

**МАТЕРИАЛЫ
VIII НАУЧНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ИННОВАЦИИ В ХИМИИ:
ДОСТИЖЕНИЯ И
ПЕРСПЕКТИВЫ»**

**МОСКВА
10-14 апреля 2017**

УДК 54
ББК 24я43
М 34

Отв. ред. Д.С. Безруков

**М 34 Материалы VIII научной конференции молодых ученых
"Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017". –
М.: Издательство «Перо», 2017. – 879 с. [Электронное издание]**

ISBN 978-5-906946-69-0

При поддержке РФФИ, № 17-33-10051

ISBN 978-5-906946-69-0

УДК 54
ББК 24я43

© Авторы статей, 2017

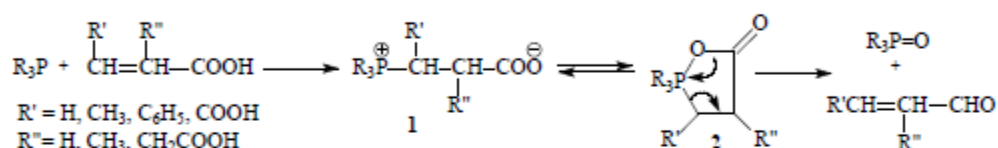
**Механизм образования фосфиноксидов в реакциях третичных фосфинов с
непредельными карбоновыми кислотами**

Романов С.Р., Аксунова А.Ф., Бахтиярова Ю.В., Галкин В.И.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

Semyonromanov@yandex.ru

Систематические исследования в области синтеза карбоксилатных фосфатетанов 1 на основе третичных фосфинов и непредельных карбоновых кислот показали, что часто реакции сопровождаются образованием фосфиноксидов. Образование фосфиноксида протекает через стадию образования циклического фосфоранового интермедиата 2:



В данное исследование были вовлечены как незамещенные (акриловая), так и замещенные непредельные карбоновые кислоты, поскольку наличие алкильных и арильных заместителей должно увеличивать стабильность как целевого фосфатетана 1, так и его возможного фосфоранового изомера 2. В качестве альтернативы была изучена и возможность прямого окисления третичных фосфинов кислородом воздуха (Таблица 1).

Таблица 1. Скорость окисления третичных фосфинов кислородом воздуха

Фосфин	Фосфин др. м.д.	Фосфиноксид др. м.д.	Растворитель	Время реакции (дни)	% Оксида
$(C_6H_{11})_3P$	10	48	CH_3CN	4	100
Bu_3P	-32	44	CH_3CN	20	100
$Ph_2P(CH_2)_2COOH$	-16	35.5	CH_3CN	30	41
$Ph_2P(CH_2)_6PPh_2$	-17	32	CH_3CN	30	22
$Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$	-18	32.7	CH_3CN	30	5
$Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$	-13	31	CH_3CN	30	2.5
Ph_2PMe	-27	27	CH_3CN	30	следы
Ph_3P	-6	27	CH_3CN	365	32 %

Скорость образования фосфиноксидов в изученных реакциях с серией третичных фосфинов возрастает в ряду: $(C_6H_{11})_3P < Bu_3P < Ph_2P(CH_2)_2COOH < Ph_2P(CH_2)_6PPh_2 < Ph_2P(CH_2)_3PPh_2 < Ph_2P(CH_2)_2PPh_2 < Ph_2PMe < Ph_3P$, тогда как склонность данных фосфинов к прямому окислению кислородом воздуха совершенно обратная. Это однозначно подтверждает механизм образования фосфиноксидов именно через начальное образование фосфатетана с последующим образованием циклического фосфорана.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности