

УДК 547.241

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КВАТЕРНИЗАЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

© 2013 г. *А.В. Салин, А.Р. Фатхутдинов, А.В. Ильин, Е.И. Сотов, В.И. Галкин*Химический институт им. А.М. Бутлерова
Казанского (Приволжского) федерального университета

salin555@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2012

Изучена кинетика реакций трифенилфосфина с непредельными карбоновыми кислотами и их производными в среде искусственной кислоты. Показано, что независимо от наличия карбоксильной группы в субстрате процесс кватернизации описывается кинетическим уравнением третьего порядка, в которое входит концентрация протонодонорного растворителя. На количественном уровне проанализировано влияние заместителей при С=C-связи субстрата на скорость реакции и сделан вывод о природе интермедиата. Обнаружен кинетический изотопный эффект реакций в дейтероуксусной кислоте. Предложен механизм протекания реакции.

Ключевые слова: третичные фосфины, непредельные карбоновые кислоты, фосфониевые цвиттер-ионы, реакционная способность, корреляционный анализ, кинетический изотопный эффект, кинетика и механизм реакций.

Введение

Интерес к изучению механизма реакций третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами и их производными обусловлен, в первую очередь, потенциально широким спектром практически полезных свойств образующихся продуктов – аналогов аминокислот, являющихся перспективными в качестве биологически активных веществ, поверхностно-активных веществ, катализаторов межфазного переноса и т.д. [1], что делает необходимым поиск оптимальных условий их синтеза. Очевидным является то, что разработка эффективных, теоретически обоснованных подходов к управлению процессом невозможна без знания механизма его протекания.

Кроме того, выбранный объект исследования представляет собой удобную модель для изучения закономерностей процессов миграции протона – сателлитов большинства реакций нуклеофильного присоединения, которые, как показали исследования последних лет, зачастую играют в них решающую роль, определяя успех этих превращений [2–5]. Протонные переносы тесно связаны с процессами переноса электронов и широко распространены в живой природе в ферментативных реакциях [6], поэтому изучение их закономерностей на более простых объектах небиологического происхождения в дальнейшем может способствовать и более глубокому пониманию механизмов процессов, имеющих место на более высоком уровне развития материи.

К началу настоящего исследования были достаточно подробно изучены синтетические аспекты реакций третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами и их производными: продукты взаимодействия выделены и охарактеризованы комплексом физических методов, включая наиболее информативный для подобных структур метод рентгеноструктурного анализа, сформулированы некоторые основополагающие принципы их стабильности и реакционной способности [7, 8]. В то же время массив накопленных экспериментальных данных в лучшем случае лишь на качественном уровне позволял установить взаимосвязь между строением и реакционной способностью субстратов в данных реакциях, открытым оставался вопрос о влиянии природы растворителя на их протекание, не до конца понятными были особенности строения образующихся продуктов. В этой связи нами было инициировано кинетическое изучение механизма данных реакций.

Результаты и их обсуждение

Кинетические исследования были проведены спектрофотометрическим методом на приборе *Perkin Elmer Lambda 35* в условиях псевдопервого порядка по третичному фосфину. В искусственной среде была изучена кинетика реакций трифенилфосфина с акриловой (1), метакриловой (2), итаконовой (3), кротоновой (4), малеиновой (5), фумаровой (6) и тиглиновой (7) кислотами (схема 1).

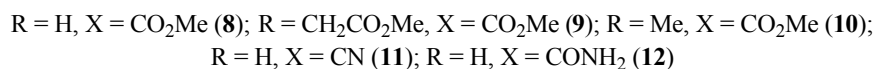
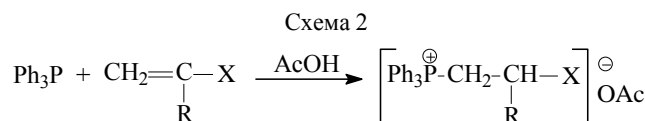
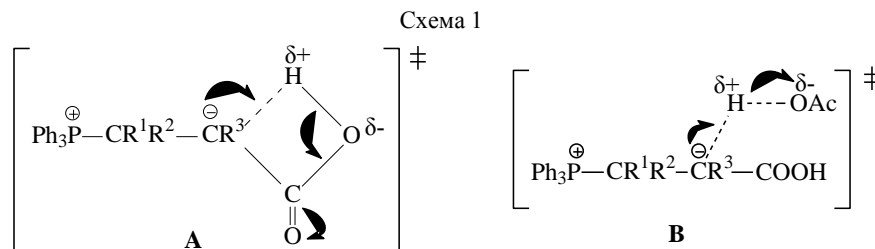
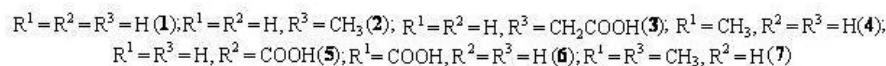
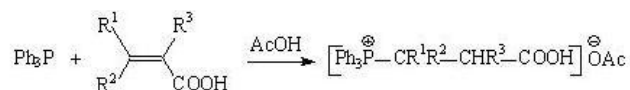


