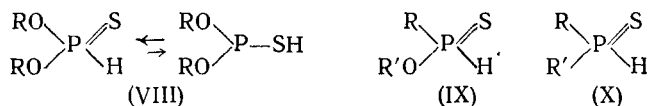
Во всех соединениях этого типа таутомерное равновесие смещено в сторону формы с четырехкоординированным фосфором. Лишь в случае *бис*(трифторметил)фосфинита (IV), наоборот, присутствует только форма с трехвалентным атомом фосфора [5]:



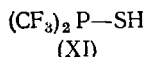
Позже в литературе появились указания, что S,S-диалкил дитиофосфиты (V), а также циклические тиолфосфиты (VI) и (VII) представляют собой таутомерные смеси двух форм [6—8]:



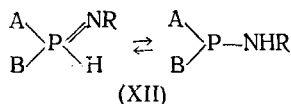
O,O-Диалкилмонотиофосфиты (VIII), сернистые аналоги фосфитов, были впервые исследованы авторами этой статьи в начале 50-х гг. [9]. Здесь также в обычных случаях таутомерное равновесие смещено в сторону тионных форм; подобным образом ведут себя O-алкилтиофосфониты (IX) и диалкилтиофосфиниты (X):



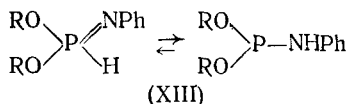
По проведенной оценке это равновесие смещено в еще большей степени, чем у диалкилфосфитов, и лишь *бис*(трифторметил)тиофосфинит (XI) представлен только в тиольной форме [10]:



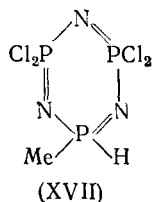
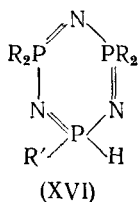
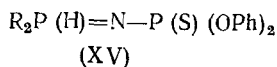
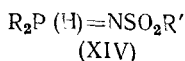
Что же касается амидофосфитов и их аналогов (XII), то отношения здесь иные:



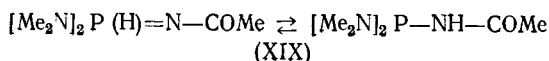
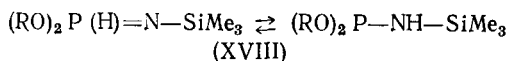
В обычных случаях, когда A, B и R — алкильные, арильные или алкоксильные группы, таутомерное равновесие смещено в сторону аминной формы с атомом трехвалентного фосфора [11]. Впервые это было показано Кабачником и Гиляровым [12] на примере диалкиланилидофосфитов (XIII):



В отличие от кислородных и сернистых диад, в случае амидофосфитов вторую, т. е. PH-форму удалось наблюдать на значительно большем числе примеров — для соединений (XIV) [13], (XV) [13], (XVI) [14] и (XVII) [15]:

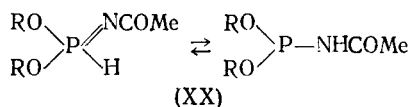


Были также найдены случаи таутомерного равновесия обеих форм [16, 17]:

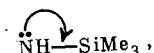


У диалкилфосфитов (I) и их сернистых аналогов (VIII) РН-формы обладают гораздо более слабыми кислотными свойствами, чем ОН- и, особенно, SH-формы. Поэтому равновесие, как правило, смещено в сторону РН-форм. И лишь введение двух трифторметильных или циклических этилендитиольных групп к фосфору может столь сильно повысить кислотность РН-формы, что она превзойдет кислотность ОН- или SH-форм, в сторону которых и сместится равновесие [18].

В случае амидофосфитов и их аналогов (XII) кислотность NH-форм ниже, чем кислотность РН-форм; соответственно, NH-формы преобладают в равновесии. Однако различие в кислотности форм здесь не так велико; при применении подходящих заместителей при азоте и фосфоре можно легко изменять относительные кислотности форм и таким образом влиять на положение равновесия. Так, например, известно, что равновесие (XX) смещено в сторону аминформы [19].

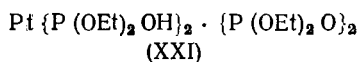


Однако, если сильно электроноакцепторные алкоксигруппы при фосфоре заменить на более донорные диалкиламиногруппы [см. (XIX)], то кислотные свойства Р—Н-связи понизятся, в таутомерном равновесии удастся наблюдать и РН-, и NH-формы [17]. Если же к атому азота системы (XX) ввести вместо ацетильной группы триметилсилильную [см. (XVIII)], то благодаря эффекту *p-d*-сопряжения:

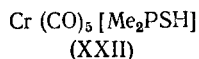


атом азота приобретет частичный положительный заряд, кислотность N—H-связи возрастет, и снова в таутомерном равновесии появятся обе формы, что и наблюдалось в эксперименте [16].

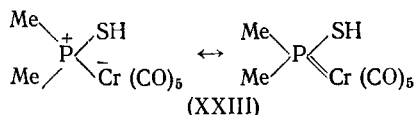
В литературе имеются указания, что ОН-форма диалкилфосфитов может быть стабилизирована при включении ее в комплекс с ионом переходного металла. Таков, например, комплекс (XXI), найденный в 1944 г. Гринбергом и Троицкой [20, 21]:



Можно также сослаться на комплекс $Mo(CO)_5[Ph_2PONH]$ [22] и ряд других [23]. Диалкилтиофосфиты образуют подобные комплексы в SH-форме, например, (XXII) [24, 25]:



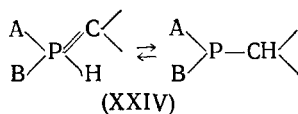
Однако при обсуждении этих и аналогичных комплексов не следует забывать, что речь идет не о свободных (сольватированных молекулами растворителя) таутомерных формах с трехвалентным атомом фосфора, а о соединениях другого типа (XXIII), содержащих четырехкоординированный атом фосфора:



Поэтому рассматривать такие примеры, как случаи «стабилизации» фосфитов с трехвалентным фосфором, неправомерно.

2. Фосфор-углеродные диадные системы

Как упоминалось выше, фосфор-углеродная диадная система (XXIV) представляет собой углеродистый аналог диалкилфосфитной диады.



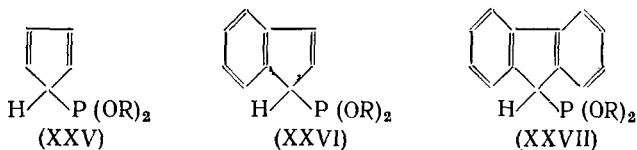
Это — последняя из четырех возможных фосфорных диад:



а) Фосфор-углеродные диады, существующие в СН-форме

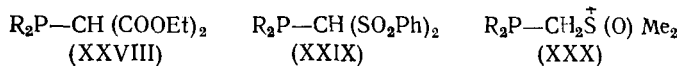
К фосфор-углеродным диадным системам относятся, прежде всего, О,О-диалкилфосфониты $(\text{RO})_2\text{P} \text{—} \text{CHR}_2'$, О-алкилфосфиниты $(\text{RO})\text{R}'\text{P} \text{—} \text{CHR}_2''$ и третичные фосфины $\text{R}_2\text{P} \text{—} \text{CHR}_2'$, содержащие α -атом водорода. Однако с точки зрения возможности диадной фосфор-углеродной таутомерии их ранее не рассматривали. И действительно, эти вещества всегда представлены в виде СН-форм с трехвалентным атомом фосфора. Так как кислотные свойства С—Н-связи еще менее выражены, чем связи N—H, смещение равновесия в сторону СН-форм здесь еще больше. Необходимы очень сильные воздействия на С—Н- и Р—Н-связи, чтобы появилась экспериментально определяемая фосфинометиленовая РН-форма.

Попытки такого воздействия на СН-кислотность фосфонитов и третичных фосфинов делались. Так, один из авторов обзора и Цветков [26] исследовали с этой целью циклопентадиенил- (XXV), инденил- (XXVI) и флуоренилфосфониты (XXVII):



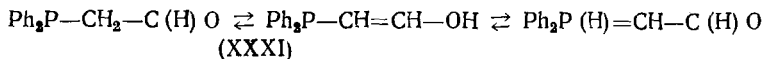
Однако эти вещества оказались чистыми СН-формами.

Колодяжный, Гололобов и сотр. вводили к α -атому углерода группировки $\text{R}_2\text{PCH} \text{<}$ две карбалкоксильные группы (XXVIII) [27, 28], две сульфонные группы (XXIX) [29], протонированную диметилсульфоксидную (XXX) [30] и некоторые другие.



При этом радикалами R во всех случаях были простейшие (неразветвленные) алкильные, фенильная или алкоксильные группы. Для всех этих соединений по данным ИК-, ПМР- и ЯМР-спектров в растворах удавалось констатировать только СН-формы [28].

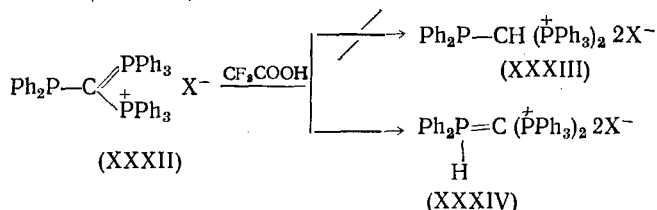
Имеется указание [31] на возможность существования РН-формы в равновесии с СН- и енольной формами для фосфорилированного ацетальдегида (XXXI)



Однако альдо-енольное равновесие здесь экспериментально доказано, а о существовании РН-илидной формы высказано только предположение.

б) Фосфор-углеродные диады, существующие в РН-форме

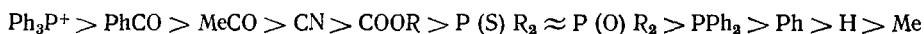
Первое соединение с РН-илидной структурой было описано в 1966 г. Бьерумом и Меттьюсом [32]. При действии трифторуксусной кислоты на фосфоранфосфониевую соль (XXXII) наблюдалось образование илида с Р—Н-связью (XXXIV):



Две трифенилфосфониевые группировки, присоединенные к центральному атому углерода, оказали столь сильное ацидифицирующее действие на С—Н-связь в (XXXIII), что протон присоединился не к углероду, а к фосфору с образованием РН-илида (XXXIV).

Действительно, трифенилфосфониевая группа относится к числу наиболее сильно ацидифицирующих группировок. При изучении влияния этой группы на таутомерное кетоенольное равновесие мы нашли [33], что ее действие существенно превосходит действие, например, карбэтоксильной группы, как это видно из следующих данных: $\text{MeCOCH}_2\text{COOEt}$ (7% енола); $\text{MeCOCH}(\text{COOEt})_2$ (69% енола) [34]; $\text{MeCOCH}(\text{COOEt}) \cdot \text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-$ (100% енола). В последнем случае полная енолизация наблюдается не только в растворах, но и в кристаллическом состоянии [33, 35].

Согласно Иссляйбу и Линднеру [36], трифенилфосфониевая группа находится во главе ряда заместителей Y, расположенных по убыванию, ацидифицирующего действия на СН-кислотность солей фосфония $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{YX}^-$:

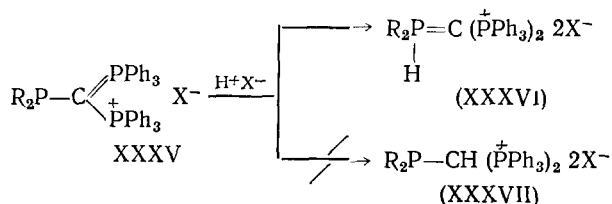


По константам Гамметта фосфониевые группы также находятся в числе наиболее электроноакцепторных ($\sigma > 0,9$).

Авторы обзора подробно исследовали протонирование веществ типа (XXXII). При этом варьировались заместители у трехвалентного атома фосфора так, что постепенно уменьшались их константы σ^Φ , характеризующие ацидифицирующий эффект групп при атоме фосфора [37]:

R	PhO	EtO	Ph	Me	Et	Bu
σ^Φ	—0,06	—0,21	—0,59	—0,96	—1,10	—1,22

Фосфинозамещенные фосфоранфосфониевые соли (XXXV) подвергались протонированию в различных растворителях разными кислотами (в атмосфере сухого аргона). По данным спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ во всех случаях образуются только протонированные РН-формы (XXXVI) [38]:



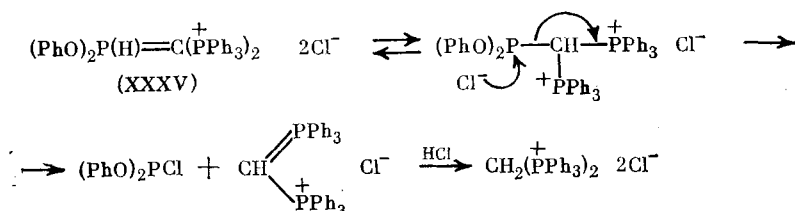
Эти формы характеризуются большой константой $J_{\text{РН}} = 450-700$ Гц и другими признаками (табл. 2). Все попытки обнаружить в растворе СН-форму (XXXVII) оказались безрезультатными. Однако были приве-

Параметры спектров ЯМР ^{31}P продуктов (XXXVI), полученных протонированием солей $\text{R}_2\text{P}^{\alpha}-\text{C}[\equiv\text{P}^{\beta}\text{Ph}_3]\text{P}^+\text{Ph}_3 \text{X}^-$ (XXXV) трифторуксусной кислотой или хлористым водородом в CHCl_3 либо в CH_2Cl_2 [38]

R	Растворитель, реагент	$\delta_{\text{P}^{\alpha}}$ (т), м. д.	$\delta_{\text{P}^{\beta}}$ (д), м. д.	J_{PP} , Гц	J_{PH} , Гц
Ph	CF_3COOH	8,6	25,3	22	500
Me	CF_3COOH	-1,1	25,8	19	525
Me	CH_2Cl_2 , HCl	-2,1	24,5	21	525
Et	CHCl_3 , HCl	22,5	24,7	21	460
Bu	CF_3COOH	17,2	25,4	17	450
Bu	CHCl_3 , HCl	14,6	23,0	19	460
PhO	CH_2Cl_2 , HCl *	51,5	21,5	29	698

* При -70°C

дены доводы в пользу того, что распад соединения (XXXV) при $\text{R}=\text{PhO}$ под действием кислот протекает через CH -форму [39]:



Рентгеноструктурный анализ соединения (XXXVI), $\text{R}=\text{Bu}$, $\text{X}=\text{Br}$ [40] подтвердил его строение (рис. 1). В этом соединении центральный атом углерода $\text{C}(1)$ имеет выраженную sp^2 -гибридизацию (сумма уг-

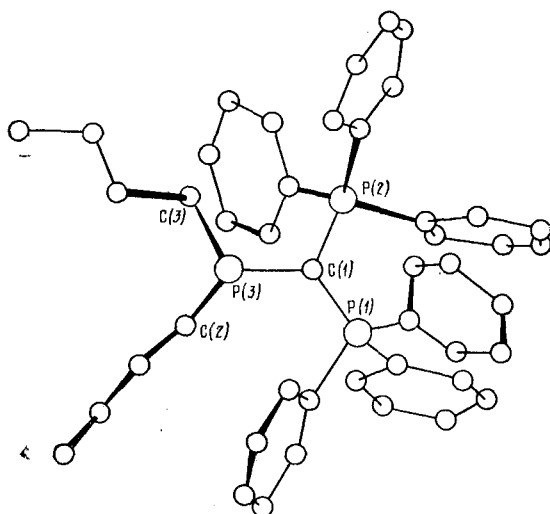


Рис. 1. Структура катиона $\text{Bu}_2\text{P}(\text{H})=\text{C}(\text{PPh}_3)_2$.
Углы: $\text{P}(1)\text{C}(1)\text{P}(2)$ 118° ; $\text{P}(2)\text{C}(1)\text{P}(3)$ 117° ; $\text{P}(1)\text{C}(1)\text{P}(3)$ 124° ;
углы: $\text{C}(1)\text{P}(3)\text{C}(2)$ 115° ; $\text{C}(1)\text{P}(3)\text{C}(3)$ 114° ; $\text{C}(2)\text{P}(3)\text{C}(3)$ 109° ;
расстояния: $\text{C}(1)\text{P}(1)$ $1,69 \text{ \AA}$; $\text{C}(1)\text{P}(2)$ $1,88 \text{ \AA}$;
 $\text{C}(1)\text{P}(3)$ $1,72 \text{ \AA}$ [40]

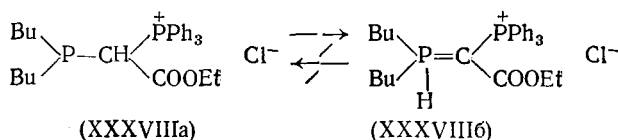
лов между связями атома углерода и тремя атомами фосфора равна 359°), а атом фосфора $\text{P}(3)$ — гибрилизацию sp^3 , что, несомненно, указывает на PH -структуру.

Некоторые PH -илиды были также недавно получены Колодяжным [41]. Это — производные фосфинозамещенного малонового эфира $\text{RR}'\text{P}(\text{H})=\text{C}(\text{COOMe})_2$, в которых R — *трет*-бутил, а R' — разветвленные алкильные радикалы (подробнее см. ниже).

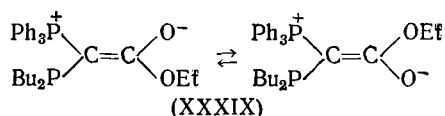
в) Фосфор-углеродные таутомерные диады

Отправной позицией при изыскании таутомерных фосфор-углеродных диадных систем послужило сопоставление результатов протонирования фосфинозамещенных фосфоранфосфониевых солей (XXXV) и фосфинозамещенных малоновых эфиров (XXVIII). В первом случае налицо был только РН-илид (XXXVI), во втором — только СН-кислота (XXVIII). В первых системах СН-кислотность (форма (XXXVII)) оказалась слишком велика, и равновесие полностью смещалось в сторону РН-формы (XXXVI). В системах второго типа, напротив, кислотность СН-формы оказалась слишком мала, и в сторону этой формы полностью смещалось положение фосфор-углеродного равновесия. Было высказано естественное предположение, что, если вместо двух фосфониевых групп (как в (XXXVII)) или двух карбэтоксигрупп (как в (XXVIII)) ввести к центральному атому углерода одну фосфониевую и одну карбэтоксигруппу, то можно ожидать, что кислотности форм окажутся близкими, и будет наблюдаться истинное таутомерное равновесие [42, 43]. Разумеется, положение равновесия должно зависеть от характера заместителей у атома фосфора, поскольку они также влияют на относительную кислотность форм.

Дибутилфосфинозамещенный карбэтоксиметилфосфоний (XXXVIII)



оказался чистой РН-кислотой (XXXVIIIb). Этот илид существует в виде смеси двух конформеров РН-формы, о чем свидетельствует удвоение числа сигналов спектра ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при низкой температуре (табл. 3). Подобного рода конформационная изомерия цисоидных и трансидных форм хорошо известна для незамещенных карбалкоксифосфинометиле-нов [44, 45]. Она характерна и для исходного дибутилфосфинокарбэтоксиметиленфосфорана (XXXIX).



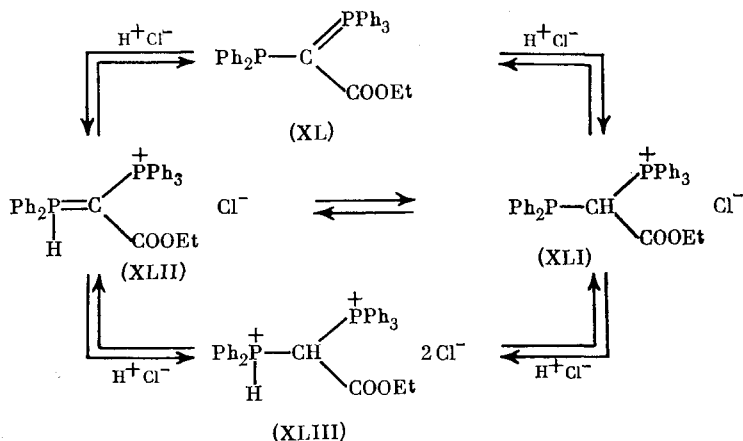
Следовательно, опять кислотность СН-формы превысила кислотность РН-формы. Однако замена двух бутильных групп при атоме трехвалентного фосфора на две фенильные заметно повысила РН-кислотность, и протонированный дифенилфосфинозамещенный трифенилкарбэтоксиметиленфосфоран оказался веществом таутомерным. В его рас-

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЯМР ^{31}P фосфинозамещенных илидов $\text{R}_2\text{P}^\alpha - \text{C} [= \text{P}^\beta\text{Ph}_3]\text{COOEt}$ и продуктов их протонирования HCl [40, 42, 43]

R	Соединение, №	Растворитель, реагент	t, °C	δ_{P^α} (д), м. д.	δ_{P^β} (д), м. д.	J_{PP} , Гц	J_{PH} , Гц
Bu	(XXXIX), илид	CH_2Cl_2	20	-33,1	27,3	156	—
Bu	(XXXIX), илид	CH_2Cl_2	-80	{ -31,5 -38,3	{ 27,3 27,3	{ 154 161	{ — —
Bu	(XXXVIIIb), РН-форма	CH_2Cl_2 , HCl	-80	{ 5,7 2,4	{ 19,4 21,8	{ 32 32	{ 460 480
Ph	(XL) илид	CHCl_3	20	-14,9	28,1	180	—
Ph	(XL) илид	CH_2Cl_2	-70	{ -13,5 -19,2	{ 28,0 28,1	{ 178 183	{ — —
Ph	(XLII), РН-форма	CH_2Cl_2 , HCl	-90	{ 0,5 -2,4	{ 21,4 23,7	{ 41,5 39,8	{ 460 460
Ph	(XLI), СН-форма	CH_2Cl_2 , HCl	-90	-15,6	25,1	88	—

творе содержится и СН-форма (XLI), и соответствующая РН-форма (XLII). В целом кислотно-основные и таутомерные переходы здесь могут быть изображены следующей схемой [40, 42, 43]:



Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ таутомерной смеси при $-90^\circ C$ при соотношении илید (XL) : HCl = 1 : 2 достаточно сложен (см. табл. 3). В нем присутствуют сигналы двух конформеров РН-формы (XLII) (четыре дублета при 21,4; 23,7; 0,5 и $-2,4$ м. д.) и два дублетных сигнала СН-формы (XLI) при $-15,6$ и $25,1$ м. д., $J_{PP} = 88$ Гц (рис. 2).

О правильности отнесения сигналов с $\delta = 0,5$ и $-2,4$ м. д. к конформерам РН-формы свидетельствует большая константа расщепления

ТАБЛИЦА 4

Зависимость положения таутомерного равновесия РН- и СН-форм (XLII) \rightleftharpoons (XLI) от состава растворителя (-80° , соотношение (XL):HCl=1:2) [40]

Содержание CH_3CN в CH_2Cl_2 , %	Содержание РН-формы, %	Константа равновесия $K_T = [РН]/[СН]$
0	30	0,43
3,20	14	0,16
6,25	5	0,05
9,10	0	0

$J_{PH} = 460$ Гц, наблюдаемая при снятии подавления. Отнесение же сигналов с константой расщепления $J_{PP} = 88$ Гц к СН-форме было подтверждено исследованием спектра ЯМР ^{13}C раствора чистой СН-формы в смеси CH_2Cl_2 и CH_3CN (10:1) при -80° (см. ниже). В этих условиях сигнал α -атома углерода с химическим сдвигом $\delta = 38,1$ м. д. имеет тройное дублетное расщепление. Дублетное расщепление с $J_{CH} = 139,7$ Гц относится к взаимодействию с присоединенным протоном (СН-группа), второе дублетное расщепление с $J_{CP} = 57,0$

Гц обусловлено взаимодействием с фосфониевым атомом фосфора и третье дублетное расщепление с константой $J_{CP} = 48,0$ Гц относится к спин-спиновой связи с трехвалентным атомом фосфора. Только в случае СН-формы может наблюдаться такое тройное дублетное расщепление сигнала в спектре ЯМР ^{13}C .

При повышении концентрации HCl сначала происходит изменение относительных интенсивностей сигналов, указывающее на повышение концентрации СН-формы (XLI), а потом (при большом избытке HCl) спектр сильно упрощается и переходит в спектр дважды протонированной формы (XLIII) с резким снижением J_{PP} (до 7,3 Гц).

Положение таутомерного равновесия форм (XLII) \rightleftharpoons (XLI) зависит от многих факторов. Повышение температуры благоприятствует СН-форме (XLI). Из зависимости $\lg K_T$ от $1/T$ (рис. 3) найдено, что РН-форма в этих условиях лишь немного (на 0,65 ккал/моль) стабильнее СН-формы. Повышение полярности среды увеличивает содержание СН-формы (табл. 4); видимо, и увеличение концентрации HCl действует как повышение полярности среды. Интересно отметить, что в смеси CH_2Cl_2

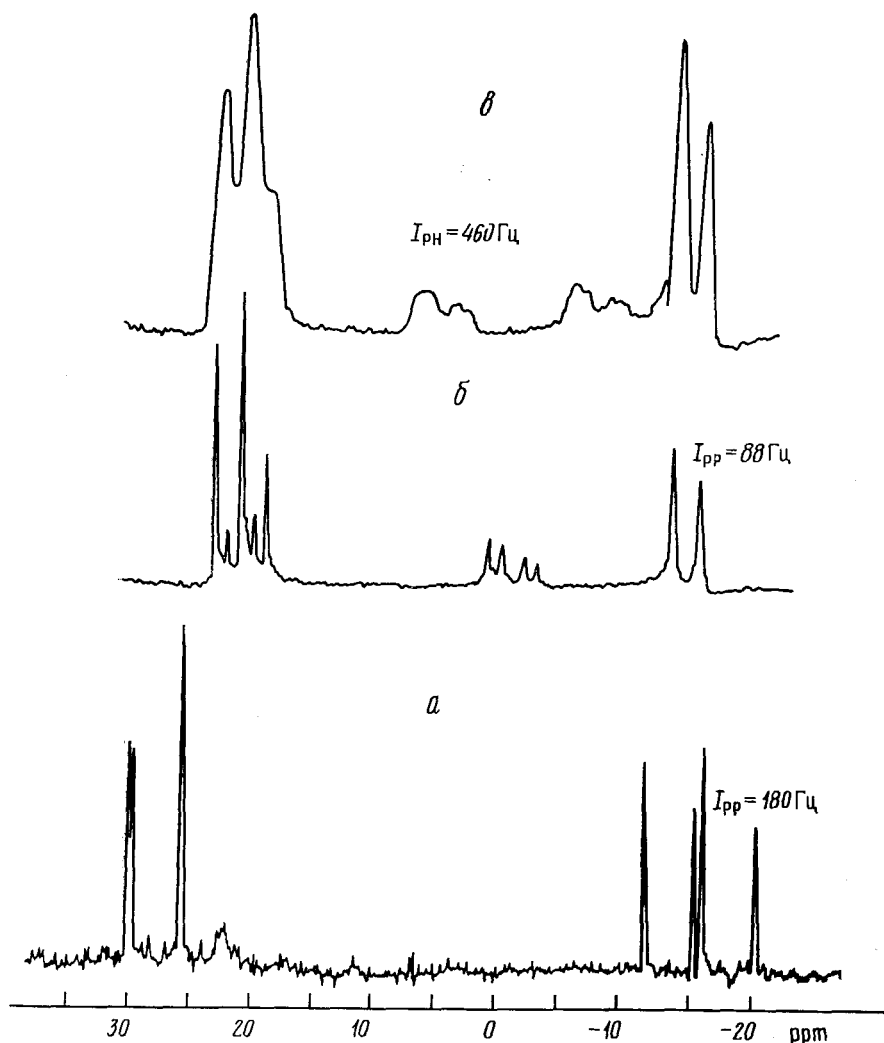
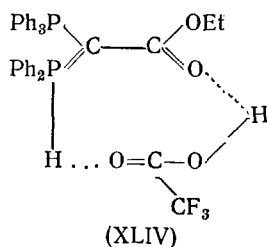


