

УДК: 547.341+547.544.3

© 1991 г.

## ЕНОЛИЗАЦИЯ ФОСФОРИЛЬНОЙ ГРУППЫ

*Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И.*

Показана возможность фосфорильной группы к енолизации. Рассмотрены условия енолизации фосфорильной и тиофосфорильной групп. Для оценки ацидифицирующей способности групп, присоединенных к  $\alpha$ -атому углерода, использованы константы, зависящие от числа заместителей у этого атома. Рассчитаны предельные значения сумм констант, ответственных за енолизацию фосфорильной группы. Показано, что енолизация фосфорильной группы подчиняется закономерностям теории прототропного таутомерного кислотно-основного равновесия.

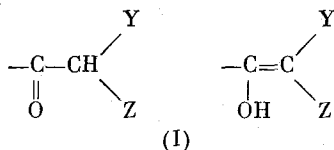
Библиография — 71 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2167
II. Возможность енолизации фосфорильной группы	2170
III. Синтез фосфорильных соединений	2172
IV. Фосфаенолы (оксидиды) в кристаллическом состоянии	2173
V. Фосфорил-фосфаенольная таутомерия	2178
VI. Енолизация фосфорильной группы и кислотность	2183

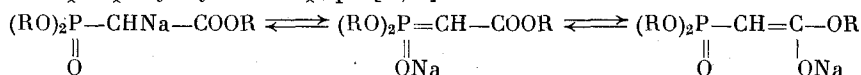
## I. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известна способность карбонильной группы к енолизации. Наиболее ярко она проявляется в ряду  $\beta$ -дикарбонильных соединений и в других случаях, когда в  $\beta$ -положении к карбонильной группе находится другая электроотрицательная группа.



где Y и Z=COR, COOR, CN, SO<sub>2</sub>R и т. д., причем Y может быть H, Alk или Ar. Простые кетоны, как это тоже хорошо известно, мало енолизированы. При этом уже давно установлено, что для енолизации необходим сильный ацидифицирующий эффект заместителей Y и Z. Этот вопрос был в свое время глубоко изучен еще Арндтом, а также Шварценбахом с соавт. [1–7] в серии работ по енолизации и кислотности.

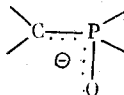
В химии фосфорорганических соединений фосфорильная группа P=O представляет собой аналог карбонильной C=O; однако до конца 70-х годов в литературе не было отмечено ни одного случая енолизации фосфорильной группы. Можно лишь отметить, что А. Е. Арбузов и А. И. Разумов еще в 1929 и 1934 гг. предположили таутомерию натриевого производного фосфонуксусного эфира [8, 9]:



Если при этом учесть, что в то время представление о мезомерных амби-

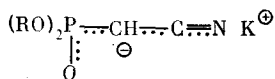
дентных анионах еще не получило распространения, то это сообщение можно принять за первое предположение об енолизации фосфорильной группы. Разумеется, оно имело чисто умозрительный характер.

Позже литиевые производные ди- и трифосфорилметанов были не раз использованы в органическом синтезе [10–13]. В этих Li-производных отрицательный заряд аниона фосфорилированной СН-кислоты, несомненно, распределен и на атомы кислорода фосфорильных групп (II):



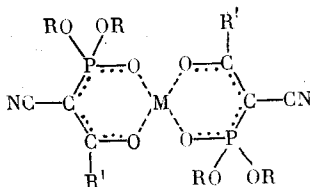
(II)

То же следует сказать и о металлосодержащих интермедиатах широко распространенного Р=О-активированного олефинирования по Хорнеру [14–16]. Описано много примеров реакций алкилирования и ацилирования металлических производных β-кетофосфонатов и др. [7–29]. Однако в этих случаях авторы имели дело с обычными енолятами металлов по карбонильной группе. Впрочем, строение этих металлических производных серьезно не изучено. Можно думать, что калиевое производное фосфорацетонитрила в работах Кирилова и Петрова [20, 22] содержит амбидентный анион (III), заряд которого в значительной степени сосредоточен на фосфорильном атоме кислорода:



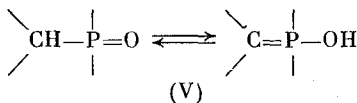
(III)

Наконец, следует упомянуть кристаллические магниевые и медные комплексы ацилированных фосфорацетонитрилов, строение которых описано в [30]. Это *цис*-хелаты со связью Р–О–М (IV)



(IV)

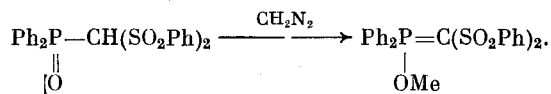
Таким образом, в анионах фосфорилированных СН-кислот атом кислорода фосфорильной группы может нести, хотя бы частично, анионный заряд при соответствующем понижении кратности связи Р=О и в некоторых случаях образовывать связь с катионом металла. Однако ни в одном случае не наблюдалось таутомерии фосфорильных и фосфаенольных структур (V)



(V)

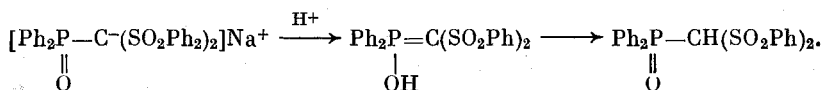
Енолизация β-фосфорилированных карбонильных соединений исследована весьма подробно, но во всех случаях наблюдались лишь обычные

енольные формы ( $=\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$ ), а не фосфаенольные ( $=\overset{|}{\text{P}}-\text{OH}$ ) [20, 22, 26–28, 34–38]. То же наблюдается и в случае тиофосфорильных соединений [39]. Разумеется, сказанное не относится к амбидентной реакционной способности фосфорильных соединений, точнее — их карбанионов, по отношению к электрофильным реагентам. Например, к метилированию по кислороду фосфорильной группы при действии диазометана на дифенилфосфинил-бис-(фенилсульфонил)метан [40]:



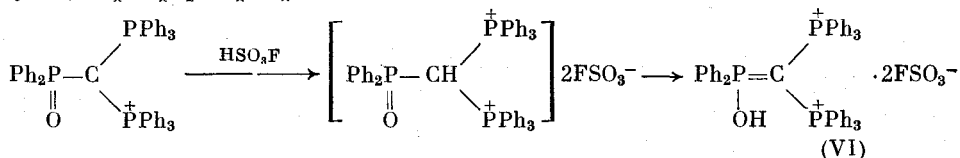
Но это — реакция метилирования, а не присоединения протона, которое необходимо для образования фосфаенольной формы.

Первые сообщения об енолизации фосфорильной группы появились во второй половине 70-х гг. Колодяжный [41] сообщил об образовании неустойчивой фосфаенольной формы дифенилфосфинил-бис-(фенилсульфонил)метана при подкислении раствора его натриевого производного

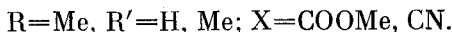
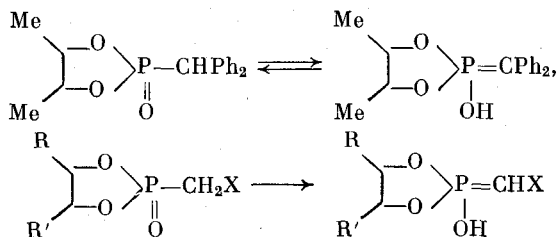


Эта фосфаенольная форма быстро и необратимо превращалась в СН-форму.

Авторы настоящей статьи с соавт. [42] наблюдали образование устойчивой фосфаенольной формы дифенилфосфонил-бис-(трифенилфосфонио)-метана (VI) при протонировании фторсульфоновой кислотой соответствующей фосфоранфосфониевой соли:

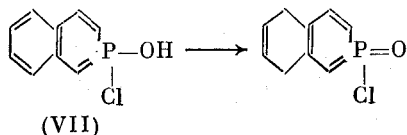


Есть два сообщения казанских химиков [43, 44] о фосфаенолизации циклических фосфатов:

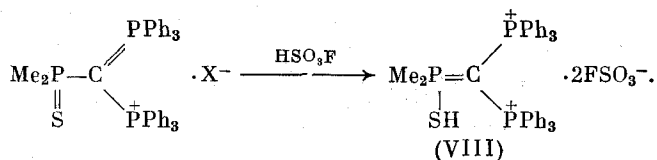


Впрочем, позже фосфаенольное строение этих соединений было опровергнуто [45].

Наконец, в 1979 г. Бикельхаупт с соавт. [46] синтезировали циклический фосфаенол (VII), который легко и необратимо «кетонизировался»:



Что касается енолизации тиофосфорильной группы, то единственный пример такого рода (VIII) был найден нами с сотрудниками [47]. Он вполне подобен енолизации соответствующего фосфорильного соединения:



Таким образом, до начала 80-х гг. в литературе были лишь отдельные наблюдения фосфаенольных форм и вовсе отсутствовали сведения о фосфорил-фосфаенольной (фосфорил-оксилидной) таутомерии.