Схема 3

Как и следовало ожидать, скорость кватернизации фосфина во всех случаях формально описывается кинетическим уравнением (1) второй степени – порядок по каждому из реагентов первый:

$$W = k_{II} C_{\phi} C_{\kappa}, \quad (1)$$

где C_{κ} – концентрация непредельной карбоновой кислоты, C_{ϕ} – концентрация фосфина, k_{II} – константа скорости второго порядка.

Однако при использовании уксусной кислоты в качестве среды для проведения реакций возникает закономерный вопрос о том, каким образом происходит перенос протона в активированном комплексе: по [1,3]-внутримолекулярному механизму от атакующей молекулы непредельной кислоты через циклическое четырехчленное переходное состояние **A**? либо по межмолекулярному механизму с участием растворителя (**B**) (схема 2)?

Для выяснения данного вопроса нами была изучена кинетика реакций трифенилфосфина с производными кислот: метилакрилатом (**8**), диметилитаконатом (**9**), метилметакрилатом (**10**), акрилонитрилом (**11**) и акриламидом (**12**) в уксуснокислой среде (схема 3).

Они моделируют связь С=C кислоты, но не имеют в своем составе карбоксильного протона, что исключает возможность реализации переходного состояния типа **A**. Известно, что для протекания данных реакций необходимо наличие протодонорного реагента [9], которым в данном случае выступает уксусная кислота. Кинетическое уравнение вида (1) для данного процесса формально также оказалось справедливым. Изокине-

тический критерий (2) (рис. 1), основанный на сопоставлении экспериментальных значений констант скорости при разных температурах, однозначно свидетельствует о том, что все изученные реакции принадлежат к одной реакционной серии, т.е. имеют однотипный механизм:

$$\lg k_{II}(50^{\circ}\text{C}) = 0.922 \lg k_{II}(20^{\circ}\text{C}) + 0.551, \quad (2)$$

$$N = 11, R = 0.9996, s = 8.29 \cdot 10^{-4}.$$

Отсюда можно сделать вывод о том, что в уксуснокислой среде карбоксильная группа непредельной кислоты в процесс переноса протона не вовлекается, и, следовательно, гипотетическое переходное состояние **A** можно исключить из рассмотрения.

В продолжение исследований была изучена кинетика реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в смесях уксусной кислоты с апротонным растворителем – ацетонитрилом, что позволяет варьировать концентрацию протонирующего реагента. Так, в ацетонитриле указанная реакция описывается кинетическим уравнением (3), т.е. имеет второй порядок по акриловой кислоте (общий третий порядок данных реакций в апротонных растворителях показан в [10]):

$$W = k_{III} C_{\phi} C_{\kappa}^2, \quad (3)$$

где k_{III} – константа скорости третьего порядка.

Введение уксусной кислоты в реакционную смесь приводит к снижению порядка реакции по акриловой кислоте до единицы, что свидетельствует об изменении способа передачи протона (схема 4).

Эксперимент проводили таким образом, чтобы соблюдалось неравенство $C_{\kappa} \ll C_{\rho}$, т.е.