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{31}P раствора таутомерной смеси $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}^+(\text{PPh}_3)\text{COOEt Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ph}_2\text{P}(\text{H})=\text{C}(\text{PPh}_3)\text{COOEt Cl}^-$ в CH_2Cl_2 при -80° ; а — спектр ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ исходного иллада, б — спектр ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ таутомерной смеси, в — спектр ЯМР ^{31}P таутомерной смеси [42]

и CH_3CN (10 : 1) в присутствии 2 молей HCl при -80° содержится только СН-форма (см. выше).

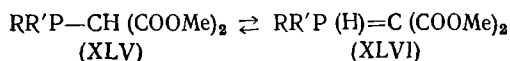
Одна РН-форма наблюдается в трифторуксусной кислоте или в CH_2Cl_2 при избытке CF_3COOH . Возможно, что трифторуксусная кислота стабилизирует РН-форму, образуя с ней прочные водородные связи (XLIV):



Следующий пример фосфор-углеродной диадной таутомерии был найден несколько позже Колодяжным [41]. Выше было отмечено, что дифенилфосфинозамещенные производные маленового эфира (XXVIII) представляют собой 100%-ные СН-формы [27, 28]. Сказанное относится к ранее исследованным производным трехвалентного фосфора (XXVIII),

содержащим при фосфоре низшие неразветвленные алкильные группы, фенильную или алкоксигруппу.

Продолжая настойчивый поиск РН-илидов, Колодяжный [41] исследовал аналогичные производные (XLV) и (XLVI), содержащие при фосфоре разветвленные алкильные радикалы: *трет*-бутильный, *втор*-бутильный, изобутильный и изопропильный, т. е. группы, характеризующиеся наибольшим $+I$ -эффектом.



Исследование показало, что в кристаллическом состоянии эти вещества представляют собой РН-илиды (XLVI), где $\text{R}=\text{трет-Бу}$, $\text{R}'=\text{изо-Пр}$, *втор*-Бу или Me_3SiCH_2 . В ИК-спектрах этих соединений наблюдаются

Рис. 3. Температурная зависимость констант таутомерного равновесия

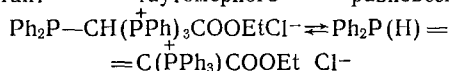


Рис. 4. Зависимость констант таутомерного равновесия $\text{RR}'\text{P}-\text{CH}(\text{COOMe})_2 \rightleftharpoons \text{RR}'\text{P}(\text{H})=\text{C}(\text{COOMe})_2$ от $\Sigma\sigma_I^\Phi$ радикалов R и R' (номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 5)

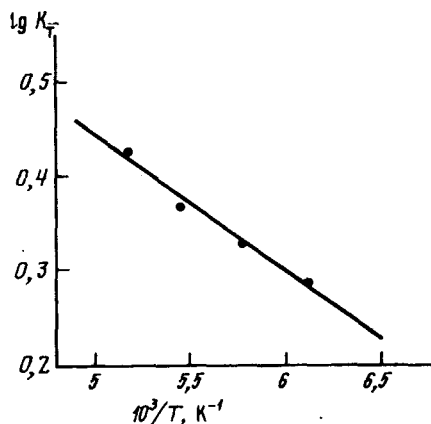


Рис. 3

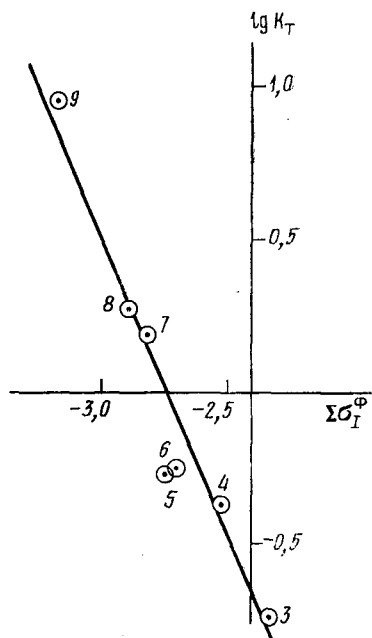


Рис. 4

только полосы поглощения РН-илида. При плавлении или растворении веществ (XLVI) в их ИК-спектрах появляются полосы в области $1700-1800 \text{ см}^{-1}$, характерные для насыщенных карбоновых эфиров и указывающие на частичное превращение соединения (XLVI) в (XLV). Спектры ЯМР ^{31}P также указывают на одновременное присутствие РН-илидной формы (дублет с константой $J_{\text{РН}}=435-440 \text{ Гц}$) и СН-формы (синглет, $\delta=12,5-35,5 \text{ м. д.}$, в зависимости от природы алкильных групп). Интегрирование сигналов в спектрах ЯМР и полос в ИК-спектрах позволило определить константы K_T таутомерного равновесия $(\text{XLVI}) \rightleftharpoons (\text{XLV})$. Оказалось, что они зависят не только от характера замещающих групп при атоме трехвалентного фосфора, но также от температуры и от природы растворителя. Было обнаружено, что повышение температуры смещает равновесие в сторону СН-формы, а из зависимости $\lg K_T$ от $1/T$ найдено, что СН-форма энергетически менее выгодна (приблизительно на 2 ккал/моль). Влияние растворителя на положение таутомерного равновесия здесь не очень ясно: автор [41] приводит следующий ряд растворителей, повышающих содержание РН-формы: $\text{C}_6\text{H}_{14} < \text{ТГФ} < \text{C}_6\text{M}_6 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3$.

Что касается влияния заместителей при атоме фосфора (табл. 5), то автор [41] полагает, что решающую роль имеет объем замещающей группы. Объемистые группы, по его мнению, благоприятствуют образо-

Таутомерное равновесие $RR'P-CH(COOMe)_2 \rightleftharpoons RR'P(H)=C(COOMe)_2$
(20°, $CHCl_3$) [41]

№	R	R'	$\Sigma\sigma_I^\Phi$	Содержание РН-формы, %	K_T
1	<i>трет</i> -Bu	Me_2N	-1,28	0	0
2	<i>трет</i> -Bu	Et_2N	-1,73	0	0
3	Bu	Bu	-2,44	15	0,18
4	<i>изо</i> -Pr	<i>изо</i> -Pr	-2,60	30	0,43
5	<i>трет</i> -Bu	<i>изо</i> -Bu	-2,85	33	0,49
6	<i>трет</i> -Bu	<i>норм</i> -Bu	-2,79	35	0,54
7	<i>трет</i> -Bu	<i>изо</i> -Pr	-2,85	61	1,56
8	<i>трет</i> -Bu	<i>втор</i> -Bu	-2,91	65	1,86
9	<i>трет</i> -Bu	Me_3SiCH_2	-3,15	90	9,00

ванию плоскостной системы $HP^+-C-(COOMe)_2$, что ослабляет пространственные затруднения в структурах (XLV) вследствие взаимодействия $COOMe$ -групп с объемистыми заместителями у атома трехвалентного фосфора. Однако с таким объяснением трудно согласиться. Если использовать данные, приведенные в табл. 5, можно легко убедиться, что константы таутомерного равновесия $(XLV) \rightleftharpoons (XLVI)$ хорошо подчиняются уравнению Гамметта при использовании констант σ_I^Φ , характеризующих индуктивное влияние групп, присоединенных к фосфору. При этом в растворе в $CHCl_3$ получены следующие значения¹: $\lg K_T^0 = -6,55$, $\rho = -2,351$, $r = 0,979$ при $s = 0,14$ и $s_p = 0,25$ (рис. 4). Если же попытаться построить корреляцию $\lg K_T$ со стерическими константами Тафта E_s , то точки покрывают поле графика, и никакой разумной зависимости усмотреть невозможно.

Из параметров приведенной выше корреляции можно сделать и другие интересные выводы. Можно рассчитать положение таутомерного равновесия в таких же системах, но при других заместителях у атома фосфора, для которых ранее [27] не было обнаружено таутомерных соотношений. Такой расчет показывает, что в $CHCl_3$ группировка Et_2P ($\Sigma\sigma^\Phi = -2,2$) должна обусловить содержание РН-формы около 4%, группировка Ph_2P — менее 10⁻⁴%, а $(EtO)_2P$ и того меньше. То же относится и к соединениям с диалкиламиногруппами: содержание РН-формы должно быть ~0,3% при $R = трет\text{-}Bu$, $R' = Et_2N$ и ~0,08% при $R = трет\text{-}Bu$ и $R' = Me_2N$. Естественно, что РН-формы в растворах этих веществ не были обнаружены.

Таким образом, положение диадного прототропного равновесия РН- и СН-форм в ряду фосфинозамещенных малонового эфира, как и в других исследованных случаях, зависит от полярных влияний заместителей, которые обуславливают силу СН- и РН-форм как кислот, и таким образом определяют положение таутомерного равновесия.

Для того, чтобы уверенно судить о влиянии заместителей при α -атоме углерода и при атоме фосфора на положение протона, необходим некоторый количественный подход к оценке ацидифицирующего эффекта этих заместителей.

Для заместителей при фосфоре, как это упомянуто выше, можно пользоваться константами σ_I^Φ . Что касается заместителей при углероде, то пользование упомянутым выше рядом Исслайба и Линднера [36] позволяет оценивать ацидифицирующую способность групп только качественно. В связи с этим авторы этого обзора недавно разработали систему констант σ_C^- , позволяющих с хорошей точностью проводить корреляционный анализ констант диссоциации СН-кислот [46]. В этой системе корреляций за основу, естественно, приняты константы σ^- Гам-

¹ Расчет проводился по шести точкам: 3, 4, 6, 7, 8 и 9 (табл. 5).

Константы $\sigma_{\text{CH}_2}^-$ и σ_{CH}^- , характеризующие ацидифицирующее влияние групп на СН-кислотность [46]

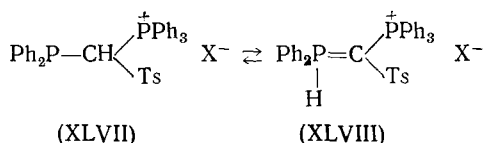
Группа	$\sigma_{\text{CH}_2}^-$	σ_{CH}^-	Группа	$\sigma_{\text{CH}_2}^-$	σ_{CH}^-
Me	0,12	0,13	COMe	0,88	0,66
Ph	0,365	0,26	COPh	0,98	0,78
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	0,74	0,52	PhSO ₂	0,77	0,71
COOMe	0,72	0,62	<i>n</i> -MeC ₆ H ₄ SO ₂	—	0,70
COOEt	0,725	0,60	NO ₂	1,26	1,12
CN	0,80	0,75	Ph ₃ P ⁺	1,22	1,08

метта. При этом оказалось, что численное значение констант зависит от количества заместителей при центральном атоме углерода СН-кислоты. А так как их может быть один, два или три, то каждая замещающая группа была охарактеризована тремя значениями констант: при первичном атоме углерода $\sigma_{\text{CH}_2}^-$, при вторичном атоме углерода σ_{CH}^- и при третичном атоме углерода σ_{CH}^- . Применение этих констант позволило получить хорошие и отличные корреляции значений pK_a для СН-кислот при использовании уравнения Гамметта³. Таким образом, появилась возможность судить об ацидифицирующем влиянии заместителей на силу СН-кислот по величине суммы констант заместителей σ_{C}^- ⁴. В табл. 6 приведены некоторые значения констант σ_{C}^- , характеризующие ацидифицирующее влияние групп при атоме углерода.