## II. ВОЗМОЖНОСТЬ ЕНОЛИЗАЦИИ ФОСФОРИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Известно, что положение прототропного таутомерного равновесия определяется отношением констант кислотности форм в данной среде:

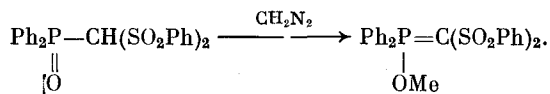
$$K_T = K_1/K_2. \quad (1)$$

Здесь  $K_T$  — константа таутомерного равновесия, а  $K_1$  и  $K_2$  — константы кислотности таутомерных форм [48]. При енолизации карбонильных групп образуются енольные ОН-кислоты, которые, в зависимости от их строения и стереохимической конфигурации, обладают кислотностью, изменяющейся в широких пределах: от  $pK_a=10-12$  для простых кетонов и наименее кислых  $\beta$ -дикарбонильных соединений до  $pK_a=5-9$  для обычных  $\beta$ -дикарбонильных соединений<sup>1</sup> (данные для водных растворов) [49]. Поэтому для наблюдения енолизации необходимо, чтобы СН-кислотность кетонных форм была близка к таковой енолов, т. е.  $pK_a=5-10$  (в воде). В случае енолизации фосфорильных групп ОН-кислотность фосфаенолов существенно выше, чем их углеродистых прототипов. К сожалению, данных для сравнения в водных растворах нет. Но можно сравнить кислотности в воде иных ОН-кислот фосфора и углерода (фосфорной и угольной, метилфосфоновой и уксусной и т. д.). При этом легко убедиться, что фосфорные ОН-кислоты на 2–4 порядка сильнее. Поэтому для наблюдения енолизации фосфорильной группы необходимо, чтобы фосфорильные СН-кислоты имели  $pK_a=3-5$ . Это может быть достигнуто только при наличии в  $\beta$ -положении к фосфорильной группе сильных ацидифицирующих электроноакцепторных групп, более сильных, чем в химии  $\beta$ -дикарбонильных соединений.

В связи с необходимостью объективной оценки ацидифицирующего влияния групп на СН-кислотность нами был разработан способ  $\sigma$ -корреляционного анализа СН-кислотности на основе известного уравнения Гаммета [51]:  $pK = pK^0 - \rho\sigma$ . Естественно, были применены константы  $\sigma^-$ , учитывающие прямое полярное сопряжение заместителя с нуклеофильным реакционным центром. Однако при  $\sigma$ -корреляции СН-кислотности возникли трудности, связанные с существованием так называемого «эффекта насыщения» [52]. Он заключается в том, что влияние ацидифицирующей группы, присоединяемой к центральному атому углерода, непостоянно. Оно зависит от числа таких групп, уже присоединенных, и уменьшается по мере накопления этих групп. Это обстоятельство потребовало вычисления для каждого заместителя трех значений  $\sigma^-$ :  $\sigma_{\text{СН}_2}^-$ ,  $\sigma_{\text{СН}}^-$  и  $\sigma_{\text{СН}}^-$  в зависимости от того, находится заместитель у первичного,

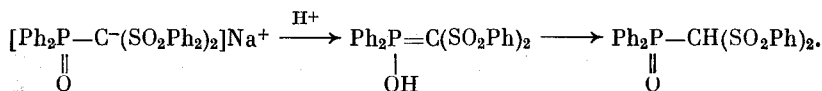
<sup>1</sup> Лишь при некоторых особенностях строения  $\beta$ -дикарбонильного соединения (фторированные  $\beta$ -дикетоны, *транс*-фиксированные циклические енолы с малыми циклами и др.) достигается ОН-кислотность с  $pK_a=2-4$  [50].

енольные формы ( $=\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$ ), а не фосфаенольные ( $=\overset{|}{\text{P}}-\text{OH}$ ) [20, 22, 26–28, 31–38]. То же наблюдается и в случае тиофосфорильных соединений [39]. Разумеется, сказанное не относится к амбидентной реакционной способности фосфорильных соединений, точнее — их карбанионов, по отношению к электрофильным реагентам. Например, к метилированию по кислороду фосфорильной группы при действии диазометана на дифенилфосфинил-*бис*-(фенилсульфонил)метан [40]:



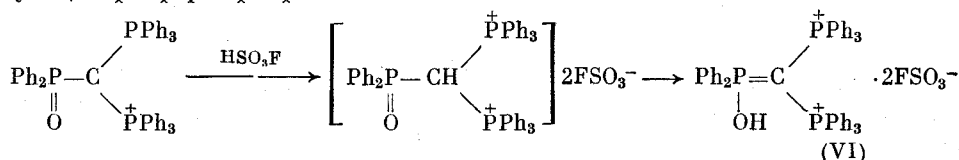
Но это — реакция метилирования, а не присоединения протона, которое необходимо для образования фосфаенольной формы.

Первые сообщения об енолизации фосфорильной группы появились во второй; половине 70-х гг. Колодяжный [41] сообщил об образовании неустойчивой фосфаенольной формы дифенилфосфинил-*бис*-(фенилсульфонил)метана при подкислении раствора его натриевого производного

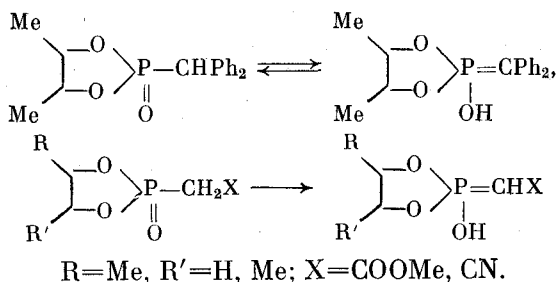


Эта фосфаенольная форма быстро и необратимо превращалась в  $\text{CH}$ -форму.

Авторы настоящей статьи с соавт. [42] наблюдали образование устойчивой фосфаенольной формы дифенилфосфонил-*бис*-(трифенилфосфонио)-метана (VI) при протонировании фторсульфоновой кислотой соответствующей фосфоранфосфониевой соли:

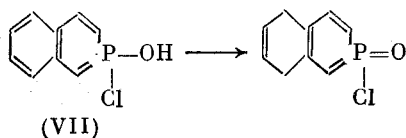


Есть два сообщения казанских химиков [43, 44] о фосфаенолизации циклических фосфатов:

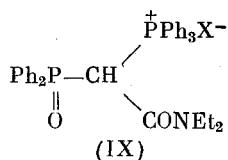


Впрочем, позже фосфаенольное строение этих соединений было опровергнуто [45].

Наконец, в 1979 г. Бикельхаупт с соавт. [46] синтезировали циклический фосфаенол (VII), который легко и необратимо «кетонизировался»:



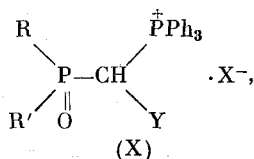
$\Sigma\sigma_{\text{CH}} = 1,94$  не енолизируется ни в каких условиях [56], а ранее было найдено, что соответствующее дифосфониевое производное (VI) полностью енолизировано [42] при  $\Sigma\sigma_{\text{CH}}^- = 2,60$ . Следовательно, область  $\Sigma\sigma_{\text{CH}}^-$  от  $\sim 2,0$  до  $2,6$  наиболее благоприятна для наблюдения енолизации фосфорильной группы и фосфорил-оксилидной таутомерии



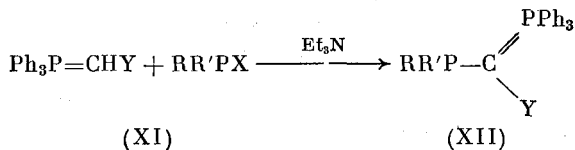
Так как столь высоких значений  $\Sigma\sigma_{\text{CH}}^-$  трудно достигнуть без применения фосфониевых заместителей, то в дальнейшем исследовались соединения, в которых, наряду с фосфорильной группой у центрального атома углерода находилась трифенилфосфониевая группа. При этом вариации в заместителе Y позволяли получать значения  $\Sigma\sigma_{\text{CH}}^-$  от  $2,0$  до  $2,6$ .

### III. СИНТЕЗ ФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

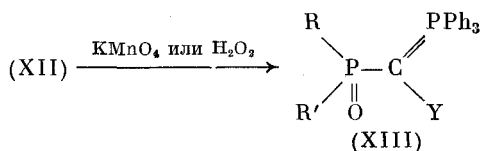
Были синтезированы замещенные у центрального атома углерода фосфорил (трифенилфосфонио)метаны общей формулы (X) [57–60]



где  $\text{Y} = \text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-$ , CN, Ts, COOEt, CONEt<sub>2</sub>; R и R' = Et, Bu, Ph, EtO, BuO, PhO в различных комбинациях, X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Исходными веществами служили соответствующие фосфинозамещенные фосфораны (XII), полученные по литературным данным [61, 62] из соответствующих монозамещенных трифенилметилфосфоранов (XI) и галогенфосфинов или галогенфосфитов в присутствии триэтиламина:



Затем фосфинофосфораны (XII) окислялись в фосфорилфосфораны (XIII) при действии KMnO<sub>4</sub> в ацетоне или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в *трет*-бутаноле:



Во многих случаях оказалось более целесообразным исходить не из монозамещенных трифенилметилфосфоранов (XI), а из соответствующих фосфониевых солей (XIV), т. е. в растворе хлористого метилена действовать на них диалкил- или диарилгалогенфосфинами (RR'PX) или -фосфитами ((RO)<sub>2</sub>PX) и триэтиламином в мягких условиях (атмосфера арго-

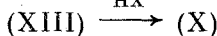
*Journal of Management Education* 32(10)

нее  $\text{H}_2\text{O}_2$  в *трет*-бутаноле при  $0^\circ \text{C}$ .