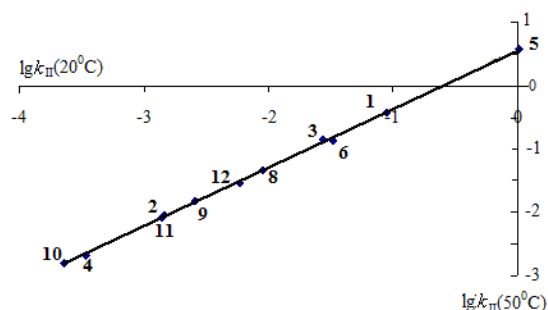
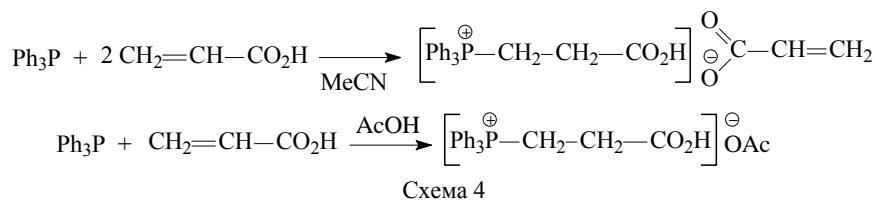


Рис. 1. Изокинетическая зависимость $\lg k_{\text{II}}(50^{\circ}\text{C}) - \lg k_{\text{II}}(20^{\circ}\text{C})$ для серии реакций трифенилфосфина с непредельными карбоновыми кислотами и их производными в уксусной кислоте

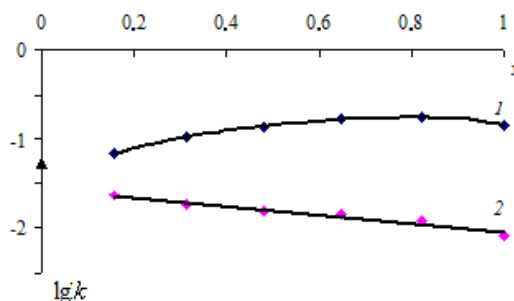


Рис. 2. Зависимости: 1 – $\lg k_{\text{II}}$, 2 – $\lg k_{\text{III}}$ от мольной доли AcOH (x) в смеси AcOH+MeCN

Таблица 1

Кинетические и активационные параметры реакций трифенилфосфина с непредельными карбоновыми кислотами и их производными в уксусной кислоте (30°C)

№	Субстрат	$k_{\text{III}} \cdot 10^3, \text{M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^{\ddagger}, \text{э.е.}$
1	Акриловая	8.18	8.5	40
2	Метакриловая	0.16	10.8	40
3	Итаконовая	2.87	9.9	38
4	Кроновая	0.038	10.8	43
5	Малеиновая	99.5	7.4	39
6	Фумаровая	3.12	8.2	43
7	Тиглиновая	(0) ^a	-	-
8	Метилакрилат	0.89	9.7	40
9	Диметилитаконат	0.28	10.6	40
10	Метилметакрилат	0.028	10.5	45
11	Акрилонитрил	0.16	10.5	41
12	Акриламид	0.62	9.4	42
13	Диметилмалеат	0.12	9.4	45
14	Диметилфумарат	0.19	9.2	45

^a $k_{\text{III}} < 10^{-5} \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$.

концентрация акриловой кислоты многократно меньше концентрации растворителя (уксусной кислоты), поэтому переносом протона от второй молекулы субстрата можно пренебречь. Зависимость $\lg k_{\text{II}}$ от мольной доли уксусной кислоты (x) в смеси имеет сложный нелинейный вид (рис. 2, кривая 1), тогда как $\lg k_{\text{III}}$ линейно связан с ее содержанием (рис. 2, кривая 2):

$$-\lg k_{\text{III}} = 0.485x + 1.565$$

$$N = 6, R = 0.982, s = 1.06 \cdot 10^{-3}.$$

Поскольку константа k_{III} уже «очищена» от влияния концентрации уксусной кислоты, то очевидно, что выявленная зависимость отражает влияние уксусной кислоты не как реагента, а

как компонента среды, изменение концентрации которого в смесях AcOH+MeCN меняет полярность и прочие свойства смешанного растворителя. Точка для чистого ацетонитрила ($x=0$) выпадает из данной линейной зависимости, поскольку перенос протона происходит от второй молекулы акриловой кислоты.