В соответствии со сказанным, для трех приведенных выше типов соединений, содержащих две одинаковые группы при атоме фосфора (фенильные или бутильные), сумма $\sum \sigma_{\text{CH}}^-$ равна 1,24 у первого типа (XXVIII), 1,68 у второго (XXXVIII), (XLI) и 2,16 у третьего (XXXIII). Ацидифицирующий эффект при сумме констант 1,24 недостаточен для перехода протона от С к Р (при двух фенильных группах у фосфора — недостаточен, а при двух бутильных — почти недостаточен). Величина $\sum \sigma_{\text{CH}}^- = 1,68$ при двух бутильных группах дает РН-структуру (СН-кислотность слишком велика), а при двух фенильных — таутомерную систему $\text{CH} \rightleftharpoons \text{PH}$. Наконец, при сумме $\sum \sigma_{\text{CH}}^- = 2,16$ протон прочно удерживается у атома фосфора (СН-кислотность слишком велика).

Необходимо иметь в виду, что константы ρ в корреляции СН-кислотности с σ_{C}^- достаточно велики (обычно они составляют 10—25); это означает, что малые изменения в $\sum \sigma_{\text{C}}^-$ могут вызвать большие изменения СН-кислотности.

Далее, были исследованы системы (XLVII) \rightleftharpoons (XLVIII) с тозилными группами [47]



Предполагалось, что исследование приведет либо к таутомерной, либо к илидной системе (XLVIII), так как для формы (XLVII) характерна сумма констант $\sum \sigma_{\text{CH}}^- = 1,78$, которая превышает соответствующую

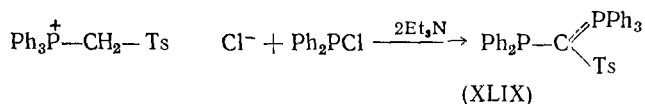
² В одну реакцию серию могут входить члены с $\sigma_{\text{CH}_2}^-$, σ_{CH}^- и σ_{C}^- .

³ Об ограничениях этой системы корреляций см. [46].

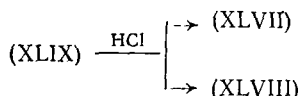
⁴ Разумеется, при оценке СН-кислотности по влиянию ацидифицирующих групп необходимо учитывать также и влияние фосфорсодержащей группы. Однако для многих из них величины σ_{C}^- неизвестны, и поэтому строго правомочны только сравнения при постоянных заместителях у атома фосфора.

сумму (1,68) для ранее изученной таутомерной системы (XLI) \rightleftharpoons (XLII) с карбэтоксильной группой при α -атоме углерода, но существенно меньше, чем $\sum \sigma_{\text{CH}} = 2,16$ для РН-илидной дифосфониевой структуры (XXXVI).

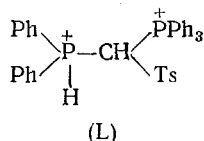
Необходимые соединения синтезированы по следующей схеме [47]:



Далее илид (XLIX) протонировали:



При действии трифторуксусной кислоты или HCl в небольшом избытке наблюдается только одна РН-форма (XLVIII). В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (в смеси CHCl_3 с CH_2Cl_2 в отношении 3:1) наблюдается типичный АВ-квадруплет при $\delta_1 = -2,1$ м. д. и $\delta_2 = 19,8$ м. д. (константа $J_{\text{PP}} = 37$ Гц). При снятии подавления спин-спиновой связи фосфора с протонами сигнал с $\delta = -2,1$ м. д. переходит в характерный дублет с $J_{\text{PH}} = 490$ Гц, что с несомненностью свидетельствует о наличии РН-связи. Только РН-форма (XLVIII) наблюдалась и при других условиях протонирования. Действие большого избытка HCl при -95° приводит к дважды протонированному дикатиону (L):

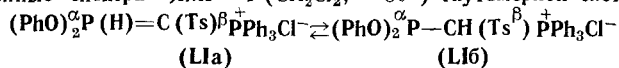


При этом положение сигналов в спектре ЯМР ^{31}P мало изменяется, но резко уменьшается константа спин-спиновой связи: $J_{\text{PP}} = 6$ Гц (по сравнению с 37 Гц для монопротонированного соединения). Дикатион устойчив только при низкой температуре, а при нагревании ЯМР-спектр дикатиона переходит в спектр монокатиона (XLVIII).

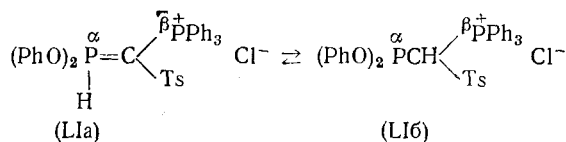
Таким образом, СН-кислотность, вызванная присутствием трифенилфосфониевой и тозилльной групп, оказалась слишком высокой, и протон мигрировал к дифенилфосфино-группе. Однако, когда у атома трехвалентного фосфора заменили фенильные группы на фенокисльные, ацидифицирующий эффект которых несравненно выше ($\sigma_{\text{I}}^{\text{Ph}} = +0,27$ для Ph и $+2,83$ для PhO), РН-кислотность возросла и снова появилось экспериментально наблюдаемое равновесие обеих форм (LI), табл. 7:

ТАБЛИЦА 7

Данные спектра ЯМР ^{31}P (CH_2Cl_2 , -80°) таутомерной системы



Вещество	$\delta_{\text{P}^{\alpha}}$ (д), м. д.	$\delta_{\text{P}^{\beta}}$ (д), м. д.	J_{PP} , Гц	J_{PH} , Гц
Исходный илид	173,2	16,4	14,6	—
РН-Форма (LIa)	49,1	16,8	29,3	697
СН-Форма (LIb)	149,5	20,0	7,4	—



Влияние заместителей на положение таутомерного равновесия *
 $\text{ABP}-\text{CHXY} \rightleftharpoons \text{ABP}(\text{H})=\text{CHY}$

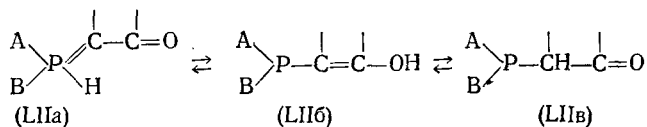
A, B	$\Sigma \sigma_I^\Phi$	X, Y; $\Sigma \sigma_{\text{CH}}^-$				
		$\overset{+}{\text{PPh}}_3$, $\overset{+}{\text{PPh}}_3$; 2,16	$\overset{+}{\text{PPh}}_3$, Ts; 1,78	$\overset{+}{\text{PPh}}_3$, COOEt; 1,68	COOMe, COOMe; 1,24	$\overset{+}{\text{PPh}}_3$, H; 1,22
трет-Bu, втор-Bu	-2,91	(PH)	(PH)	(PH)	$\text{CH} \rightleftharpoons \text{PH}$	$(\text{CH} \rightleftharpoons \text{PH})$
Bu, Bu	-2,44	PH	PH	PH	$\text{CH} \rightleftharpoons \text{PH}$ CH	(CH)
Ph, Ph	+0,54	PH	PH	$\text{CH} \rightleftharpoons \text{PH}$	CH	CH
PhO, PhO	+5,66	PH	$\text{CH} \rightleftharpoons \text{PH}$	(CH)	CH	CH

* В скобки взяты данные, теоретически ожидаемые.

Можно суммировать результаты, полученные при исследовании диадной фосфор-углеродной таутомерии. В табл. 8 заместители при атоме углерода X, Y расположены в порядке убывающей ацидифицирующей способности, выражаемой суммой констант σ_{CH}^- . Заместители при фосфоре (слева) расположены сверху вниз в порядке возрастающей суммы констант σ_I^Φ , т. е. повышающегося ацидифицирующего влияния. Таким образом, в табл. 8 слева находятся самые сильные СН-кислоты, а внизу — самые сильные РН-кислоты. Левый верхний угол — область РН-форм; здесь атом углерода легко отдает протон, а атом фосфора легко его принимает. Правый нижний угол — область СН-форм (фосфор легко отдает протон, а углерод его легко принимает). Область соединений с выраженным таутомерным равновесием располагается по диагонали табл. 8. В этой области сила СН- и РН-кислот близки и в равновесии наблюдаются обе формы.

3. Тетрадная фосфор-углеродная таутомерия — виниллог диадной

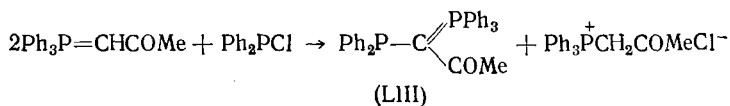
Как упоминалось выше, тетрадные системы могут быть выведены, как винилологи диадных. Простейший пример такой тетрадной таутомерии (LII) может быть представлен как комбинация фосфоруглеродной диадной и кетенольной:



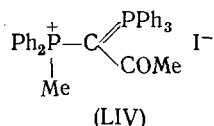
К двум таутомерным формам, образующимся при фиксации протона у атомов фосфора (LIIa) и кислорода (LIIб) нужно добавить еще третью форму (LIIв), которая может образоваться при фиксации протона у α -атома углерода (по типу диадной таутомерии).

К такому типу таутомерных веществ мог бы относиться дифенилфосфиноацетальдегид (XXXI) (см. выше), если бы существование РН-илидной формы было доказано.

В качестве первой тетрадной системы были исследованы продукты протонирования дифенилфосфинозамещенного ацетилметилентрифенилфосфорана (LIII) [48]. Последний был получен взаимодействием Ph_2PCl с ацетилметилентрифенилфосфораном:

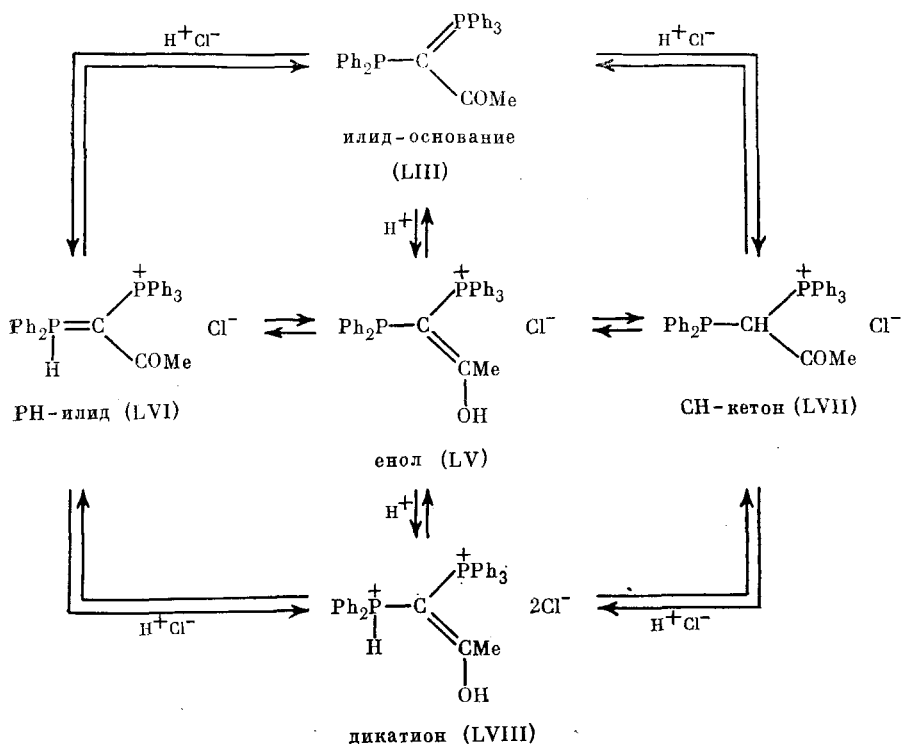


Отметим, что в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ илида (LIII) константа спин-спиновой связи составляет $J_{\text{PP}}=184$ Гц (CH_2Cl_2 , 20°). При метилировании илида (LIII) по трехвалентному фосфору образуется илид (LIV), в спектре которого наблюдается АВ-квадруплет при 16,9 м. д. и 18 м. д., причем $J_{\text{PP}}=46$ Гц:

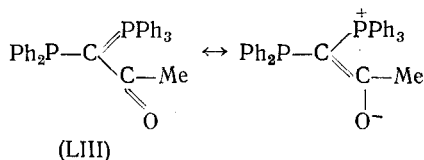


При глубоком охлаждении обнаружено удвоение мультиплетности спектра, связанное с конформационной изомерией.

Изучение прототропных превращений при протонировании илида (LIII) привело к следующей картине кислотно-основных и таутомерных переходов [48]:



Добавление раствора HCl в CH_2Cl_2 к (LIII) при -80° в атмосфере аргона сначала (при малом количестве и сразу после прибавления) приводит к енольной форме (LV). Ее спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta_1=-20,4$ и $\delta_2=24,6$ м. д., $J_{\text{PP}}=144$ Гц) мало отличается от спектра илида-основания (LIII) ($\delta_1=-18,8$, $\delta_2=25,2$ м. д., $J_{\text{PP}}=184$ Гц). Это вполне естественно, так как исходный илид-основание (LIII) по электронной структуре молекулы мало отличается от О-протонированной формы (LV).



При повышении содержания HCl в реакционной смеси (до 2 и 3 молей HCl) сразу появляются шесть дублетных сигналов с тремя попарно равными константами расщепления. Два дублетных сигнала точно повторяют спектр енола (LV) и, следовательно, указывают на содержание его в смеси; два других дублета ($\delta=-2,6$ и $18,5$ м. д., $J_{\text{PP}}=51$ Гц)

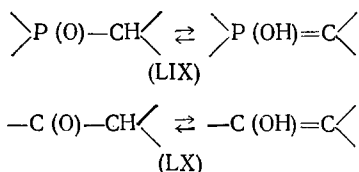
отвечают РН-форме, так как при снятии подавления дублет при $-2,6$ м. д. расщепляется на два дублета с константой $J_{\text{РН}} = 500$ Гц; кроме того, константа расщепления $J_{\text{РР}}$ здесь близка к константе, найденной для метилированного производного (LIV); еще два дублета относятся к СН-форме, что было подтверждено многократными перекрестными сопоставлениями.

При дальнейшем увеличении концентрации HCl спектр упрощается, и по положению сигналов (четыре дублета) и по характеру $J_{\text{РР}}$ и $J_{\text{РН}}$ он без труда был отнесен к дикатиону (LVIII).

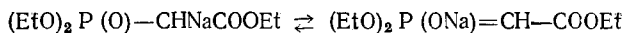
III. ТРИАДНАЯ ФОСФОР-УГЛЕРОДНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

1. Фосфорил-оксилидная таутомерия

Вопрос о возможности фосфорил-оксилидной таутомерии (LIX) аналогичной кето-енольной (LX), впервые был поставлен при обсуждении реакций алкилирования диэтоксифосфорилуксусного эфира А. Е. Арбузовым и А. И. Разумовым в 1929 г. [49].

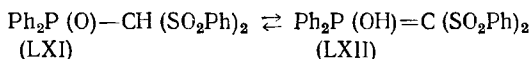


В соответствии с принятой в то время системой взглядов они приписали таутомерные отношения металлическим (натриевым) производным этих веществ.



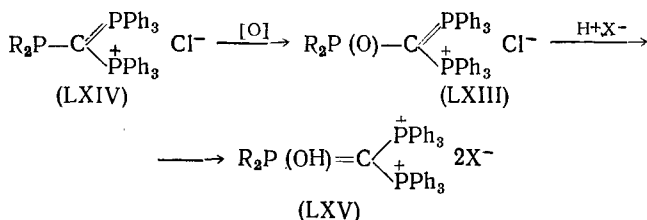
К этому вопросу А. Е. Арбузов возвращался в 1934 г. [50] и в 1947 г. [51]. Однако никаких доказательств прототропной фосфорид-оксилидной таутомерии, кроме наличия двойственной реакционной способности щелочных производных, в то время, естественно, не было.

В 1976 г. было опубликовано письмо в редакцию [52] Колодяжного, в котором сообщалось о таутомерии фосфорилированного дифенилсульфонилметана (LXI) \rightleftharpoons (LXII):



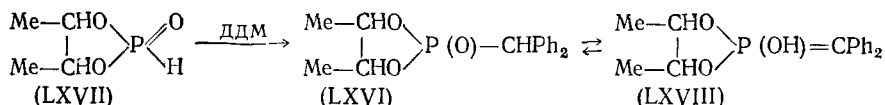
Натриевая соль соединения (LXII) при подкислении соляной кислотой выделяет свободную кислоту в виде оксилидной формы (GXII), строение которой было четко подтверждено ИК-спектром. Из раствора в бензоле эта кислота кристаллизуется в виде фосфорильной СН-формы (LXI) с измененным ИК-спектром. При растворении СН-формы в CHCl_3 наблюдается образование обеих форм, причем их соотношение изменяется при повышении температуры в пользу фосфорильной СН-формы.

Одновременно авторы настоящего обзора с сотр. [38] изучили протонирование фосфорилзамещенных фосфоран-фосфониевых солей (LXIII), полученных окислением соответствующих фосфинозамещенных солей (LXIV) перманганатом калия; при этом наблюдалось образование оксилидных форм (LXV):



При протонировании фторсульфоновой кислотой сигналы в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, относящиеся к трифенилфосфониевым атомам фосфора, не претерпевают сколь-либо существенных изменений, а сигналы фосфора фосфорильной группы смещаются на 12,3 м. д. в слабое поле. Известно, что протонирование фосфорильных групп, как правило, сопровождается таким же изменением положения их ЯМР-сигнала [53, 54].

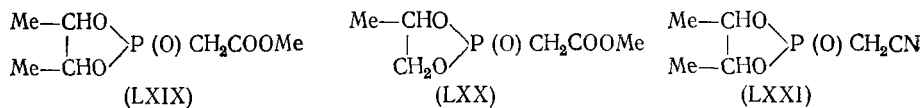
Следующее сообщение о фосфорил-оксилидных переходах принадлежит казанским химикам [55]. Авторы сообщили, что циклические бензгидрилфосфонаты (LXVI), полученные из соответствующих циклофосфитов (LXVII) реакцией с дифенилдиазометаном (ДДМ) и последующим окислением, представляют собой таутомерные смеси (LXVI) \rightleftharpoons (LXVIII):



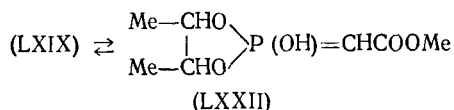
К сожалению, авторы не привели экспериментальных данных, обосновывающих этот интересный и неожиданный вывод.

Фосфорил-оксилидная таутомерия, естественно, подчиняется тем же общим законам, которые управляют прототропной таутомерией вообще. Для того, чтобы фосфорильное соединение с α -СН-группой превратилось в оксилид, необходимо сильное ацидифицирующее влияние заместителей при центральном атоме углерода, которое сравняло бы силу СН-кислоты с силой Р—ОН-кислоты, каковой является оксилидная форма. При этом, разумеется, должны учитываться влияния всех заместителей — и при углероде, и при фосфоре. С этой точки зрения в СН-кислоте (LXVI) бутилендиоксифосфинильная группа должна обладать сильным ацидифицирующим влиянием, в то время как влияние фенильных групп средней силы или даже слабое. Оксилидная форма (LXVIII) содержит при фосфоре бутилендиоксигруппу, обладающую сильным электроакцепторным действием. Эта форма должна быть довольно сильной кислотой. Таким образом, казалось бы, следовало ожидать, что доминирующей формой будет более слабая, как кислота, фосфорильная СН-форма (LXVI). Если же все-таки, вопреки этому рассуждению, переход протона имеет место, то следует признать, что влияние бутилендиоксигруппы сильнее сказывается на СН-кислотности формы (LXVI) (резко усиливая ее), чем на ОН-кислотности формы (LXVIII), которая усиливается в меньшей мере (предположение, в общем, маловероятное). По-видимому, необходимы дальнейшие исследования, подтверждающие наличие илидной формы (LXVIII).

Иных соотношений можно ожидать (и они, по-видимому, наблюдаются в действительности) от циклических карбзтоксиметилфосфонатов (LXIX), (LXX) или соответствующих нитрилов (LXXI):



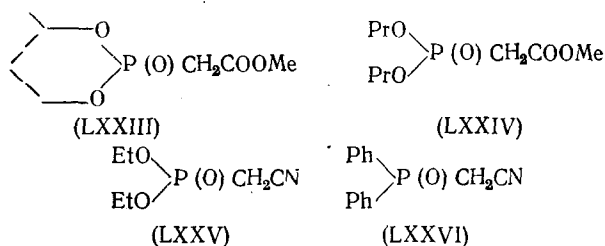
Здесь метиленовая группа находится в окружении, аналогичном малоновому эфиру, и даже без диоксафосфоланового цикла можно ожидать проявления заметной СН-кислотности; если последняя, под влиянием бутилендиоксифосфорильной группы, сравняется или хотя бы приблизится к ОН-кислотности оксилидной формы (LXXII), то можно предполагать существование фосфорилоксилидной таутомерии (LXIX) \rightleftharpoons (LXXII), которая, видимо, действительно наблюдается [56]:



Действительно, спектр ПМР соединения (LXIX) в CCl_4 содержит дублетный сигнал группы протонов $\text{P}-\text{CH}_2$ при 3,2 м. д. с константой расщепления $J = 21$ Гц, дублетный сигнал протона группы $\text{P}=\text{CH}$ при 2,9 м. д. с той же константой расщепления и широкий сигнал ОН-протона при 6,8 м. д.⁵

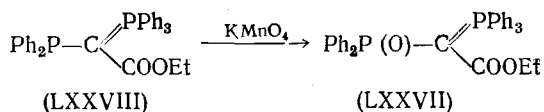
В спектрах ЯМР ^{31}P также наблюдаются сигналы фосфорильной и оксилидной форм. В водном спирте равновесие полностью смещено в сторону иллада. ИК-спектр подтверждает данные спектроскопии ПМР. Аналогичные отношения наблюдаются для веществ (LXX) и (LXXI).

Пятичленные циклические карбметоксиметилфосфонаты оказались сильными кислотами (в 50%-ном спирте pK_a 2,71—2,79). Аналогично построенное производное шестичленного диоксафосфоринана (LXXIII) — более слабая кислота (pK_a 9,64 и 11,05 для двух геометрических изомеров), а соответствующее ациклическое производное (LXXIV) — еще слабее (pK_a 12,10). Эти вещества не таутомерны. В равной мере не таутомерны и цианиды (LXXV) и (LXXVI), и их сила, как кислот, невелика (pK_a 11,58 и 11,09 соответственно):

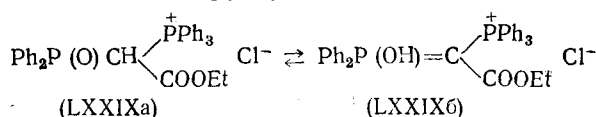


Таким образом, при обычных ациклических заместителях у фосфорильной группы ацидифицирующее действие карбметилсильной группы COOMe ($\sigma_{\text{CH}_2}^- = 0,72$) и циангруппы ($\sigma_{\text{CH}_2}^- = 0,80$) недостаточно для того, чтобы сделать фосфорильную CH -форму, как кислоту, сравнимой по силе с оксилидной ОН-формой, что необходимо для возникновения таутомерных отношений. Лишь при соседстве с диоксафосфолановым циклом, как в соединениях (LXIX)—(LXXI) это условие выполняется, и наблюдаются прототропные переходы. Впрочем, природа влияния диоксафосфоланового цикла неясна (см. выше).

Появления таутомерных отношений следует ожидать при введении к α -атому углерода группировок, которые сильнее повышают CH -кислотность. Это было достигнуто в работе одного из авторов этой статьи с сотр. [57] при введении к α -атому углерода одновременно трифенилфосфониевой ($\sigma_{\text{CH}}^- = 1,08$) и карбэтоксильной ($\sigma_{\text{CH}}^- = 0,60$) групп [57]. Был осуществлен синтез дифенилфосфинилзамещенного карбэтоксиметилентрифенилфосфорана (LXXVII) окислением перманганатом калия соответствующего дифенилфосфинозамещенного карбэтоксифосфорана (LXXVIII).



Фосфоран (LXXVII) подвергался протонированию под действием HCl с образованием в растворе α -фосфорилированных солей фосфония CH -структуры (LXXIXa) и ОН-структуры (LXXIXб) [57]:



⁵ Недавно опубликованы новые данные, касающиеся кислотных свойств соединений (LXIX) и (LXXIII) в этаноле (Larsen O., Aksnes G. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 15, p. 219, 229). В отличие от приводимых в [56] данных вещества (LXIX) и (LXXIII) оказались слабыми CH -кислотами и практически одинаковыми по силе ($pK_a = 19,90$ и $19,95$).

Соль образует кристаллы с т. пл. 123—125°, в которых по данным ИК-спектра, содержится чистая оксилидная форма (LXXIXб). В ИК-спектре обнаруживается полоса 1660 см⁻¹, относящаяся к сопряженной этоксикарбонильной группе (т. е. COOEt при карбанионном центре) и широкая размытая полоса ОН-группы (1500—2200 см⁻¹). При растворении в хлороформе в ИК-спектре дополнительно появляется полоса при 1730 см⁻¹ (несопряженный этоксикарбонил), что свидетельствует о таутомерном равновесии (LXXIX а) \rightleftharpoons (LXXIX б).

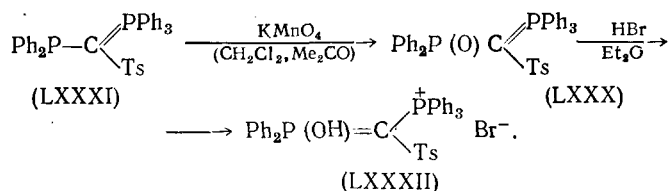
Спектр ПМР в CH₂Cl₂ содержит как сигналы СН-формы (LXXIX а) (триплет при 1,12 м. д. и квадруплет при 3,55 м. д.—протоны этокси-группы), так и сигналы ОН-формы (LXXIX б) (триплет при 0,49 м. д. и квадруплет при 3,49 м. д.—протоны этоксильной группы; в обоих случаях константа спин-спиновой связи $J_{\text{HH}}=7$ Гц, кроме того, обнаруживается широкий синглетный сигнал протона ОН-группы с $\delta=10,7$ м. д. Очевидно, сигнал протона СН-группы в случае СН-формы маскируется сигналами ароматических протонов). Из отношения интенсивностей сигналов однозначно вытекает соотношение таутомерных форм (LXXIX а) : (LXXIX б) = 1 : 1,8 [57].

Спектры ЯМР ³¹P также подтверждают сделанное заключение. В них содержатся сигналы двух конформеров ОН-формы и сигналы СН-формы:

	δ_1 , м. д.	δ_2 , м. д.	J_{PP} , Гц
ОН-форма, конформер 1:	44,5 м. д.	19,1	41
» , конформер 2:	41,0	20,0	44
СН-форма	28,1	23,9	7

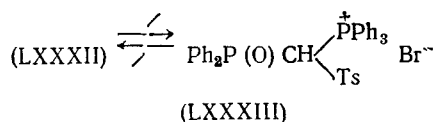
Отметим, что небольшое значение J_{PP} характерно для структур типа (LXXIXа). Положение таутомерного равновесия в исследованной системе зависит от природы растворителя и от температуры [57].