финопроизводного (XII),  $Y = \text{PPh}_3\text{Cl}^-$



водородов



т. пл. приведены ниже в табл. 3.

си на холоду в течение 6–24 ч или при кипячении в течение 10–15 мин [63, 64]



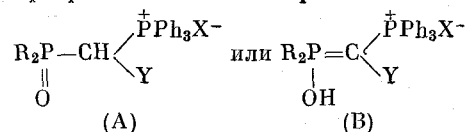
#### IV. ФОСФАЕНОЛЫ (ОКСИЛИДЫ) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

структурного анализа



щения в области  $1500-3000 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии ОН-

Т. пл. и ИК-спектры фосфорил-фосфониевых солей в кристаллическом состоянии [57–60, 65]



№ п/п	Y	R	X	Т. пл.	ИК-спектр, таблетки KBr, $\nu$ см <sup>-1</sup>			Прочие частоты	Форма соедине- ния
					P=O	P-OH	OH...X		
1	COOEt	Ph	Cl	123–125 (разл.) *	—	970 **	1500–2200	1600 (CO), 3440 (EtOH)	B
2	COOEt	Ph	ClO <sub>4</sub>	164–166 (разл.)	1160, 1180 (пл.)	—	—	1730 (CO), 2900 (CH)	A
3	COOEt	PhO	ClO <sub>4</sub>	113 (разл.)	1290	—	—	1740 (CO), 2880 (CH)	A
4	COOEt	Ph	BF <sub>4</sub>	117–119 (разл.)	—	—	600–1800	1670 (CO)	BHB <sup>+</sup>
5	CONEt <sub>2</sub>	Ph	Cl	167–168	1150	—	—	1630 (CO), 2500–2800 (CH...Cl)	A
6	CN	Bu	Br	144–146	—	975	1500–3000	2170 (CN)	B
7	CN	Ph	Br	160,5–162	—	965	1500–3000	2175 (CN)	B
8	CN	Bu	ClO <sub>4</sub>	144–145	—	910	1960–3000	2170 (CN)	B
8 <sup>a</sup>	После кристаллизации на воздухе			116–118	—	—	1640–1900	3100–3600 (H <sub>2</sub> O)	BHOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
9	CN	Ph	ClO <sub>4</sub>	149–151	—	—	700–1700 (OH...O)	2170 (CN)	BHB <sup>+</sup>
10	Ts	Bu	Br	149–150	—	960	1800–2000	1130, 1280 **	B
11	Ts	Ph, Et	Br	179–181	—	940	1700–2800	1125, 1285 **	B
12	Ts	Ph	Br	123–125	—	945	2000–2700	1135, 1280 **	B
13	Ts	BuO	Br	100–102	—	970	2000–3000	1140, 1290 **	B
14	Ts	Bu	ClO <sub>4</sub>	154–155	см. 4*	—	—	1150, 1330 **	A
15	Ts	Ph, Et	ClO <sub>4</sub>	181–184	1195	—	—	1150, 1330 **	A
16	Ts	Ph	ClO <sub>4</sub>	173–178	—	—	600–1800	1135, 1282 **	BHB <sup>+</sup>
17	Ts	Bu, EtO	ClO <sub>4</sub>	167–168	1245	—	—	1159, 1330 **	A
18	Ts	BuO	ClO <sub>4</sub>	162–163	1275	—	—	1150, 1340 **	A
19	Ts	EtO	ClO <sub>4</sub>	184–185	1272	—	—	1155, 1330 **	A
20	Ts	BuO	ClO <sub>4</sub>	220–222	1290	—	—	1165, 1330 **	A
21	<sup>+</sup> PPh <sub>3</sub> Br <sup>—</sup>	Ph	Br	261–264	—	940 (ш.) 980 (ш.)	1600–3000	—	B **

\* С 1/2 М кристаллизационного EtOH; \*\* в вазелиновом масле 0,960, 0,980 см<sup>-1</sup>; \*\*\* первая цифра для SO<sub>2</sub>-симметричных колебаний, вторая — анти-симметричных; \*\* область PO-колебаний закрыта полосой ClO<sub>4</sub>; \*\*\* возможно B...H...OH<sub>2</sub><sup>+</sup>.



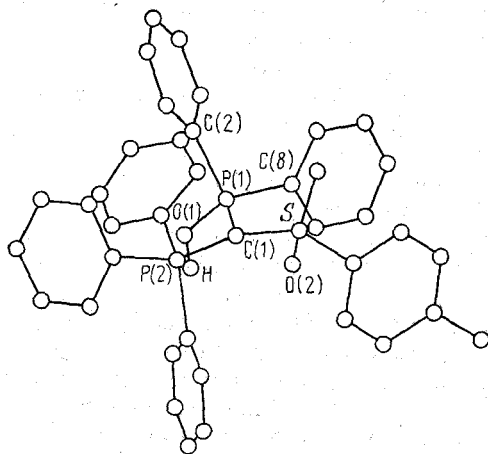
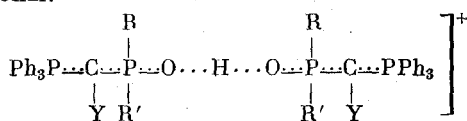


Рис. 1. Кристаллическая структура катионной части бромистой соли (оксидифенилфосфораниден)тозил (трифенилфосфонио)метана  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{Ts})=\text{P}(\text{Ph}_2)\text{O}-\text{H} \cdots (\text{Br}^-)$  [65]

групп с сильными водородными связями  $\text{OH} \cdots \text{X}^-$ . Что касается колебаний групп Y, то в структурах (A) эти группы присоединены к  $sp^3$ -, а в структурах (B) — к  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода. Соответственно частоты в первом случае выше. Так,  $\text{CO}$ -колебание карбэтоксильной группы в случае структуры (A)  $1730\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ , а при структуре (B) —  $1660\text{ см}^{-1}$ . Симметричные  $\text{SO}_2$ -колебания при структуре (A)  $1150\text{--}1165\text{ см}^{-1}$ , а при структуре (B) —  $1125\text{--}1140\text{ см}^{-1}$ , антисимметричные колебания соответственно  $1330\text{--}1340\text{ см}^{-1}$  (A) и  $1280\text{--}1290\text{ см}^{-1}$  (B). Все эти изменения весьма постоянны, что придает отнесению структур к (A) или (B) достаточную надежность.

Кроме структур типа (B) с водородной связью  $\text{OH} \cdots \text{X}^-$  были обнаружены «димерные» структуры, в которых акцептором H-связи служит сопряженное основание: образуется комплекс типа  $\text{BHV}^+$ , в котором связи попарно выравнены:



ИК-Спектры структур  $\text{BHV}^+$  характеризуются отсутствием полос  $\text{P}=\text{O}$  и  $\text{P}-\text{OH}$  и наличием широкой сложной полосы  $600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . При этом колебания Y соответствуют структуре (B). Такие «димерные» комплексы подтверждены рентгеноструктурными данными.

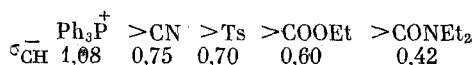
Следует отметить, что данные рентгеноструктурного анализа очень четко характеризуют как фосфаенольные формы, так и структуры  $\text{BHV}^+$ . Так, в структуре тозилного производного со структурой (B) (№ 12, табл. 3) (рис. 1) центральный атом углерода (C(1)) имеет лишь слегка искаженную плоскотригональную координацию с выходом из плоскости  $\text{P}(1)\text{P}(2)\text{S}$   $0,118\text{ Å}$ . Связи  $\text{C}(1)-\text{PPh}_2\text{OH}$  и  $\text{C}(1)-\text{PPh}_2$  имеют практически одинаковую длину  $1,751(4)$  и  $1,764(4)\text{ Å}$  и «полуторную» кратность [67]. Фосфаенольная структура в кристалле стабилизирована прочной водородной связью  $\text{OH}-\text{Br}$  длиной  $3,078\text{ Å}$ .

Стабилизация фосфаенольной структуры может быть, однако, осуществлена при помощи другой протофильной частицы. Так, в случае кри-

сталлов перхлората (дибутилоксифосфоранилиден)циан(трифенилфосфо-нио)метана (№ 8, табл. 3) структура (В) малоустойчива и при перекристаллизации из ацетон-эфирной смеси при доступе воздуха стабилизируется, поглощая одну молекулу воды и образуя соль, типа  $(\text{ВНВ}')^+$ , где  $\text{В}'$  — молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . В этой новой структуре кристалл образован двумя кристаллически независимыми катионами. В каждом из них (рис. 2) центральный атом углерода  $\text{C}(1)$  тоже плоскотригонален, выход из плоскости 0,072 и 0,054 Å, и сумма углов вокруг  $\text{C}(1)$  359,4°. Связи  $\text{C}(1)-\text{PВu}_2\text{OH}$  и  $\text{C}(1)-\text{PPh}_3$  практически одинаковы и в среднем имеют длину 1,745(9) Å, что соответствует приблизительно полуторной кратности. Атомы кислорода молекул воды  $\text{O}(11)$  служат акцепторами протонов группы  $\text{P}-\text{OH}$ . Расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  равны 2,501(6) и 2,482(7) Å, что соответствует водородным связям повышенной прочности [68]. Интересно, что в свою очередь молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  тоже участвуют своими  $\text{H}$ -атомами в образовании  $\text{H}$ -связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  с цианогруппами соседних катионов.

В качестве примера симметричного комплекса  $\text{ВНВ}^+$  на рис. 3 приведена структура борофторида (дифенилоксифосфоранилиден) карбэтоксиди(трифенилфосфоно)метана (№ 4, табл. 3). Структура centrosymmetric. Обе ее «половины» одинаковы и соединены  $\text{H}$ -мостиком. Центральный атом углерода  $\text{C}(1)$  плоскотригонален — сумма углов 359,3°, длины связей  $\text{C}(1)-\text{PPh}_2\text{OH}$  и  $\text{C}(1)-\text{PPh}_3$  практически одинаковы — 1,725(8) и 1,735(8) Å, кратность их близка к полуторной; длина  $\text{H}$ -связи  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  равна 2,422(8) Å. Длины всех связей «димера» попарно одинаковы, что свидетельствует о делокализации катионного заряда в обеих «половинах».

Рассмотрение данных табл. 3 приводит к выводу о двух основных факторах, определяющих альтернативное строение. Во-первых, это природа  $\text{Y}$ . По фосфаенолизирующей способности группы  $\text{Y}$  располагаются в ряд, соответствующий изменению величин  $\sigma_{\text{CH}}^-$ :



Наибольшей фосфаенолизирующей способностью обладает группа  $\text{PPh}_3$ , наименьшей —  $\text{CONEt}_2$ . Во-вторых, природа противоиона  $\text{X}^-$ . Несомненно, что водородная связь  $\text{OH}\cdots\text{X}^-$  стабилизирует фосфаенол. По способности к  $\text{H}$ -связи анионы тоже составляют ряд:  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^- \approx \text{BF}_4^-$ . Поэтому все хлориды и бромиды — за исключением соединения с группой  $\text{CONEt}_2$  — фосфаенолы. Малоспособный к образованию  $\text{H}$ -связей анион  $\text{ClO}_4^-$  приводит к образованию структур (А) или  $\text{ВНВ}^+$  (табл. 3). Учет совместного действия этих двух факторов позволяет понять полученные результаты.

Две фосфониевые группы (вещество № 21, табл. 3) оказывают столь сильное ацидифицирующее влияние, что протон не удерживается у центрального атома углерода и фиксируется у группы  $\text{PO}$ . При  $\text{Y}=\text{CN}$  (бромиды № 6 и 7, табл. 3) фосфаенольное строение обусловлено и достаточным ацидифицирующим действием  $\text{CN}$ -группы, и стабилизирующим действием сильной водородной связи  $\text{OH}\cdots\text{Br}$ . В случае перхлората такая стабилизация достигается либо с молекулой сопряженного основания (№ 9, табл. 3), либо с молекулой воды (№ 8, табл. 3) — образуются комплексы  $\text{ВНВ}^+$  или  $\text{ВН}-\text{OH}_2^+$ . Вполне понятная картина наблюдается при  $\text{Y}=\text{Ts}$ , здесь бромиды имеют структуру (В), а перхлораты — (А) или  $(\text{ВНВ}^+)$ . Что касается соединений с группой  $\text{Y}=\text{COOEt}$ -, ацидифицирующее действие которой относительно слабое, то, хотя хлорид (№ 1, табл. 3) здесь имеет структуру (В), но перхлораты (№ 2 и 3, табл. 3) — (А), а борофторид —  $\text{ВНВ}^+$ . Наконец, карбамоильная группа ( $\text{Y}=\text{CONEt}_2$ , со-

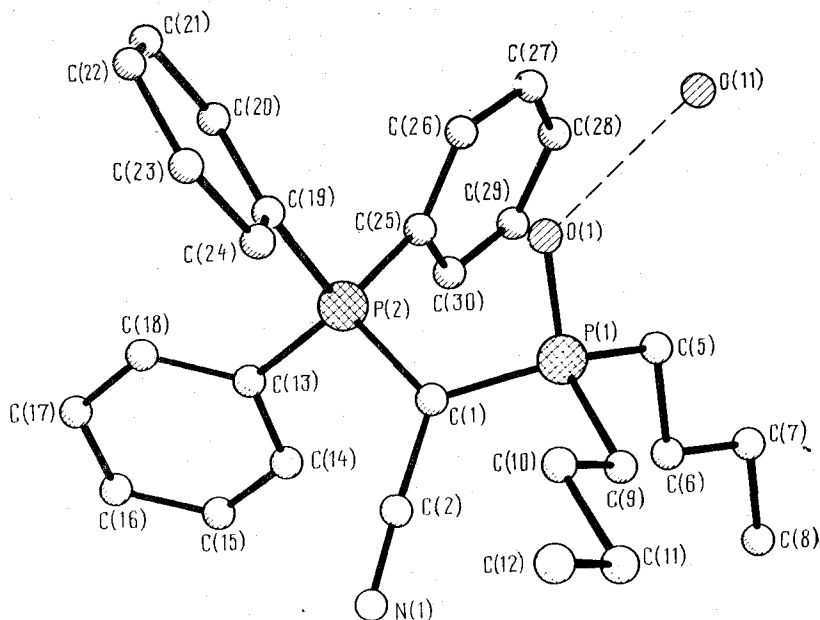


Рис. 2. Структура одного из двух кристаллографически независимых катионов перхлората (оксидибутилфосфоранилиден)циан (трифенилфосфонio)метана; комплекс  $(\text{BNB})^+$  с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  (показан атом кислорода O(11));  
 $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{C}(\text{CN})=\text{P}(\text{Bu}_2)\text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2(\text{ClO}_4^-)$

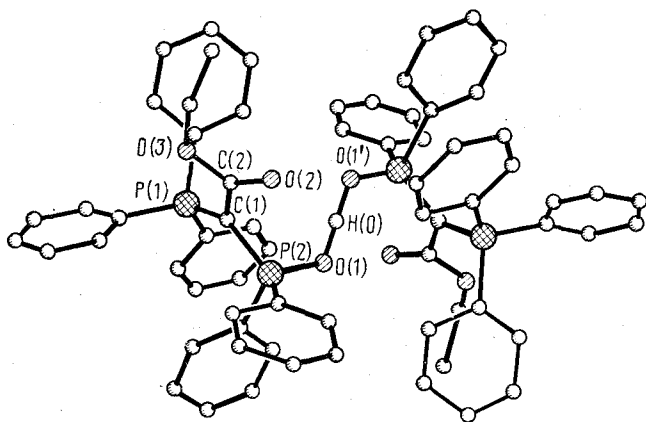


Рис. 3. Структура  $\text{BNB}^+$  борофторида (оксидифенилфосфоранилиден)-карбэтокси (трифенилфосфонio)метана  
 $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{COOEt})=\text{P}(\text{Ph}_2)\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}=\text{P}(\text{Ph}_2)\text{P}-\text{C}(\text{COOEt})=\text{PPh}_3(\text{BF}_4^-)$

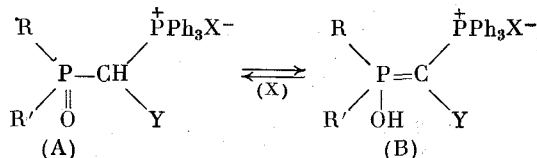
единение № 5, табл. 3), как самая слабая, приводит к хлориду структуры (А).

Разумеется, относительная стабильность фосфаенольных форм в кристалле зависит от многих факторов, формирующих энергию кристаллической решетки, но можно полагать, что ацидифицирующий эффект групп Y и прочность водородных связей  $\text{OH} \cdots \text{X}^-$  относятся к числу главных.

## V. ФОСФОРИЛ-ФОСФАЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Фосфорил-фосфаенольная — или иначе: фосфорил-оксилидная — таутомерия (V) представляет собой фосфорный аналог кетоенольной (I). Поэтому для ее исследования могут быть использованы методы изучения кетоенольных систем.

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  в растворах таутомерных фосфониевых солей (X) в общем случае наблюдаются две пары дублетных сигналов.

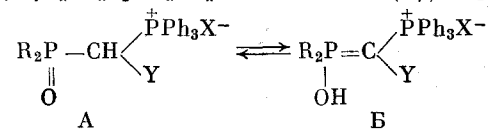


При этом формы (A) характеризуются двумя дублетными сигналами с химическими сдвигами, мало отличающимися от исходных фосфорил-фосфоранов (XIII), но со значительно меньшими константами спин-спиновой связи  $J_{\text{PP}}$  от 0 до 10 Гц). Для форм (B) химические сдвиги ядра фосфора группы  $\text{PPh}_3$  мало отличаются от предыдущих, но сигналы ядер группы  $\text{P}-\text{OH}$  смещены на 20–30 м.д. в слабое поле. Величины же  $J_{\text{PP}}$  здесь, напротив, близки к  $J_{\text{PP}}$  исходных фосфоранов. Отметим, что число сигналов форм (B) может удвоиться, особенно при низкой температуре, за счет присутствия в растворе двух конформеров или в других случаях диастереомеров. При повышении температуры в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  происходит ряд изменений: наступает перераспределение интенсивностей сигналов, связанное с изменением положения таутомерного равновесия, происходят изменения сигналов, связанные с ускорением как конформационных переходов, так и протонного обмена между формами. Сначала коалесцируют конформационные дублеты — в спектре остается одна пара дублетов, а потом и они превращаются в широкие синглеты и даже исчезают в шумах [56–60, 63–65].