Таким образом, кватернизация трифенилфосфина непредельными карбоновыми кислотами и их производными в уксуснокислой среде описывается кинетическим уравнением (4) общего третьего порядка и включает перенос протона от растворителя:

$$W = k_{\text{II}} C_{\phi} C_c = k_{\text{III}} C_p C_{\phi} C_c, \quad (4)$$

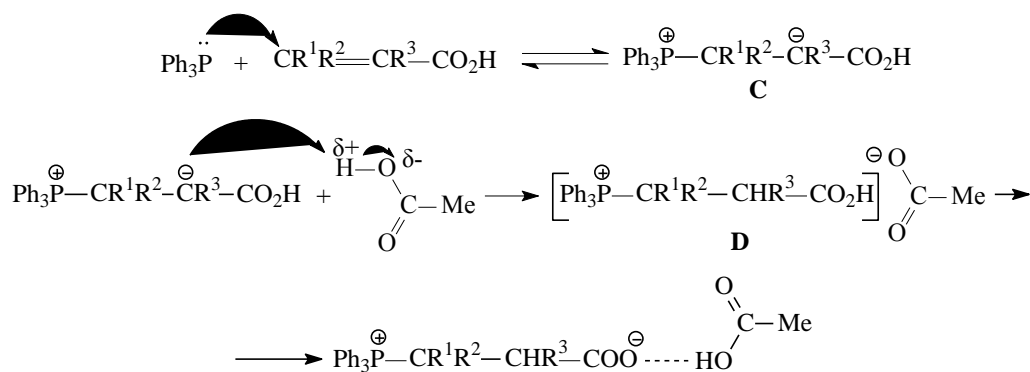


Схема 5

где C_c – концентрация непредельного субстрата, C_p – концентрация растворителя (уксусной кислоты).

Значения констант скорости третьего порядка и активационные параметры изученных реакций представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, скорость кватернизации существенным образом зависит от строения исходной непредельной карбоновой кислоты. Замещенные производные всегда уступают по своей реакционной способности незамещенным. Так, при переходе от акриловой кислоты к α -замещенной метакриловой кислоте скорость реакции падает более чем в 50 раз, а к β -замещенной кротоновой кислоте – в 215 раз. Одновременное введение метильных групп в α - и β -положение приводит к тому, что тиглиновая кислота имеет настолько низкую скорость взаимодействия, что экспериментально не представляется возможным ее достоверно измерить. Малеиновая кислота выпадает из общей закономерности и заметно превосходит по реакционной способности все остальные кислоты. Существенный вклад в свободную энергию активации реакций всегда вносит энтропия активации, принимающая большие отрицательные значения.

Основываясь на современных представлениях о механизме взаимодействия третичных фосфинов с непредельными электрофильными реагентами и полученных кинетических данных, логичнее всего предположить, что кватернизация трифенилфосфина непредельными карбоновыми кислотами протекает по ступенчатому механизму с первоначальным равновесным образованием цвиттер-ионного интермедиата **C** и последующим переносом протона к генерированному карбанионному центру от растворителя – уксусной кислоты – с образованием фосфониевой соли **D**, которая в результате кислотно-основного равновесия может переходить в карбоксилатный фосфабетин, стабилизированный молекулой уксусной кислоты (схема 5).

Для подобных процессов, протекающих с существенным разделением зарядов в возникающих

структурах, характерны большие отрицательные значения энтропии активации. Однако в приведенной схеме обращает на себя внимание тот факт, что в возникающем интермедиате **C** сильно основной карбанионный центр соседствует с кислотной карбоксильной группой, поэтому данная ситуация требует более глубокого анализа. Парадоксальность ее усугубляется и тем, что, исходя из кинетического уравнения реакции, в которое входит концентрация уксусной кислоты (или второй молекулы непредельной кислоты для апротонных растворителей [10]), следует, что протонирование карбанионного центра является лимитирующей стадией процесса.

Отметим, что цвиттер-ионы типа **C**, не содержащие, разумеется, кислотных протонов, могут существовать в виде индивидуальных стабильных соединений, если имеется возможность эффективной делокализации карбанионного заряда [11]. В рассматриваемом случае стабилизация интермедиата **C** достигается за счет сопряжения с карбоксильной группой и электростатического взаимодействия между фосфониевым центром и карбонильным атомом кислорода (схема 6). О наличии такого нековалентного взаимодействия в подобных структурах свидетельствуют данные квантово-химических расчетов [4, 5], а также рентгеноструктурного анализа [12].

В качестве альтернативного механизма, исключая образование интермедиата типа **C**, можно предложить согласованный вариант взаимодействия, включающий первоначальную равновесную генерацию малополярного предреакционного комплекса **E**, в котором завязывание полноценной ковалентной связи P–C будет происходить согласованно с переносом протона на зарождающийся карбанионный центр и величина эффективного анионного заряда на атоме углерода будет невелика (схема 7). Большие отрицательные значения энтропии активации в рамках такого механизма также могут найти вполне логичное объяснение.