Аналогичное исследование было проведено для соединений, подобных предыдущим, но с заменой карбэтоксильной группы на тозилую [58]. Фосфоран (LXXX) с тозильной группой синтезирован окислением фосфинозамещенного фосфорана (LXXXI). Далее, при пропускании НВг в эфире получен с 92%-ным выходом вполне устойчивый оксилид (LXXXII) с т. пл. 193—195°:



С помощью рентгеноструктурного анализа изучена структура бромистой соли оксилида (рис. 5). Центральный атом углерода С(1) здесь имеет плоскостное тригональное строение (выход его из плоскости в сторону аниона брома составляет 0,118 Å), связи С(1)—Р(1) и С(1)—Р(2) укорочены (1,751 и 1,764 Å), по сравнению с простыми СР-связями, что свидетельствует об их полуторной кратности. Связь С—SO₂ тоже несколько сокращена (1,728 Å по сравнению с 1,772 Å для С_{ар}—S), что свидетельствует о соседстве атома серы с анионным центром. Наконец, имеется водородная связь О...Н...Вг с расстоянием 3,078 Å. ИК-спектр кристаллического илида подтверждает его строение.

Положение не изменяется при растворении оксилида (LXXXII) в дейтерохлороформе. В спектре ПМР раствора наблюдается синглетный сигнал протона СН₃-группы при 2,27 м. д. и синглетный широкий сигнал протона ОН-группы при 11,2 м. д.; отношение интегральных интенсивностей равно 3:1, что свидетельствует об отсутствии СН-формы (LXXXIII).



В спектре ЯМР ^{31}P имеется только два дублетных сигнала при 18,2 м. д. и 46,4 м. д. с константой расщепления $J_{\text{PP}} = 29$ Гц. Таутомерии типа (LXXXII) \rightleftharpoons (LXXXIII) не наблюдается [58].

Таким образом, комбинация трифенилфосфониевой и карбэтоксильной групп приводит к фосфорил-оксилидной таутомерии, а замена карбэтоксильной группы на тозилльную смещает таутомерное равновесие полностью в сторону оксилидной формы как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. Объяснение этому явлению следует искать

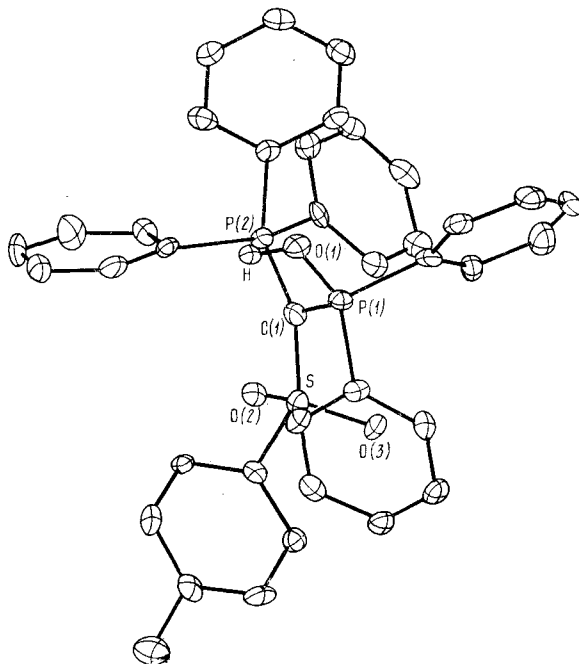


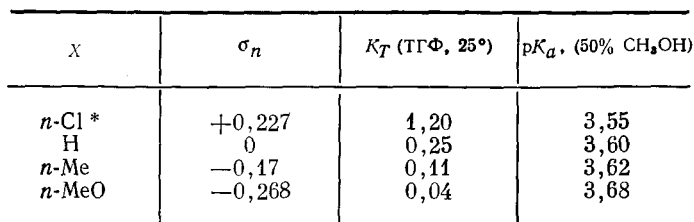
Рис. 5. Структура катиона бромистой соли $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})=\text{C}(\text{PPh}_3)\text{TsBr}^-$. Углы: $\text{P}(1)\text{C}(1)\text{P}(2)$ 122° ; $\text{P}(1)\text{C}(1)\text{S}$ 121° , $\text{P}(2)\text{C}(1)\text{S}$ 115° [58]

в более сильном ацидифицирующем действии тозилльной группы ($\sigma_{\text{CH}}^- = 0,70$) по сравнению с карбэтоксильной ($\sigma_{\text{CH}}^- = 0,60$) на СН-кислотность. Различие в 0,10 единицы в значениях $\sum \sigma_{\text{CH}}^-$ при крутом наклоне графика зависимости СН-кислотности от $\sum \sigma_{\text{CH}}^-$, естественно, резко повысило СН-кислотность формы (LXXXIII) и таким образом полностью сместило равновесие в сторону формы (LXXXII).

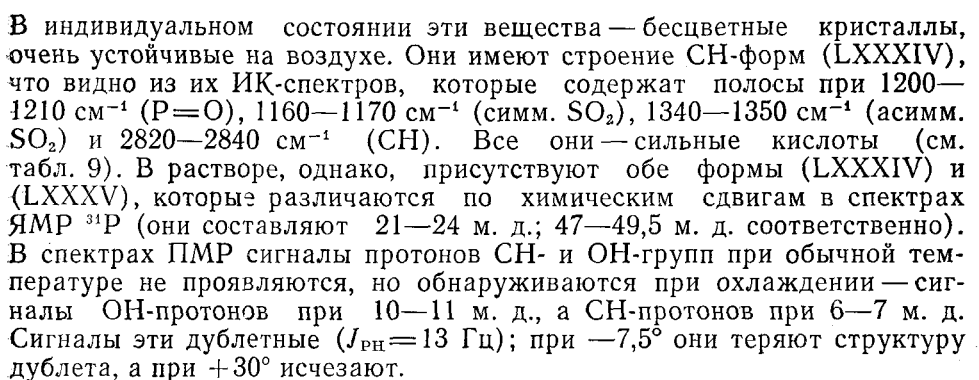
Как показано выше, одной карбалкоксильной группы ($\sigma_{\text{CH}_2}^- = 0,72$) при центральном атоме углерода недостаточно для таутомерного перехода протона к атому кислорода фосфорильной группы; комбинации карбалкоксильной группы с трифенилфосфониевой ($\sum \sigma_{\text{CH}}^- = 1,68$) оказалось вполне достаточно для появления таутомерных переходов; комбинация же трифенилфосфониевой группы с тозилльной ($\sum \sigma_{\text{CH}}^- = 1,78$) и, тем более, двух трифенилфосфониевых групп ($\sum \sigma_{\text{CH}}^- = 2,16$) привели к «перебору» в СН-кислотности: таутомерное равновесие оказалось смещенным в сторону оксилидной формы.

В связи с этим было интересно исследовать влияние двух тозилльных групп ($\sum \sigma_{\text{CH}}^- = 1,40$) при центральном атоме углерода в рассматриваемых структурах (LIX). Две тозилльные группы должны были привести либо к СН-форме, либо к таутомерии СН- и ОН-форм. Этот вопрос недавно был выяснен Колодяжным [60]. Он исследовал влияние замес-

Влияние заместителей X на таутомерное равновесие и кислотность



тителей X на положение таутомерного равновесия в системе (LXXXIV) \rightleftharpoons (LXXXV):

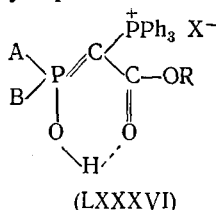


ИК-спектры растворов тоже различаются для СН- и ОН-форм. Для СН-формы (LXXXIV) наблюдаются полосы при 1200 см^{-1} ($\text{P}=\text{O}$), 1170 , 1350 см^{-1} (SO_2 при sp^3 -гибридизованном атоме углерода); для ОН-формы (LXXXV) — полосы при 1300 , 1290 см^{-1} (SO_2 при sp^2 -гибридизованном атоме углерода). В табл. 9 приведены константы равновесия $(\text{LXXXIV}) \rightleftharpoons (\text{LXXXV})$ в зависимости от природы заместителя X. Используя данные табл. 9, можно показать, что константы таутомерного равновесия хорошо следуют уравнению Гаммета при использовании обычных констант σ .

Повышение температуры увеличивает относительное содержание формы (LXXXIV), что свидетельствует о большей устойчивости оксиидной формы (LXXXV). Положение равновесия зависит от природы растворителя, причем содержание формы (LXXXV) повышается в ряду:

$$\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4 < \text{ТГФ}$$

В заключение этого раздела следует коснуться поразительной устойчивости оксилидных форм. По-видимому, они стабилизированы водородными связями, которые могут быть как внутримолекулярными (LXXXVI), так и межмолекулярными:



Кроме атомов кислорода заместителей COOR или SO₂Ar, акцепторами протона в водородных связях могут также быть галогенид-ионы. Вопрос этот пока еще мало изучен, но существование водородных связей доказано. Эти связи понижают кислотность ОН-форм и тем смещают равновесие в их сторону.

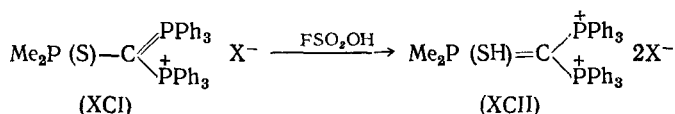
2. Тиофосфорил-меркаптоилидная таутомерия

Этот тип триадной фосфор-углеродной таутомерии (LXXXVII \rightleftharpoons LXXXVIII) представляет собой фосфорный аналог тиокето-энтимольной таутомерии (LXXXIX) \rightleftharpoons (XC):



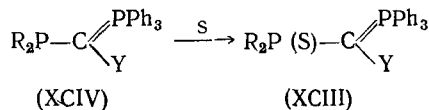
Все ранее известные тиофосфорильные соединения — сульфиды тритичных фосфинов R₂P(S)—CHR'R'', тиофосфинаты (RO)R'P(S)X X CHR''R''' и тиофосфонаты (RO)₂P(S)CHR'R'' представляют собой тионовые соединения, т. е. отвечают структуре (LXXXVII). Для тиофосфорил-меркаптоилидной системы (LXXXVII) \rightleftharpoons (LXXXVIII) из-за более низкой основности тиофосфорильной группы (что эквивалентно более высокой кислотности ее протонированной формы) следовало ожидать более редкого появления меркаптоилидной формы (LXXXVIII), чем соответствующей оксиилидной. Другими словами, для перехода протона от форм (LXXXVII) к формам (LXXXVIII) требуется более высокая СН-кислотность форм (LXXXVII), чем это было в случае фосфорил-оксиилидных переходов (см. предыдущий раздел).

Первый представитель тиофосфорного соединения структуры (LXXXVIII) был получен [61] авторами этого обзора с сотр. При протонировании тиофосфорилированной фосфоранфосфониевой соли (XCI) фторсульфоновой кислотой получена меркаптоилидная форма (XCII):



S-Протонирование обнаруживается по характерному смещению сигнала в спектре ЯМР ³¹P{¹H} в слабое поле на 7,2 м. д. (ср. [54]).

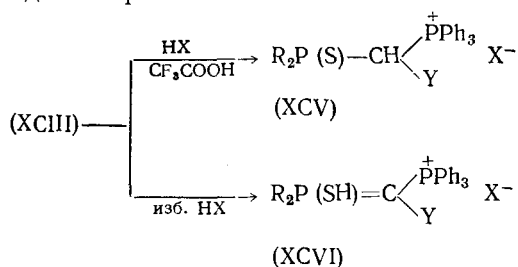
Позже те же авторы исследовали триофосфорил-меркаптоилидную таутомерию более подробно [62]. При этом были получены неожиданные результаты. Разнообразные тиофосфорилзамещенные фосфинометилены (XCIII) синтезированы присоединением серы к соответствующим фосфинопроизводным (XCIV):



	(a)	(б)	(в)	(г)	(д)	(е)	(ж)	(и)	(к)
R	Ph	Bu	EtO	PhO	Ph	Bu	Ph	Bu	Bu
Y	Ts	Ts	Ts	Ts	COOEt	COOEt	⁺ PPh ₃ Cl ⁻	⁺ PPh ₃ Cl ⁻	⁺ PPh ₃ Br ⁻

Эти соединения подвергались протонированию при действии различных кислот в разных условиях. Из двух направлений протонирования — по атомам серы (XCVI) и углерода (XCV) — неизменно наблюдалось, в зависимости от исходного соединения, протонирующего агента и условий

реакции, только одно направление:



Так, протонирование соединений (XCIII а—е) галогенводородами при эквимольном соотношении или при избытке последних приводит только к СН-формам (XCV а—е). При этом в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ сигнал трифенилфосфониевого фосфора смещается в слабое поле на 1,5—7 м. д. и существенно уменьшается константа J_{PP} , которая составляет 32—42 Гц до протонирования и 1—2 (максимум 6) Гц после протонирования, что весьма характерно для СН-протонирования. В ИК-спектре наблюдаются частоты, соответствующие группам SO_2 и COOEt , находящимся при sp^3 -гибридизованном атоме углерода. В спектре ПМР соли (XCVб), кроме сигналов протонов бутильной, фенильной и тозилльной групп, присутствует дублет дублетов с δ 8,8 м. д., $J_{\text{PCH}} = 12,1$ и 13,6 Гц, что однозначно указывает на СН-структуру (XCV). При этом отношение интегральных интенсивностей сигналов СН-протона и CH_3 -протонов тозилльной группы равно 1 : 3. Протонирование трифторуксусной кислотой тиофосфорилидов (XCIII д, е) тоже направляется только на центральный атом углерода. Образовавшиеся при протонировании под действием HCl хлористоводородные соли (XCV а, б, в) представляют собой кристаллические вещества; все они — очень сильные кислоты, легко теряют HCl при хранении на воздухе, причем хлориды менее устойчивы, чем бромиды.