В спектрах ПМР наблюдаются триплетные или дублет-дублетные сигналы метиновых протонов формы (A) с константами  $J_{\text{PCH}}$  порядка 13–17 Гц, синглетные сигналы протонов  $\text{P}-\text{OH}$  формы (B), а также сигналы других групп. Однако часто из-за быстрого протонного обмена сигналы  $\text{CH}$  и  $\text{OH}$  сливаются в широкий синглетный сигнал. Протоны же других групп, например, от групп  $\text{COOEt}$  или  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ , напротив, проявляются в виде отдельных сигналов от таутомерных форм, и они могут быть использованы для определения констант таутомерного равновесия. Впрочем, это также лучше наблюдать при низкой температуре.

Таутомерные равновесия устанавливаются быстро и не изменяются во времени. Они не зависят от способа приготовления раствора — растворением соли (X) или действием кислоты на раствор фосфорана (XIII). Результаты исследования таутомерных равновесий, полученные различными методами, хорошо совпадают. В табл. 4 и 5 приведены данные ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , как наиболее показательные для всех изученных веществ.

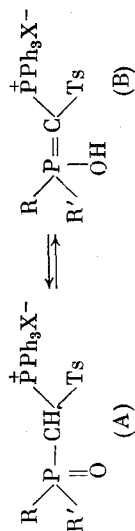
Найдено, что бис-трифенилфосфониевая соль (X),  $\text{Y}=\text{P}^+\text{Ph}_3$ ,  $\text{R}, \text{R}'=\text{Ph}$ , существует в растворе только в форме (B) (табл. 4) [61, 62]. Это относится и к бромиду, и к перхлорату; более того, в среде трифторуксусной кислоты, в которой во всех других случаях наблюдаются только формы (A), в случае бис-фосфониевой соли образуется только форма (B). Видимо, благодаря сильной ацидифицирующей способности трифенилфосфониевых групп ( $\sigma_{\text{CH}}^- = 1,08$ ),  $\text{CH}$ -кислотность дифосфониевой соли столь велика, что образование  $\text{CH}$ -формы (A) невозможно даже в среде  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  фосфорилфосфониевых солей (X),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [61, 62]

Y	R	X	T, °C	Форма	$\delta_{\text{PO}}, \text{м. д.}$	$\delta_{\text{PPH}_3}, \text{м. д.}$	$J_{\text{PP}}, \text{Гц}$
$^+\text{Ph}_3\text{PX}^-$	Ph	Br	30	B	40,9 (трип.)	23,5	20
$^+\text{Ph}_3\text{PX}^-$	Ph	$\text{ClO}_4$	20	B	38,3 (трип.)	24,8	21 *
$^+\text{Ph}_3\text{PX}^-$	Ph	$\text{CF}_3\text{COOH}$	30	B	49,2 (трип.)	22,7	20 <sup>2*</sup>
CN	Ph	Br	30	B	51,5 (ш.с.)	22,7	27
CN	Ph	$\text{CF}_3\text{COOH}$	-20	A	33,4 (ш.с.)	24,3	см <sup>2*</sup>
CN	Ph	$\text{ClO}_4$	30	BHB <sup>+</sup>	43,6	23,9	26
CN	Bu	Br	30	B	74,8	23,4	20
CN	Bu	$\text{ClO}_4$	30	B	76,9	23,2	20
				A	51,5 (ш.с.)	26,0	—
CN	PhO	Cl	-80	A	6,9 (ш.с.)	23,7 (ш.с.)	—
CN	EtO	Cl	-80	A	0,1 (ш.с.)	24,6 (ш.с.)	—
COOEt	Bu	Cl	-70	B	79,2; 78,0	19,2; 20,3	24 <sup>3*</sup>
				A	48,8	23,1	7
COOEt	Ph	Cl	-80	B	43,8; 40,6	19,0; 20,0	40, 42 <sup>3*</sup>
				A	28,6	23,8	7
COOEt	Ph	$\text{ClO}_4$	30	A	25,2	24,3	7
COOEt	PhO	Cl	30	A	4,1	22,0	—
COOEt	PhO	$\text{ClO}_4$	30	A	2,6	23,0	5 <sup>4*</sup>
CONEt <sub>2</sub>	Ph	Cl	30	A	29,4	27,0	10

\* В  $\text{MeNO}_2$ , 2\* в  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 3\* два конформера, 4\* в  $\text{CHCl}_3$ .

ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  фосфорилфосфониевых солей ( $\text{X}, \text{Y}=\text{Ts}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [58, 60, 64]



R	R'	X	T, °C	Форма	$\delta_{\text{PO}}$ , м. д.	$\delta_{\text{PPH}_3}$ , м. д.	$J_{\text{PP}}$ , Гц
Ph	Ph	Br	30	B	46,4	18,2	29,0*
Ph	Ph	ClO <sub>4</sub>	30	B	45,9	17,5	26,0*
Ph	Et	Br	30	B	58,1	18,2	24,0
Ph	Et	ClO <sub>4</sub>	30	B	60,7	18,3	26,0
Bu	Bu	Br	30	A	{ 44,4(c), 43,0(c)	20,1(c), 21,0(c)	см <sup>2*</sup>
Bu	Bu	ClO <sub>4</sub>	30	A	{ 75,3	16,7	23,0
Bu	Bu	ClO <sub>4</sub>	30	B	{ 55,6(c)	19,6(c)	—
Bu	EtO	Br	-80	A	{ 78,0	17,0	23,0
Bu	EtO	ClO <sub>4</sub>	30	A	{ 45,8(c)	18,2	24,5
BuO	BuO	Br	-80	B	{ 70,2	17,5	27,0 <sup>3*</sup>
BuO	BuO	ClO <sub>4</sub>	30	A	{ 45,9; 43,6(c)	19,5(c); 19,7(c)	6,0 <sup>3*</sup>
EtO	EtO	Br	-80	A	{ 22,0	17,7	39,0
EtO	PhO	ClO <sub>4</sub>	30	A	{ 7,3(c)	20,4(c)	—
PhO	PhO	Br	-80	A	{ 6,7(c)	21,3(c)	—
PhO	PhO	ClO <sub>4</sub>	30	A	{ 25,5	17,9	44,5
PhO	PhO	ClO <sub>4</sub>	-80	A	{ 6,8(c)	20,4(c)	—
PhO	PhO	Br	-80	A	{ 6,5(c)	21,2(c)	—
PhO	PhO	ClO <sub>4</sub>	30	A	{ -0,2(c)	20,7(c)	—
PhO	PhO	ClO <sub>4</sub>	30	A	{ -0,9(c)	22,0(c)	—

\* В (98%); \*\* два диастеремера; 3\* в  $\text{CHCl}_3$ .

Влияние заместителей R и R' на положение таутомерного равновесия  
 $A \rightleftharpoons B$  фосфониевых солей (X), Y=Ts,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [58, 60, 64]

R	R'	$\sum \sigma^{\Phi}$	X=Br <sup>-</sup> (-80° C)		X=ClO <sub>4</sub> (30° C)	
			% B	$K_T$	% B	$K_T$
Bu	Bu	-2,44	75	3,00	29	0,39
Bu	EtO	-1,43	50	1,00	12	0,14
BuO	BuO	-0,82	45	0,82	<2	<0,02
EtO	EtO	-0,42	25	0,33	<2	<0,02
PhO	PhO	-0,12	<2	<0,02	<2	<0,02
Ph	Et	-1,58	95	19,0	60	1,5
Ph	Ph	-1,18	>98	>49	>98	>49

CN-Замещенные соединения (X), Y=CN, — (бромиды) при R,R'=Ph или Bu представляют собой фосфаенолы (B), а при R и R'=EtO или PhO (хлориды) при низкой температуре — (A). Что касается перхлоратов, то при R,R'=Bu в растворе наблюдаются обе формы, а при R,R'=Ph — комплекс типа  $\text{BHN}^+$ , т. е. по существу, форма (B). В отличие от бис-фосфониевой соли, в среде  $\text{CF}_3\text{COOH}$  наблюдается одна только форма (A).

У тозилных производных (X), Y=Ts (табл. 5) при R,R'=Ph в растворе бромида и перхлората содержится одна только форма (B); при R=Ph и R'=Et для перхлората наблюдается таутомерное равновесие<sup>2</sup>. Таутомерное равновесие имеется и при R и R'=Bu (бромид и перхлорат), и при R=Bu и R'=EtO (тоже X=Br и ClO<sub>4</sub>), и при R и R'=AlkO (в бромидах). Но в растворах перхлоратов при алкоксигруппах у фосфора содержатся только формы (A). И конечно, если R и R' — феноксигруппы.

Карбоксильные производные (X), Y=COOEt (табл. 4) показывают таутомерное равновесие только в случае R,R'=Ph или Bu при X=Cl. В остальных случаях присутствуют только формы (A). Наконец, если Y=CONEt<sub>2</sub> — группа, обладающая наименьшей ацидифицирующей способностью ( $\sigma_{\text{CN}}^- = 0,42$ ), то образуется только форма (A) (табл. 4). Таким образом, понижение электроноакцепторной способности групп Y способствует преобладанию формы (A), и наоборот.