Выяснить природу фигурирующего в реакции интермедиата позволяет аппарат корреляционного анализа. Для этого количественно

Таблица 2

**Индуктивные σ^* и стерические R_s
константы α - и β -заместителей**

Заместитель	σ^*	$-R_s$
H	0.49	0.62
Me	0	1.40
CO ₂ H	1.69	1.42
CH ₂ CO ₂ H	0.605	1.90
CH ₂ CO ₂ Me	0.66	2.09

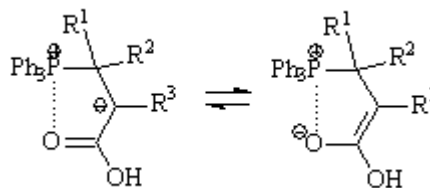


Схема 6

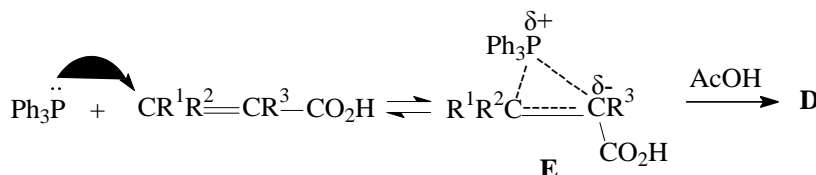


Схема 7

оценим влияние заместителей в α - и β -положениях субстратов с помощью уравнения Тафта (5), учитывающего индуктивный и стерический эффекты заместителей:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta R_s, \quad (5)$$

где R_s – стерическая константа заместителя, легко рассчитываемая теоретически на основе разработанной и широко апробированной В.И. Галкиным [13] модели фронтального стерического эффекта (табл. 2).

Для α -замещенной серии кислот (акриловая, метакриловая, итаконовая кислоты) по уравнению (5) находим: $\rho_\alpha^* = 2.6$, $\delta_\alpha = 0.6$, т.е. реакция характеризуется большой чувствительностью к электронному эффекту α -заместителя, что указывает на высокую полярность связанного с ним центра, и умеренной чувствительностью к стерическому эффекту. Акцепторные заместители в α -положении способствуют реакции ($\rho_\alpha^* > 0$), стабилизируя возникающий карбанионный заряд. Объемные заместители в α -положении препятствуют реакции ($\delta_\alpha > 0$), затрудняя переход атома углерода из тригональной конфигурации в тетрагональную. Аналогичные результаты получаем для α -замещенных эфиров **8–10**: $\rho_\alpha^* = 2.1$, $\delta_\alpha = 0.6$.

Расчет по уравнению (5) для β -замещенной серии кислот, представленной акриловой, кротоновой, фумаровой кислотами, дает значения $\rho_\beta^* = 1.0$, $\delta_\beta = 2.4$. Высокая чувствительность реакции к стерическому эффекту β -заместителя обусловлена экранированием реакционного центра ($\delta_\beta > 0$). Чувствительность к электронному эффекту заместителя средняя, поскольку полярность β -центра, в отличие от α -центра, в ходе реакции существенно не меняется. Акцепторные заместители, увеличивая эффективный

положительный заряд на терминальном атоме углерода, способствуют реакции ($\rho_\beta^* > 0$).

Таким образом, количественный анализ влияния заместителей приводит к выводу о справедливости механизма взаимодействия, включающего образование полярного цвиттер-ионного интермедиата **C**, а не малополярного предреакционного комплекса **E**.

Интересно проследить характер изменения скорости кватернизации в ряду функциональных производных акриловой кислоты. Несмотря на то, что электрофильность субстрата зависит от индуктивного и резонансного эффектов примыкающей к $C=C$ -связи акцепторной группы, константы скорости изученных реакций не коррелируют ни с классическими константами Гаммета σ_n и σ_m , учитывающими совместный вклад этих эффектов, ни с нуклеофильными константами Брауна σ^- , учитывающими способность заместителя вступать в прямое сопряжение с возникающим в ходе реакции отрицательным зарядом, ни с тафтовскими константами σ_I и σ_C , отдельно учитывающими индуктивный и стерический эффекты акцепторной группы (табл. 3).

Отсутствие указанных корреляций свидетельствует о том, что стадия нуклеофильной атаки фосфина не является скоростью определяющей в рассматриваемых реакциях. Это как нельзя лучшим образом согласуется с вытекающим из кинетического уравнения выводом, что лимитирующей стадией реакции выступает последующая стадия переноса протона.

Что касается малеиновой кислоты, ее высокая реакционная способность может быть связана с дополнительной стабилизацией возникающего цвиттер-ионного интермедиата внутримолекулярной водородной связью (рис. 3, 1); аналогичная же стабилизация в случае изомерной фумаровой кислоты оказывается невозможной (рис. 3, 2).

Таблица 3

Различные σ -константы заместителей при C=C-связи субстрата [14]
и коэффициенты корреляции R линейных регрессий

σ	COOH	COOR	CN	CONH ₂	R
σ_n	0.45	0.39	0.66	0.36	0.50
σ_m	0.37	0.32	0.56	0.28	0.49
σ^-	0.728	0.68	0.89	0.62	0.42
σ_I	0.21	0.11	0.48	0.12	0.51
σ_C	0.17	0.19	0.21	0.13	0.33

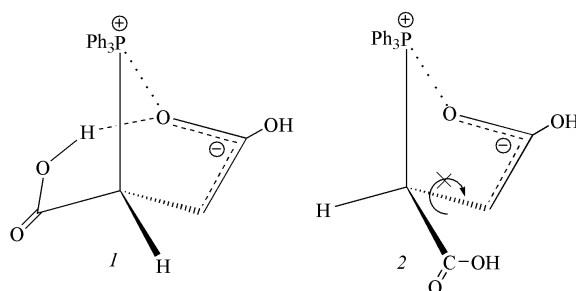


Рис. 3. Структура интермедиата на основе малеиновой (1), фумаровой (2) кислот

Таблица 4

Константы скорости реакций трифенилфосфина с непредельными электрофильными реагентами
в D1-уксусной кислоте (30⁰C) и значения КИЭ реакций

Субстрат	$k_{III} \cdot 10^3, M^{-2} \cdot c^{-1}$	$КИЭ = \frac{k_{III}(AcOH)}{k_{III}(AcOD)}$
Акриловая кислота	7.20	1.14±0.12
Малеиновая кислота	77.2	1.29±0.13
Акрилонитрил	0.13	1.16±0.12
Акриламид	0.37	1.68±0.18

Для более глубокого понимания природы данного явления была изучена кинетика реакций трифенилфосфина с диметилмалеатом и диметилфумаратом. Оказалось, что реакционная способность диметилмалеата не только не превосходит, но даже в ~1.5 раза ниже таковой для диметилфумарата (см. табл. 1). Это доказывает, что причиной высокой реакционной способности малеиновой кислоты является специфическое влияние внутримолекулярной водородной связи, которое в «жесткой» структуре возникающего цвиттер-ионного интермедиата не распространяется на изомерную фумаровую кислоту. Установленный фактор стабилизации цвиттер-ионов может найти плодотворное применение в широко используемых в современном органическом синтезе фосфин-катализируемых реакциях непредельных электрофильных соединений, «ахиллесовой пятой» которых является сильная зависимость скорости и выхода целевых продуктов от природы субстрата, приводящая к тому, что β -замещенные производные зачастую оказываются малореакционноспособными или инертными, что сильно ограничивает синтетический потенциал этих превращений.

Заключительным доказательством природы лимитирующей стадии в изучаемом процессе явилось обнаружение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) реакций в D1-уксусной кислоте. Небольшая величина КИЭ реакций (табл. 4) непосредственным образом вытекает из предложенного ступенчатого механизма взаимодействия. Первая стадия реакции характеризуется обратным КИЭ, т.к. в D1-уксусной кислоте равновесие в большей степени сдвинуто в сторону образования цвиттер-ионного интермедиата С за счет его лучшей стабилизации межмолекулярной водородной связью с растворителем (образование связи O...D энергетически более выгодно по сравнению со связью O...H). Вторая стадия реакции включает перенос протона к карбанионному центру цвиттер-иона. Данная стадия требует разрыва более прочной связи O-D по сравнению с O-H и характеризуется нормальным КИЭ. Поскольку наблюдаемая константа скорости является эффективной величиной, наблюдаемая в эксперименте величина КИЭ есть результат компенсации нормального КИЭ второй стадии обратным КИЭ первой стадии.