Таким образом, в этой группе соединений сила SH-кислот существенно превосходит силу СН-кислот, хотя и последние являются достаточно сильными кислотами.

Иные отношения наблюдаются при протонировании соединений (XCIII ж, и, к), поскольку при этом должны образоваться кислоты чрезвычайной силы. Действительно, при действии HCl в CH_2Cl_2 (даже при большом избытке HCl) или при действии избытка трифторуксусной кислоты на тиофосфорил-илиды (XCIII ж, и, к) присоединение протона при обычной температуре не наблюдается вовсе. Лишь при $-70 \div -85^\circ\text{C}$ в CH_2Cl_2 при действии избытка галогенводорода или при растворении во фторсульфоновой кислоте наблюдается протонирование, но в этих случаях — только по атому серы.

Так, при действии HSO_3F на (XCIII ж, и) в спектрах ПМР появляются дублетные сигналы с химическими сдвигами δ 3,67 (XCVI ж) и 3,05 м. д. (XCVI и), константы расщепления $J_{\text{PSH}} = 10$ и 8 Гц соответственно. Такого рода спектры очень характерны для тиофосфорильных соединений, протонированных фторсульфоновой кислотой [63].

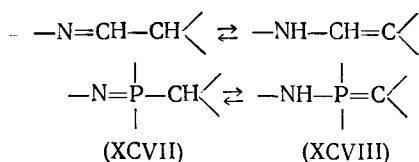
В спектрах ЯМР ^{31}P сигнал тиофосфорильного атома фосфора смещается по сравнению с непротонированным соединением на 1—5 м. д. в слабое поле. При этом константа спин-спиновой связи J_{PP} не только не уменьшается, как в предыдущем случае С-протонирования, но даже несколько возрастает.

Таким образом, для тиофосфорильных соединений типа (LXXXVII) не удалось наблюдать систему, в которой формы (LXXXVII) и (LXXXVIII) находились бы в экспериментально наблюдаемом таутомерном равновесии. Если кислотность СН-формы недостаточно высока (сумма констант заместителей при центральном атоме углерода $\sum \sigma_{\text{CH}} = 1,78$ (XCV а—г)) и, тем более, 1,68 (XCV д, е), то образуется только СН-форма. Если кислотность СН-формы велика ($\sum \sigma_{\text{CH}} = 2,16$

для (XCVI ж, и, к)), то протон переходит к сере, и мы наблюдаем исключительно SH-форму. Видимо, для тиофосфорильных соединений область тиофосфорил-меркаптоилидной таутомерии должна лежать при значениях суммы констант $\sum \sigma_{\text{CH}}$ заместителей у центрального атома углерода между 1,78 и 2,16. Синтезировать тиофосфорильные соединения с такими заместителями при α -атоме углерода и исследовать их тиофосфорил-меркаптоилидную таутомерию — дело будущего.

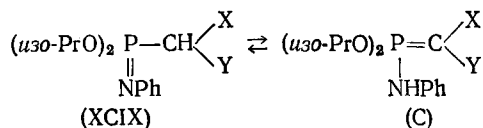
3. Фосфоримид-аминоилидная таутомерия

Фосфоримид-аминоилидная таутомерия представляет фосфорный аналог хорошо известной азометиновой таутомерии —



По сравнению с двумя предыдущими случаями — фосфорил-оксилидной (LIX) и тиофосфорил-меркаптоилидной таутомерией (LXXXVII), (LXXXVIII) — здесь нет столь резкого различия в полярности концов триады $\text{N}=\text{P}=\text{C}$; поэтому относительные кислотности CH- и NH-форм могут существенно изменяться под влиянием заместителей у атомов азота и углерода. Этот вид таутомерии был исследован в киевской химической школе [64—67]. Называя ее, в соответствии с принятой в Киеве номенклатурой фосфор-азотистых соединений, фосфазо-илидной таутомерией, Колодяжный, Кухарь, Гололобов и др. обстоятельно изучили как методы анализа таутомерных смесей, так и факторы, оказывающие влияние на положение фосфоримид-аминоилидного равновесия. Было установлено, что имидные (XCVII) и аминоилидные (XCVIII) формы четко различаются при помощи ИК-спектров, а также спектров ПМР и ЯМР ^{31}P . Так, если при атоме углерода формы (XCVIII) находятся две группы COOR, то в спектре ЯМР ^{31}P наблюдается сигнал вблизи 50 м. д., а для соответствующей формы (XCVII) около 0 м. д. В ПМР-спектрах форм (XCVII) содержится дублет CH-группы в области 3,5—4 м. д., а в спектрах форм (XCVIII) — дублет NH-группы при 7—13 м. д. В ИК-спектрах частота колебания группы COOR, находящейся при α -атоме углерода, зависит от его состояния гибридизации и составляет 1700—1760 см^{-1} , при sp^3 - и 1600—1700 см^{-1} при sp^2 -гибридизации.

Таким образом, было установлено наличие или отсутствие таутомерного равновесия, а в ряде случаев определены его константы. При этом обращает на себя внимание резкое влияние заместителей у атомов азота и углерода на равновесие. Так, при двух изопропоксигруппах у атома фосфора, т. е. в системе (XCIX) \rightleftharpoons (C)



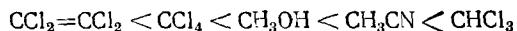
положение равновесия (в CCl_4 при 28°) изменяется следующим образом:

X, Y	$\sum \sigma_{\text{C}}$	Содержание NH-формы, %
$(\text{COOMe})_2$	1,24	100
COOMe, Ph	0,88	0
COOMe, H	0,72	0

Если NH-кислотность понизить, заменив фенильную группу при атоме азота на метильную, то 100% NH-формы будет уже не только в первом

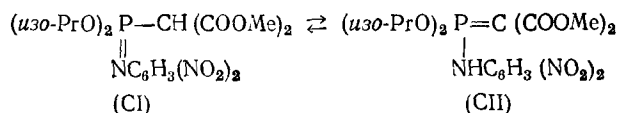
случае ($\sum \sigma_c = 1,24$), но и при $\sum \sigma_c = 0,88$; даже при $\sum \sigma_c = 0,72$ ее содержание будет все же равно 90%. Если же повысить NH-кислотность введением к азоту 2,4-динитрофенильной группы вместо фенильной, то в первом случае ($\sum \sigma_c = 1,24$) наблюдается уже не 100, а только 30% NH-формы, наконец, наиболее резкое повышение NH-кислотности путем введения к азоту тозилльной группы приводит к полному исчезновению NH-формы во всех трех рассмотренных случаях. Таким образом, результаты, полученные киевскими химиками [64—67], легко трактуются с развиваемой в настоящем обзоре точки зрения.

Природа растворителя оказывает заметное влияние на фосфоримид-аминоилидное равновесие. В следующем ряду растворителей слева направо повышается содержание аминоилидной формы:

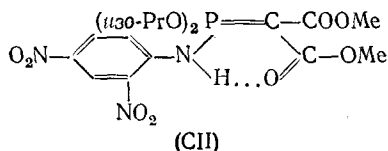


По-видимому, этот ряд определяется одновременным действием нескольких факторов.

Повышение температуры благоприятствует имидной форме (XCVII). Так, изучение температурной зависимости равновесия в системе (CI) \rightleftharpoons (CII):

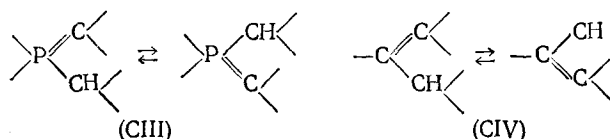


показало, что для 0,2 М раствора в CCl_4 $\Delta H = -5,9 \pm 0,5$ ккал/моль и $\Delta S = -21$ э. е. Аминоилидная форма (CII) энергетически выгоднее и устойчивее имидной (CI). Обращает на себя внимание высокое значение энтропии перехода илида в имид; это дало возможность авторам цитированного выше исследования предположить, что илидная форма имеет более жесткую структуру, благодаря внутримолекулярной водородной связи:

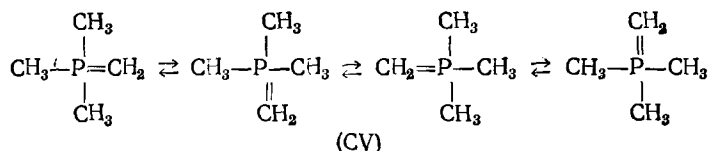


4. Углерод-фосфор-углеродная таутомерия

Речь идет о фосфорном аналоге (CIII) трехуглеродной таутомерии (CIV):

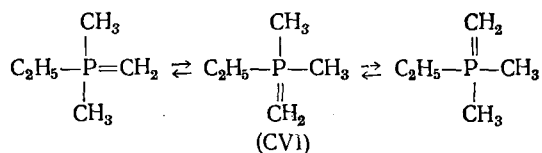


Впервые сведения о вырожденной таутомерии такого рода опубликовали Шмидбаур и Троних [68]. Они нашли, что ПМР-спектры растворов триметилметилфосфорана (тщательно очищенного от примесей) зависят от температуры, причем при температуре 100°C происходит коалесценция сигналов метильных и метиленовых протонов, что связано с вырожденными таутомерными миграциями протона (CV):

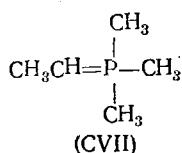


Энергия активации таких превращений была оценена в 20 ккал/моль. Превращение катализируется добавкой метилового спирта, воды, силанола и вообще доноров протона. При добавлении следов CH_3OH уже при -30° в спектре ПМР наблюдается синглетный сигнал.

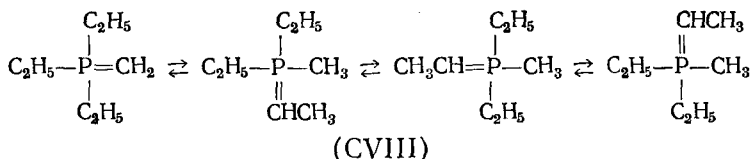
Аналогично метилентриметилфосфорану, таутомерные переходы (тоже вырожденные) наблюдаются у диметилэтилметилфосфорана (CVI) [68]:



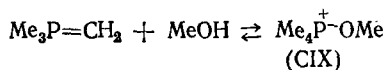
В отсутствие катализа метанолом этильная группа в таутомеризации не участвует, но в присутствии метилового спирта в коалесценции сигналов участвуют и метиленовые протоны этильной группы, что говорит о появлении четвертой таутомерной формы (CVII), которая находится в равновесии с тремя предыдущими:



Спектр ПМР вещества $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ до 100°C не показывает температурных изменений, но при добавлении метанола сразу устанавливается равновесие четырех форм в (CVIII) [68].

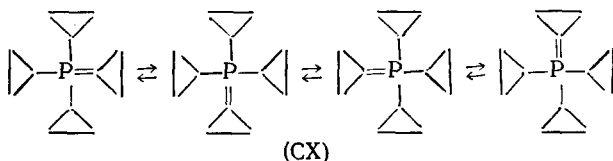


Строго говоря, переход первой из написанных форм в любую из трех других — это невырожденный таутомерный переход. Однако различие в энергетике форм здесь очень невелико, и система приближается к вырожденной. Аналогичная ситуация (при полной вырожденности) наблюдается для триэтилэтилиденфосфорана $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$, спектр ПМР которого не зависит от температуры. Лишь добавка следов метилового спирта вызывает быструю миграцию протона. Что касается механизма каталитического действия метанола, то было высказано предположение, что метанол с илидом образует в равновесной реакции метилат фосфония (CIX) [68].

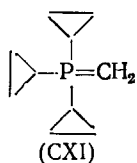


Далее протекает известный процесс переилидирования.

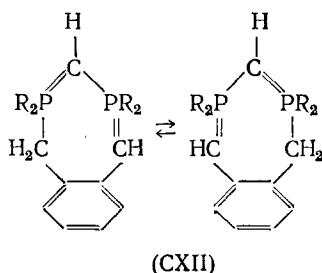
Применение методов ПМР-спектроскопии позволило найти много аналогичных случаев вырожденной таутомерии илидов. Так, можно привести в качестве примера трициклопропилциклопропилиденфосфоран (CX) [69]:



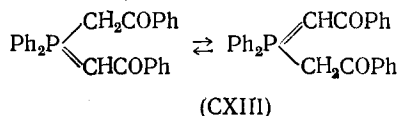
Интересно, что замена одного циклопропильного заместителя на метильную группу немедленно фиксирует структуру (CXI), как более выгодную, и миграция протона прекращается:



Упомянем еще пентадную систему типа (CXII) [70]:

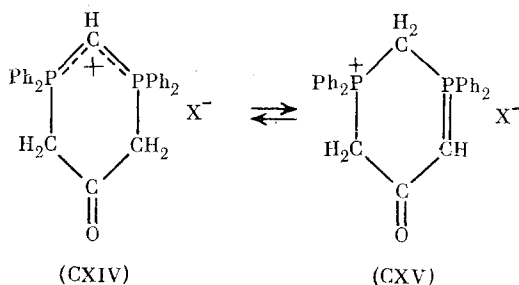


Введение сильно электроноакцепторных заместителей в метиленовые и метильные группы триметилметилефосфорана существенно снижает барьер таутомеризации. Так, коалесценция сигналов метиновой и метиленовой групп в системе (CXIII) наступает в CDCl_3 при $-40^\circ \div -50^\circ$ для раствора в SO_2 коалесценция наступает при -20° [71].