Большое влияние на положение таутомерного равновесия оказывают, как уже можно было убедиться, группы R и R' при фосфоре. В табл. 6 приведены данные по влиянию этих групп на константы таутомерных равновесий в ряду тозилных производных. Эти данные сопоставлены с константами  $\sigma^{\Phi}$ , характеризующими влияние заместителей при фосфоре на кислотность кислот фосфора [69]. Как видно, содержание форм (B) растет с уменьшением электроотрицательности R и R'. Это естественно: сильно электроотрицательные группы R и R' повышают силу P—ОН-кислот, что способствует переходу протона к углероду<sup>3</sup>. Особое место занимают, однако, ароматические производные. Фенильная группа при фосфоре резко способствует фосфаенолизации. Причина этого явления не раз обсуждалась в других случаях «фенильной аномалии». Было высказано предположение об образовании водородных связей  $\text{OH} \cdots \text{Ph}$  [70], о стерической дестабилизации СН-форм [60], о влиянии гидрофобности и жесткости фенильных колец и т. д. К сожалению, причина этого явления остается неясной.

<sup>2</sup> При этом сигналы формы (A) удвоены из-за диастереомерной анизохронности.

<sup>3</sup> В этом объяснении подразумевается, что влияние заместителей у фосфора сильнее сказывается на силе P—ОН-, чем P—СН-кислот, что весьма вероятно.

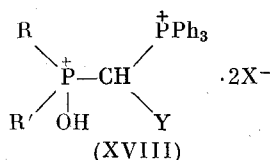
На положение таутомерного равновесия  $(A) \rightleftharpoons (B)$  оказывает существенное влияние характер аниона — в меру его способности к образованию Н-связи, стабилизирующей фосфаенол:  $Cl^- > Br^- > BF_4^- \gg ClO_4^-$ . Существенно также влияние природы растворителя. В апротонных средах процентное содержание формы (B) снижается с ростом диэлектрической постоянной растворителя  $\epsilon$ . В качестве примера приведем влияние растворителей на содержание формы (B) в  $Ph_2P(O)CH(PPh_3Cl^-)COOEt$  при  $-60^\circ C$ :

	$CH_2Cl_2$	$CH_2Cl_2 + MeCN (4:1)$	$MeNO_2$
$\epsilon$	9,14	14,6	38,57
% B	77,0	60,0	<45

Протонодонорный хлороформ хорошо сольватирует группы  $P=O$  и соответственно смещает равновесие в сторону формы (A). В спиртах, хорошо сольватирующих ОН-формы, равновесие смещается в сторону форм (B).

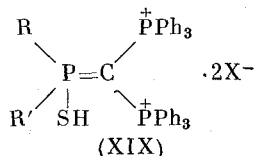
Что касается влияния температуры, то оно зависит от природы растворителя. В апротонном  $CH_2Cl_2$  повышение температуры смещает равновесие в пользу форм (B), что характеризует формы (A) как более устойчивые. В спиртовой среде — наоборот. Из температурной зависимости констант таутомерного равновесия были рассчитаны термодинамические параметры таутомеризации (X),  $Y=COOEt$ . Таутомеры оказались очень близки по энтальпии ( $\Delta H^\circ$  в пределах от  $-1,5$  до  $+2,5$  ккал/мол). Энтропийные различия оказались больше ( $\Delta S$  от  $-3,6$  до  $10,6$  энтр. ед.) [59].

Интересно влияние кислотности среды на положение равновесия  $(A) \rightleftharpoons (B)$ . Повышение кислотности среды смещает равновесие в сторону формы (A). По-видимому, протоны кислоты конкурируют с протонами групп  $P-OH$  фосфаенолов за Н-связи с анионами и тем уменьшают стабилизацию последних. При сильном повышении концентрации кислоты образуются дважды протонированные продукты (XVIII):



В спектрах ЯМР  $^{31}P$  этих кислых солей химические сдвиги фосфорильного ядра фосфора наблюдаются в более слабом поле. Так, при  $Y=COOEt$ ,  $X=Cl$  и  $R, R'=Ph$ ,  $\delta_{PO}=50,1$  м.д. (против 28,6 м.д. в монопротонированной А-форме), а при  $R, R'=Bu$  — 82,7 м. д. (48,8 м. д. в А-форме).

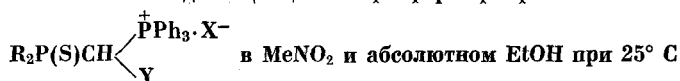
Энтиолизация тиофосфорильной группы заметно отличается от кислородного прототипа [63]. Все фосфониевые соли (XVII) в кристаллическом состоянии имеют СН-строение. Соль с двумя фосфониевыми группами (XVII),  $Y=\overset{+}{P}Ph_3X^-$ , не получается в кристаллическом состоянии из-за крайне низкой основности соответствующего фосфорана (XVI), но в растворах  $CH_2Cl_2$  или  $FSO_3H$  она имеет меркаптоидное строение (XIX), что с несомненностью следует из ее ЯМР  $^{31}P$ - $\{^1H\}$  спектра



Все остальные соли (XVII), независимо от природы Y, R, R' и X, имеют тиофосфорильное строение и не таутомерны. Только у дифосфониевых



## Константы кислотной диссоциации тиофосфорилфосфониевых солей (XVII)



№ п/п	R	Y	$\sum \sigma_{CH}^-$	$pK_{эф.}, \text{MeNO}_2$	$pK_{эф.}, \text{EtOH}$
1	Bu	COOEt	2,06	9,60	4,56
2	Ph	COOEt	2,14	7,63	4,08
3	Bu	Ts	2,16	6,05	4,05
4	Bu	CN	2,21	4,71	—
5	Ph	Ts	2,24	4,03	3,63
6	EtO	Ts	2,28	3,86	3,61
7	Ph	CN	2,29	3,50	3,36
8	PhO	Ts	2,30	2,55	3,31

солей наблюдается низкое значение  $J_{PP}$  — от 1 до 8 Гц. У всех остальных солей величина  $J_{PP}$  совпадает с таковой у тиофосфорилфосфоранов.

Таким образом, только при  $Y = \text{P}^+Ph_3$  наблюдается энтиолизация тиофосфорильной группы. Уже в случае СН-группы ее ацидифицирующего эффекта недостаточно для возникновения энтиольной формы и все производные с CN и другими группами с меньшими величинами  $\sigma_{CH}^-$  имеют тиофосфорильную структуру (XVII) и не таутомерны. Можно думать, что область тиофосфорил-меркаптолидной таутомерии должна находиться при величинах  $\sum \sigma_{CH}^-$ , лежащих примерно в пределах 2,5—2,7. К сожалению, эта область пока остается недоступной (ср. табл. 1 и 2).

## VI. ЕНОЛИЗАЦИЯ ФОСФОРИЛЬНОЙ ГРУППЫ И КИСЛОТНОСТЬ

Давно известно, что кислотные свойства прототропных таутомерных веществ сложным образом связаны с положением таутомерного равновесия. Последнее, как это видно из формулы (1), определяется отношением констант кислотности, но не уровнем кислотности обеих форм. Экспериментально, соотношением (2), определяется некоторая эффективная константа диссоциации равновесной смеси  $K_{эф.}$ , связанная с константами диссоциации отдельных форм [48].

$$K_{эф.} = K_1 \cdot K_2 / (K_1 + K_2), \quad (2)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации форм. Измеряя эффективную константу диссоциации  $K_{эф.}$  и константу таутомерного равновесия  $K_T$ , можно рассчитать константы диссоциации отдельных форм:

$$pK_1 = pK_{эф.} - \lg(K_T + 1), \quad (3)$$

$$pK_2 = pK_1 + \lg K_T. \quad (4)$$

Представлялось весьма интересным выяснить кислотные свойства фосфорильных СН-кислот (А-формы) и фосфаенолов (В-формы) и их зависимости от строения. Было также целесообразно воспользоваться для этого корреляционным *ср*-анализом. Вместе с тем применимость последнего для количественного описания кислотности соединений изучаемых веществ. В качестве таковых использовали тиофосфорилфосфониевые соли (XVII). Были измерены константы диссоциации этих соединений в нитрометане и абсолютном этаноле потенциометрическим методом со стеклянным электродом [71]. Результаты измерений приведены в табл. 7.

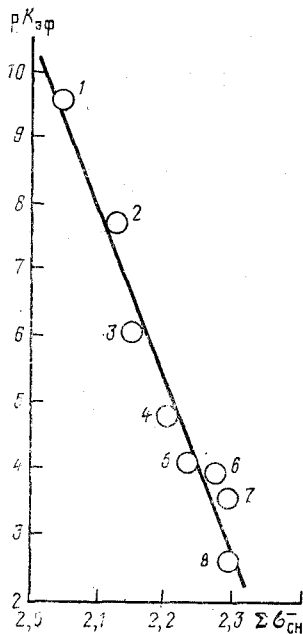


Рис. 4

Рис. 4. Корреляция  $pK_{эф}$  с  $\Sigma\sigma_{сн}^-$  для  $RR'P(S)CH(Y)PPh_3X^-$  в  $MeNO_2$ ; номера точек совпадают с номерами соединений в табл. 7

Рис. 5. Корреляция  $pK_{эф}$  с  $\Sigma\sigma_{сн}^-$  для  $RR'P(S)CH(Y)PPh_3X^-$  в  $EtOH$  номера точек совпадают с номерами соединений в табл. 7

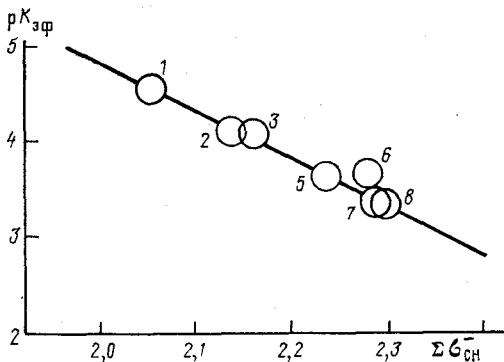


Рис. 5

Как видно, эти кислоты относятся к числу довольно сильных. Для сравнения укажем, что в  $MeNO_2$  для  $CF_3COOH$   $pK=7,05$ ,  $ClCH_2COOH$  — 11,62,  $CH_3COOH$  — 14,41. В координатах Гаммета с константами  $\sigma_{сн}^-$  они дают хорошую (и даже превосходную в среде абсолютного этанола) корреляцию (рис. 4 и 5) со следующими параметрами:

$$\text{В } MeNO_2: pK_{эф} = 65,82 - 27,410 \Sigma\sigma_{сн}^-;$$

$$n=8; r=0,980; s=0,52; s_p=2,32.$$

$$\text{В } EtOH: pK_{эф} = 14,94 - 5,052 \Sigma\sigma_{сн}^-;$$

$$n=7; r=0,998; s=0,03; s_p=0,13.$$

В корреляции в  $MeNO_2$  обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, очень высокий тангенс наклона прямой ( $\rho=27,410$ ). Это следствие известного сильного дифференцирующего действия  $MeNO_2$ : различие в силе кислот здесь достигает семи порядков. Во-вторых, очень высокое значение  $pK^0$  (почти 66). Теоретически это должно соответствовать  $pK$  метана в  $MeNO_2$ . Конечно, измерение такой константы экспериментально неосуществимо. Спирт, напротив, — нивелирующий растворитель; в этом случае различие в  $pK_{эф}$  не превышает 1,25 порядка. Между  $pK$  в двух растворителях обнаруживается линейная бренстедовская зависимость:

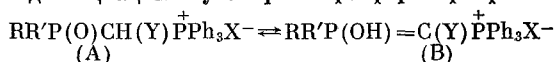
$$pK_{MeNO_2} = -15,72 + 5,535 pK_{EtOH},$$

$$r=0,978; s=0,58; s_p=0,52.$$

Высокий тангенс наклона, резко отличный от единицы, свидетельствует о сильных различиях в дифференцирующей способности нитрометана и этанола.

Аналогично были измерены константы кислотной диссоциации таутомерных фосфорил-фосфониевых солей (X). Полученные результаты приведены в табл. 8 в сопоставлении с равновесным содержанием фосфе-

## Константы диссоциации таутомерных фосфорил-фосфониевых солей

в MeNO<sub>2</sub> и абсолютном EtOH при 25° C

№ п/п	R, R'	Y	$\sum \sigma_{\text{CH}^-}$	MeNO <sub>2</sub>				EtOH			
				pK <sub>эф</sub>	% В	pK <sub>CH</sub>	pK <sub>OH</sub>	pK <sub>эф</sub>	% В	pK <sub>CH</sub>	pK <sub>OH</sub>
1	Ph	CN	2,27	4,27	~98	2,57	4,26	3,86	>99	—	~3,86
2	PhO	Ts	2,25	2,44	~2	2,43	0,73	—	—	—	—
3	EtO	Ts	2,22	3,38	~2	3,37	1,68	3,63	>99	—	~3,63
4	Ph	Ts	2,22	6,00	~98	4,30	5,99	3,14	>99	—	~3,14
5	BuO	Ts	2,21	—	—	—	—	3,70	>99	—	~3,70
6	Ph, Et	Ts	2,18	5,27	50	4,97	4,97	—	—	—	—
7	Bu	CN	2,17	5,79	~98	4,09	5,78	3,88	>99	—	~3,88
8	PhO	COOEt	2,15	6,60	~2	6,59	4,90	—	—	—	—
9	Bu	Ts	2,12	6,70	16	6,62	5,90	4,58	97	3,06	4,57
10	Ph	COOEt	2,12	8,82	16	8,74	8,02	3,54	70	3,02	3,39
11	Bu	COOEt	2,02	10,59	33	10,42	10,11	4,73	36	4,54	4,29
12	Ph	CONEt <sub>2</sub>	1,94	13,84	~1	13,84	11,84	6,22	~2	6,21	4,51

нольных форм (B), найденным методом ЯМР <sup>31</sup>P. Как видно, все соединения тоже относятся к числу сравнительно сильных кислот. В нитрометане они уступают по силе рассмотренным выше тиофосфорильным кислотам (XVII) примерно в среднем на 0,7 ед. pK; в этаноле они практически равны по силе. Здесь так же наблюдается сильное дифференцирующее действие нитрометана: в зависимости от заместителей при фосфоре и углероде константы диссоциации изменяются на 11 порядков, а в нивелирующем этаноле — всего на три порядка. При одинаковых заместителях при фосфоре сила кислот убывает при переходе от Y=CN через соединения с Y=Ts к карбэтоксильным и далее к карбамоильному производному. Эти данные соответствуют ходу изменения констант  $\sigma_{\text{CH}^-}$  групп Y. Для обоих растворителей наблюдаются резкие изменения содержания фосфаенольных форм при изменении заместителей: при этом фосфаенолизация не симбатна кислотности. Например, более кислое соединение 2 (табл. 8) мало енолизировано, а менее кислые 1 и 4 (табл. 8) енолизированы почти полностью. В классической химии таутомерных веществ отношения такого рода известны. Например, более кислый циклопентанонкарбоновый эфир енолизируется меньше, чем менее кислый циклогексанонкарбоновый эфир. Как уже отмечалось, енолизация зависит не от общего уровня кислотности, а от соотношения кислотности форм.

При помощи формул (2)–(4) были рассчитаны константы диссоциации форм (A) — pK<sub>CH</sub> и форм (B) — pK<sub>OH</sub>. Полученные результаты включены в табл. 8. Как видно, с уменьшением  $\sum \sigma_{\text{CH}^-}$  величина pK<sub>CH</sub> растет. При этом наблюдается вполне удовлетворительная в нитрометане и хорошая в этаноле корреляция типа Гаммета (рис. 6):

$$\text{В MeNO}_2: \text{pK}_{\text{CH}} = 81,99 - 35,246 \sum \sigma_{\text{CH}^-};$$

$$n=11, r=0,977, s=0,80, s_p=2,55.$$

Что касается pK<sub>CH</sub> в этаноле, то достоверны только последние 4 цифры в табл. 8. По ним имеет место хорошая корреляция с  $\sum \sigma_{\text{CH}^-}$ .

$$\text{В EtOH: pK}_{\text{CH}} = 39,61 - 17,268 \sum \sigma_{\text{CH}^-};$$

$$n=4; r=0,996; s=0,16, s_p=1,06.$$

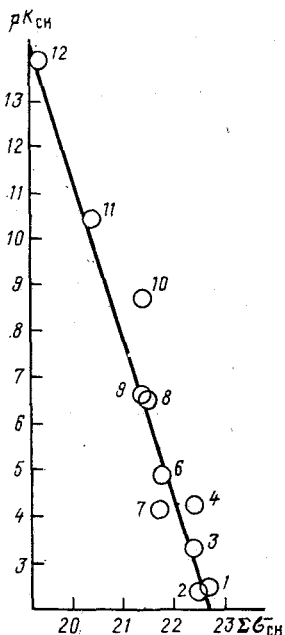


Рис. 6

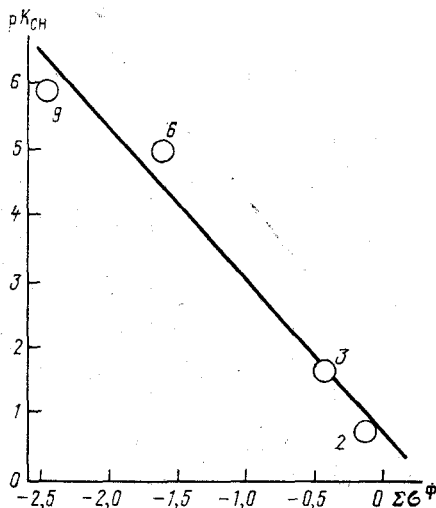


Рис. 7

Рис. 6. Корреляция  $pK_{сн}$  с  $\Sigma\sigma_{сн}$  для  $RR'P(O)CH(Y)P^+Ph_3X^-$  в  $MeNO_2$ ; номера точек совпадают с номерами соединений в табл. 8

Рис. 7. Корреляция  $pK_{сн}$  с  $\Sigma\sigma^{\phi}$  для  $RR'P(OH)=C(PPh_3X^-)CH(Ts)$  в  $MeNO_2$ ; номера точек совпадают с номерами соединений в табл. 8

И в этих корреляциях наблюдается необычно высокое значение  $pK^0$ , особенно в нитрометане.

Зависимость  $pK_{OH}$  от строения оказывается достаточно сложной, так как у форм (B) изменяются не только заместители у атома фосфора, но и природа группировки

$=C \begin{matrix} \nearrow +PPh_3X \\ \searrow Y \end{matrix}$ , имитирующей атом кислорода

группы  $P=O$ . При постоянном значении  $Y$ , например  $Y=Ts$ , величины  $pK_{OH}$  удовлетворяют линейной корреляции с константами  $\sigma^{\phi}$  [69] (рис. 7):

$$\text{В } MeNO_2: pK_{OH} = 0,70 - 2,296 \Sigma\sigma^{\phi}; \\ n=4; r=0,983; s=0,56; s_p=0,30.$$

Правда и здесь точка, отвечающая двум фенильным кольцам, была исключена (см. выше). Что касается  $pK_{OH}$  в этаноле, то они практически равны  $pK_{эф}$ , так как в растворе присутствует больше 99% формы (B). При этом зависимость  $pK_{OH}$  от характера заместителей сложная.

Таким образом, измерения кислотности  $pK_{эф}$  и расчет  $pK_{сн}$  и  $pK_{OH}$  вносят определенность в отношении енолизации группы  $P=O$  и кислотности фосфорильных соединений.

\* \* \*

Главный вывод из приведенного материала состоит в том, что фосфорильная группа *может* енолизироваться. Условием для этого служит

высокая кислотность фосфорильной СН-формы (А). Разумеется, это условие необходимое, но недостаточное. Необходимо также, чтобы соответствующая енольная форма (В) по кислотности была близка к фосфорильной форме, что, впрочем, при достаточно кислых СН-формах легко достигается. Условия енолизации тиофосфорильной группы более жесткие. Причиной этого служит более высокая кислотность меркаптокислот фосфора по сравнению с кислородными. Можно показать, что до сих пор не удавалось наблюдать енолизацию группы  $\text{P}=\text{O}$  потому, что величины  $\Sigma\sigma_{\text{СН}}^-$  группировок, присоединенных к центральному атому углерода, не превышали 2, что, конечно, было следствием того, что присоединенные группировки обладали недостаточным ацидифицирующим эффектом. Так, например, для «фосфонуксусного эфира» А. Е. Арбузова и А. И. Разумова [1–9]  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOEt}$  величина  $\Sigma\sigma_{\text{СН}_2}$  составляет 1,28, что совсем недостаточно для фосфаенолизации, а вещество О. И. Колодяжного  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  [40, 41] имеет  $\Sigma\sigma_{\text{СН}}^-=1,97$ , что, лежит на грани енолизируемости; введение же в бензольное кольцо электроотрицательных заместителей превышает эту грань и енолизация становится вполне заметной.

В целом, енолизация фосфорильной группы вполне подчиняется закономерностям теории прототропного таутомерного кислотно-основного равновесия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Arndt F., Martius C. // J. Lieb. Ann. Chem. 1932. В. 490. S. 228.
2. Arndt F., Eistert B. // Ber. 1941. В. 74. S. 423.
3. Arndt F., Loewe L., Ginkök R. // Rev. Faculte Sci. Univ. Istanbul. 1946. В. А-11. S. 147.
4. Eistert B., Arndt F., Loewe L., Ayca A. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1951. В. 84. S. 156.
5. Schwarzenbach G., Lutz K. // Helv. Chim. acta. 1940. В. 23. S. 1147, 1162.
6. Schwarzenbach G., Felder E. // Ibid. 1944. В. 27. S. 1044, 1701.
7. Schwarzenbach G., Wittwer Ch. // Ibid. 1947. В. 30. S. 669.
8. Арбузов А. Е., Разумов А. И. // Журн. русс. физ.-хим. о-ва. 1929. Т. 61. С. 623.
9. Арбузов А. Е., Разумов А. И. // Журн. общ. химии. 1934. Т. 4. С. 834.
10. Issleib K., Abicht H. P. // J. Pract. Chem. 1970. В. 312. S. 456.
11. Colguhon L.-J., McFarlane W., Bassett J. M., Grin S. O. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 1645.
12. Grim S. O., Satek L. C., Mitchell J. D. // Z. Naturforsch. 1980. В. 35. S. 832.
13. Karsh H. H. // Ibid. 1979. В. 34. S. 1171.
14. Horner L., Hoffmann H., Wippel H. G. // Chem. Ber. 1958. В. 91. S. 61.
15. Домбровский А. В., Домбровский В. А. // Успехи химии. 1966. С. 35.
16. Boutagg J., Thomas R. // Chem. Rev. 1974. V. 74. P. 87.
17. Kreutzkamp H. // Chem. Ber. 1955. В. 88. S. 195.
18. Gough C. T. D., Trippett S. // J. Chem. Soc. 1962. P. 2333.
19. Tompson J. E. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 4276.
20. Kirilov M., Petrov D. // Dokl. Bulg. Akad. Wies. 1965. N 4. P. 331.
21. Kirilov M., Petrov D. // Chem. Ber. 1967. В. 100. S. 3139.
22. Kirilov M., Petrov G. // Monatsh. Chem. 1968. В. 99. S. 166.
23. Измаилов Р. К., Яфарова Р. Л., Разумов А. И. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 2113.
24. Kirilov M., Petrov G. // Monatsh. Chem. 1972. В. 103. S. 1651.
25. Petrov G., Kirilov M. // Ibid. 1973. В. 104. S. 1301.
26. Арбузов Б. А., Сахибуллина В. Г., Полежаева Н. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 2763.
27. Арбузов Б. А., Сахибуллина В. Г., Полежаева Н. А. // Там же. 1976. С. 2139.
28. Сахибуллина В. Г., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1265.
29. Сахибуллина В. Г., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. // Там же. 1984. Т. 54. С. 1016.
30. Petrov G., Kirilov M. // Monatsh. Chem. 1968. В. 99. S. 1923.
31. Пудовик А. Н., Гареев Р. Д., Штильман С. Е. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 1646.
32. Пудовик А. Н., Гареев Р. Д. // Там же. 1976. Т. 46. С. 458.
33. Арбузов Б. А., Полозов А. М., Полежаева Н. А. // Там же. 1984. Т. 54. С. 1517.

34. Арбузов Б. А., Полозов А. М., Полежаева Н. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 849.
35. Allen J. F., Johnson O. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2871.
36. Иоффе С. Т., Вацуро К. В., Петровский П. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1504.
37. Иоффе С. Т., Вацуро К. В., Петровский П. В. и др. // Там же. 1971. С. 731.
38. Иоффе С. Т., Горюнов Е. И., Ершова Т. В. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 2664.
39. Полозов А. М., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. // Там же. 1987. Т. 57. С. 2200.
40. Kolodyazhnyi O. I. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 499.
41. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 2386.
42. Мاستрюкова Т. А., Аладжева И. М., Леонтьева И. В. // Там же. 1977. Т. 47. С. 2454.
43. Овчинников В. В., Галкин В. И., Яркова Е. Г. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 118.
44. Овчинников В. В., Валитова В. М., Черкасов Р. А. и др. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2434.
45. Bottin-Strzhalco T., Seyden-Penne J., Ponet M. J. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. P. 1801.
46. Klebach Th., Jongsma C., Bickelbaupt F. // Recl. Trav. Chim. Pays. Ras. 1979. B. 98. S. 14.
47. Mastryukova T. A. // Phosph., Sulfur, Silicon. 1990. V. 49/50. P. 65.
48. Кабачник М. И. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 83. С. 407.
49. Кабачник М. И. // Там же. 1952. Т. 83. С. 859.
50. Неиланд О. Я. // Строение и таутомерные превращения  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Рига: Зинатне, 1977. С. 77.
51. Hammett L. P. // Physical Organic Chemistry. N. Y.: Mc Graw-Hill Book Co. 1940. Ch. 7.
52. Taft P. W., Jr. // Steric Effects in Organic Chemistry. / Ed. M. S. Newman. N. Y.: John Wiley, L.: Chapman and Hall, 1956. Ch. 13. Pt 7.
53. Кабачник М. И., Мاستрюкова Т. А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 893.
54. Матвеева А. Г., Терехова М. И., Несгерова Н. П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2067.
55. Кабачник М. И., Мастрюкова Т. А. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2461.
56. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Быховская О. В. и др. // Журн. общ. химии. В печати.
57. Аладжева И. М., Леонтьева И. В., Петровский П. В. и др. // Там же. 1982. Т. 52. С. 2358.
58. Быховская О. В., Аладжева И. М., Петровский П. В. и др. // Там же. 1988. Т. 58. С. 1980.
59. Леонтьева Л. В., Аладжева И. М., Мастрюкова Т. А. и др. // Там же. 1988. Т. 58. С. 1987.
60. Быховская О. В., Леонтьева И. В., Аладжева И. А. и др. // Там же. 1988. Т. 58. С. 1998.
61. Issleib K., Lindner R. // J. Lieb. Ann. Chem. 1966. B. 699. S. 40.
62. Birum G. K., Matthews C. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 4188.
63. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Быховская О. В. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 36.
64. Быховская О. В. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИН ЭОС АН ССР, 1990.
65. Мастрюкова Т. А., Аладжева И. М., Быховская О. В. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 1396.
66. Hadzi D. // J. Chem. Soc. 1962. S. 5128.
67. Märkl G. // Phosphor. and Sulf. 1977. V. 3. P. 77.
68. Nowak A. // Structure and Bonding. 1974. V. 18. P. 177.
69. Mastryukova T. A., Kabachnik M. I. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 1261.
70. Aaron H. S. // Topic in Stereochemistry / Ed. N. L. Allinger, E. L. Eliel. N. Y.: Intersci, 1970. V. 11. P. 1.
71. Мастрюкова Т. А., Григорьева А. А., Матросов Е. И. и др. // Там же. 1990. Т. 60. 2215.

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