Заключение

Таким образом, триада экспериментальных фактов убедительно доказывает, что лимитирующей стадией в изучаемых реакциях является перенос протона к карбанионному центру: 1) отсутствие какой-либо корреляции между скоростью кватернизации и электрофильностью субстрата (и, напротив, очень сильная зависимость скорости от протонодонорных и протоноакцепторных свойств среды [10]); 2) кинетическое уравнение реакции, в которое входит концентрация третьего протонодонорного реагента; 3) и, наконец, кинетический изотопный эффект реакций, проявляющийся при переходе к дейтерированному растворителю.

Итак, кватернизация трифенилфосфина непрелюдными карбоновыми кислотами – это ступенчатый процесс, включающий первоначальное образование цвиттер-ионного интермедиата, в котором прямая [1,3]-внутримолекулярная миграция карбоксильного протона к генерируемому карбанионному центру не реализуется, а протон всегда переносится из среды по межмолекулярному каналу. Даже в этих условиях перенос протона остается лимитирующей стадией всего процесса.

В целом в результате проведенного исследования получено еще одно подтверждение того, что распространенная в нуклеофильных реакциях «формальная» [1,3]-миграция протона на самом деле не является простым внутримолекулярным процессом, а требует участия третьих молекул – протонодоноров. Ранее к аналогичным выводам приходили авторы в ходе изучения механизмов реакций Мориты–Бэйлиса–Хиллмана, Лу и Троста, в которых неизменно присутствует стадия переноса протона [2–5]. Однако установленный факт отсутствия такой миграции для протона карбоксильной группы является беспрецедентным.

Нельзя не отметить тот факт, что подобные протонные переносы широко распространены и в живой природе, которая также использует межмолекулярный механизм переноса протона, опосредованный молекулой воды, для осуществ-

вления целого ряда ферментативных реакций [6]. Очевидно, что в ходе эволюции природой был выбран самый простой и эффективный механизм для протекания данных процессов, от которого нельзя уйти и в синтетической химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», госконтракт № 14.В37.21.0254.

Список литературы

1. Werner T. // *Adv. Synth. Catal.* 2009. V. 351. P. 1469–1481.
2. Price K.E., Broadwater S.J., Walker B.J., McQuade D.T. // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. P. 3980–3987.
3. Robiette R., Aggarwal V.K., Harvey J.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 15513–15525.
4. Mercier E., Fonovic B., Henry C., Kwon O., Dudding T. // *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48. P. 3617–3620.
5. Liang Y., Liu S., Xia Y., Li Y., Yu Z.-X. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 4361–4373.
6. Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2006. V. 1757. P. 969–980.
7. Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // *Журн. общ. химии.* 2002. Т. 72. С. 412–418.
8. Galkin V.I., Bakhtiyarova Y.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A. // *Heteroatom Chem.* 2006. V. 17. P. 557–566.
9. Horner L., Jurgeleit W., Klüpfel K. // *Ann. Chem.* 1955. Bd. 591. S. 108–117.
10. Салин А.В., Собанов А.А., Бахтиярова Ю.В., Хабибуллин А.А., Галкин В.И. // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81. С. 737–743.
11. Крылова Т.О., Коломникова Г.Д., Гарбузова И.А., Гололобов Ю.Г. // *Журн. общ. химии.* 1994. Т. 64. С. 409–410.
12. Zhu X.-F., Henry C.E., Kwon O. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 6722–6723.
13. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. // *Усп. химии.* 1991. Т. 60. С. 1617–1644.
14. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1966. 382 с.

KINETICS AND MECHANISM FOR QUARTERNIZATION OF TERTIARY PHOSPHINES WITH UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR DERIVATIVES

A.V. Salin, A.R. Fatkhutdinov, A.V. Ilyin, E.I. Sotov, V.I. Galkin

The kinetics of reactions of triphenylphosphine with unsaturated carboxylic acids and their derivatives in acetic acid has been studied. The quarternization process is shown to be described by the third-order kinetic equation (regardless of the presence of carboxylic group in the substrate) which includes the concentration of a proton-donor solvent. A quantitative analysis has been made of the influence of substituents at the C=C bond of the substrate on the reaction rate, and the nature of the intermediate has been determined. A kinetic isotope effect has been observed in deuterioacetic acid. The mechanism of the reaction has been proposed.

Keywords: tertiary phosphines, unsaturated carboxylic acids, phosphonium zwitterions, reactivity, correlation analysis, kinetic isotope effect, kinetics and reaction mechanism.