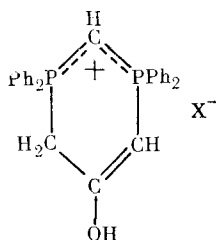
Случаев невырожденной таутомерии в триаде >CH-P=C< из-

вестно гораздо меньше. Первым примером такого рода была изученная авторами этого обзора с сотр. таутомерия 3,3,5,5-тетрафенил-3,5-дифосфа-циклогексенона (CXIV) \rightleftharpoons (CXV) [72, 73]. По данным ИК-спектров,

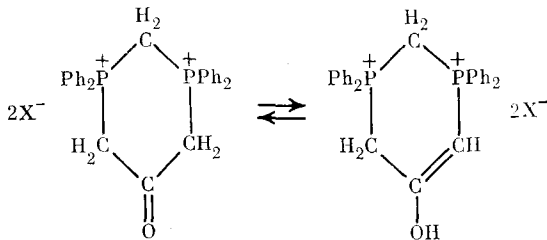


в кристаллическом состоянии веществу отвечает структура (CXV): в ИК-спектре суспензии в гексахлорбутadiене наблюдаются полосы при $1540-1550$, 1345 и 880 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ν_1 , ν_2 и ν_3 ацилфосфинометиленовой системы, а OH-полосы отсутствуют; в растворе (CHCl_3), по данным спектров ЯМР и ИК, одновременно присутствует также форма (CXIV) (в невысокой относительной концентрации). Интересно, что в равновесии вовсе не наблюдается енольная форма (CXVI), тогда как в насыщенной системе (CXVII) по данным спектров

ПМР и ИК, налицо выраженное кетоенольное равновесие [74].



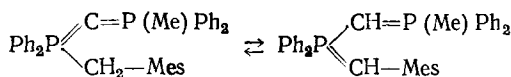
(CXVI)



(CXVII)

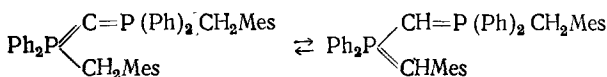
Интересные примеры невырожденной таутомерии (CXVIII), (CXIX) и

(CXX) в триаде >C=P-CH< описаны недавно [75]:



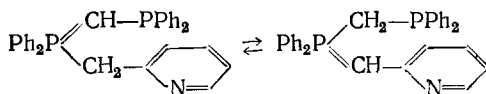
(CXVIII)

(соотношение форм 3 : 1);



(CXIX)

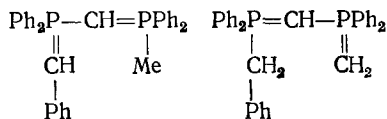
(соотношение форм 3 : 2);



(CXX)

(соотношение форм 3 : 1).

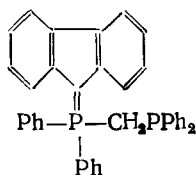
При вырожденной углерод-фосфор-углеродной таутомерии формы тождественны, их кислотности равны, и содержание их в равновесии одинаково. При некоторых, но небольших различиях в строении форм, отражающихся на их относительной СН-кислотности, наблюдается невырожденная таутомерия с преобладанием в равновесии, естественно, менее кислотной формы. Если же структурные различия становятся более существенными, то различие в СН-кислотностях возрастает, и равновесие практически полностью смещается в одну сторону. Так, производное (CXXI) не таутомерно; оно имеет строение (CXXI), а не (CXXII):



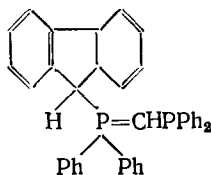
(CXXI)

(CXXII)

Флуоренилиденное производное — тоже нетаутомерное — имеет строение (CXXIII), а не (CXXIV):



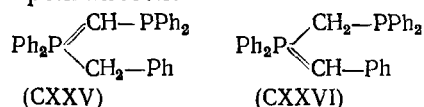
(CXXIII)



(CXXIV)

Если α -пиридилный заместитель в системе (CXX) заменить фенильным, обладающим меньшей ацидифицирующей способностью, то равно-

весие полностью смещается в сторону формы (CXXV), и таутомерия с формой (CXXVI) не проявляется:



Такое резкое реагирование положения углерод-фосфор-углеродного таутомерного равновесия, на, казалось бы, малые изменения характера заместителей у СН-групп, находит свое объяснение в очень крутых наклонках линейных корреляционных зависимостей pK_a форм от $\sum \sigma_{\text{CH}}^-$. Действительно, величины ρ в выражениях для pK_a нetaутомерных СН-кислот ($pK_a = pK_a^0 - \rho \sum \sigma_{\text{C}}^-$) колеблются в зависимости от растворителя, противоиона и т. д. от 10 до 25 [46].

Малые изменения в $\sum \sigma_{\text{C}}^-$ вызывают большие изменения значений pK_a форм. Разность между ними ($\Delta pK_a = pK_1 - pK_2$) при этом может сильно возрасти, тогда положение таутомерного равновесия ($pK_T = \Delta pK_a$) резко изменится.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Еще не так давно о существовании РН-илидов, Р(ОН)-илидов, Р(SH)-илидов и т. д. не было никаких сведений. Исследования 70-х гг. открыли эту новую обширную область фосфорорганической химии. В этом обзоре мы коснулись только вопросов таутомерии таких илидов с соответствующими производными трехвалентного фосфора или фосфорильными, тиофосфорильными и т. д. соединениями. Прототропные отношения здесь оказалось возможным уверенно трактовать с позиций теории таутомерного кислотно-основного протолитического равновесия. Это, конечно, весьма существенно. Вместе с тем необходимо отметить, что протонные переходы — это только часть обширной химии новых систем. Есть еще очень интересная область двойственной реакционной способности соответствующих амбидентных анионов, которые могут быть отрицательно заряжены, как обычные анионы, но могут быть и нейтральными, если исходные протонированные формы несут положительный заряд. Этой весьма интересной области химических свойств новых илидов фосфора мы, естественно, не могли касаться. Могут быть и другие интересные и важные превращения, например, перегруппировки, реакции распада и т. п. Все это еще пока мало разработано, хотя уже теперь получены интересные результаты. Но это — предмет другой статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов А. Е. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1952, с. 41.
2. Арбузов А. Е. Там же, с. 462.
3. Baily W. J., Fox R. B. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1013.
4. Brass H. J. и др. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 4555.
5. Griffith J. E., Burg A. B. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3442.
6. Нифантьев Э. Е. и др. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 471.
7. Нифантьев Э. Е., Шилов И. В. Там же, 1972, т. 42, с. 1936.
8. Сорокина С. Ф., Завалишина А. И., Нифантьев Э. Е. Там же, 1973, т. 43, с. 750.
9. Кабачник М. И., Матрюкова Т. А. Изв. АН СССР. ОХН, 1953, с. 163.
10. Savell R. G., Emeleus H. J. J. Chem. Soc., 1964, p. 5825.
11. Кабачник М. И. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 18.
12. Кабачник М. И., Гуляров В. А. Докл. АН СССР, 1954, т. 96, с. 91.
13. Schmidpeter A., Rossknecht H. Z. Z. Naturforsch., 1971, B. 26 b, S. 81.
14. Schmidpeter A. и др. Z. anorg. allgem. Chem., 1972, B. 394, S. 171.
15. Harris P. J., Allcock H. R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6512.
16. Binder H., Fischer R. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 205.
17. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Офицеров Е. Н. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Л.: Наука, 1976, с. 124.
18. Матрюкова Т. А. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1967.
19. Гуляров В. А. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 75.
20. Гринберг А. А., Троицкая А. Д. Изв. АН СССР. ОХН, 1944, с. 178.
21. Троицкая А. Д., Левшина Г. А., Зыкова Т. В., Гоголюхина Л. Ф., Салахутдинов Р. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1235.

22. Lindner E., Schilling B. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 3266.
23. Pidcock A., Waterhouse C. R. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2080.
24. Lindner E., Meier W. P. J. Organometal. Chem., 1976, v. 114, p. 67.
25. Meier W. P., Staehle J., Lindner E. Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B. 427, S. 154.
26. Кабачник М. И., Цветков Е. Н. Ж. общ. химии, 1960, т. 30, с. 3227.
27. Колодяжный О. И., Репина А. А., Гололобов Ю. Г. Там же, 1975, т. 45, с. 541.
28. Колодяжный О. И. Там же, 1979, т. 49, с. 104.
29. Репина Л. А., Локтионова Р. А., Гололобов Ю. Г. Там же, 1976, т. 46, с. 2683.
30. Колодяжный О. И., Лысенко В. П., Третьяк М. Г., Локтионова Р. А., Гололобов Ю. Г. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Л.: Наука, 1976, с. 188.
31. Sokolov M., Issleib K. Z. Chem., 1977, B. 17, S. 365.
32. Birum G. H., Matthews C. N. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4198.
33. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Петровский П. В., Матросов Е. И., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 991.
34. Aishers K. V., Jacobsen H. Lieb. Ann., 1922, B. 171, S. 217.
35. Антипин М. Ю., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т., Аладжева И. М., Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 319.
36. Issleib K., Lindner R. Lieb. Ann., 1967, B. 707, S. 120.
37. Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1751.
38. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Леонтьева И. В., Сворень В. А., Петровский П. В., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2454.
39. Мастрюкова Т. А., Леонтьева И. В., Аладжева И. М., Сворень В. А., Петровский П. В., Луценко А. И., Кабачник М. И. Там же, 1978, т. 48, с. 991.
40. Mastyukova T. A., Aladzheva I. M., Leont'eva I. V., Petrovski P. V., Fedin E. I., Kabachnik M. I. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 945.
41. Kolodiazhnyi O. I. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2269.
42. Мастрюкова Т. А., Леонтьева И. В., Аладжева И. М., Петровский П. В., Федин Э. И., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 866.
43. Mastyukova T. A., Aladzheva I. M., Leont'eva I. V., Petrovski P. V., Fedin E. I., Kabachnik M. I. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2931.
44. Bestmann H. J., Joachin G., Lenguet I., Oth J. E. M., Mere'nyi R., Wittkamp H. Ibid., 1966, p. 3355.
45. Gray G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7736.
46. Кабачник М. И., Мастрюкова Т. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 893.
47. Аладжева И. М., Быховская О. В., Петровский П. В., Мастрюкова Т. А. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1095.
48. Леонтьева И. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
49. Арбузов А. Е., Разумов А. И. Ж. русского физ.-химич. об-ва, 1929, т. 61, с. 623.
50. Арбузов А. Е., Разумов А. И. Ж. общ. химии, 1934, т. 4, с. 834.
51. Арбузов А. Е., Камай Г. Х. Там же, 1947, т. 17, с. 2149.
52. Колодяжный О. И. Там же, 1976, т. 46, с. 2386.
53. Olah G. A., McFarland C. W. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1374.
54. Скворцов Н. К., Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 220.
55. Овчинников В. В., Галкин В. И., Яркова Э. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 118.
56. Овчинников В. В., Валигова В. М., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2434.
57. Аладжева И. М., Леонтьева И. В., Петровский П. В., Мастрюкова Т. А. Там же, 1982, т. 52, с. 2358.
58. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Быховская О. В., Петровский П. В., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 1396.
59. Матросов Е. М., Кабачник М. И. Там же, 1977, т. 232, с. 89.
60. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1538.
61. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Леонтьева И. В., Сворень В. А., Петровский П. В., Кабачник М. И. Там же, 1977, т. 47, с. 220.
62. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Быховская О. В., Леонтьева И. В., Петровский П. В., Кабачник М. И. Там же, 1983, т. 53, с. 10.
63. Olah G. A., McFarland C. W. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2582.
64. Колодяжный О. И. и др. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1275.
65. Колодяжный О. И. Там же, 1975, т. 45, с. 546.
66. Колодяжный О. И. и др. Там же, 1979, т. 49, с. 1004.
67. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. Там же, 1979, т. 49, с. 1992.
68. Schmidbaur H., Tronich W. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 604.
69. Schmidbaur H., Schier A. Ibid., 1981, B. 114, S. 3385.
70. Schmidbaur H., Costa T., Milewski-Mahrle B. Ibid., 1981, B. 114, S. 1428.
71. Jacquetart M., Mebazaa M. H. Compt. rend. C, 1974, v. 279, p. 655.
72. Mastyukova T. A. и др. Phosphorus, 1971, v. 1, p. 159.
73. Мастрюкова Т. А., Сурбаев Х. А., Матросов Е. И., Петровский П. В., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2613.
74. Мастрюкова Т. А. и др. Там же, 1972, т. 42, с. 2620.
75. Schmidbaur H., Deschler U. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 2491.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва