

На правах рукописи

САЛИН АЛЕКСЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КВАТЕРНИЗАЦИИ
ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2010

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук,
член-корреспондент Академии наук РТ,
профессор Галкин Владимир Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Киселев Владимир Дмитриевич

доктор химических наук, профессор
Бурилов Александр Романович

Ведущая организация Южный федеральный университет

Защита диссертации состоится «14» октября 2010 года в 14:30 на заседании Диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета. С авторефератом можно ознакомиться на сайте КФУ (www.ksu.ru).

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Научная часть, либо по электронной почте kazymova@ksu.ru

Автореферат разослан «__» сентября 2010 года.

Учёный секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

М.А. Казымова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение механизмов реакций представляет важнейшую задачу фундаментальной органической химии. Знание механизма взаимодействия позволяет систематизировать и обобщить экспериментальный материал, разработать эффективные, теоретически обоснованные подходы к управлению процессом, а также предсказывать реакционную способность соединений в тех или иных превращениях и их результат.

Интерес к изучению механизма кватернизации третичных фосфинов непредельными карбоновыми кислотами обусловлен, в первую очередь, потенциально широким спектром практически полезных свойств образующихся продуктов, перспективных в качестве биологически активных веществ, поверхностно-активных веществ, катализаторов межфазного переноса и т.д., что делает необходимым поиск оптимальных условий их синтеза. Систематические исследования в этом направлении проводятся на протяжении последних 15 лет на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Казанского университета, и настоящая диссертационная работа является их логическим продолжением.

Кроме того, изучение механизма взаимодействия третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами имеет и большую теоретическую значимость в плане установления механизма реакций нуклеофильного присоединения и, в частности, закономерностей процессов протонного переноса, которые являются неизменными сателлитами данных реакций. Значение процессов переноса протона долгое время недооценивалось, но, как оказалось, именно они зачастую лимитируют скорость реакций нуклеофильного присоединения, поэтому в последние годы обнаружилась тенденция их интенсивного изучения.

Учитывая, что протонные переносы широко распространены в живой природе в ферментативных реакциях, изучение их закономерностей на более простых объектах небиологического происхождения в дальнейшем, возможно, будет способствовать более глубокому пониманию механизмов процессов, имеющих место на более высоком уровне развития материи.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы являлось установление основных кинетических закономерностей и механизма кватернизации третичных фосфинов непредельными карбоновыми кислотами в следующих аспектах:

- влияние природы непредельной кислоты;
- влияние природы третичного фосфина;
- влияние природы растворителя.

Научная новизна работы. Впервые проведено систематическое изучение кинетики реакций третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами в различных растворителях. Показано, что для протекания кватернизации необходимо участие третьей молекулы – протонодонора. В протонных средах в этом качестве выступает растворитель, в апротонных – вторая молекула непредельной кислоты. В перенос протона включается также вторая карбоксильная группа непредельных дикарбоновых кислот.

Установлена количественная взаимосвязь между строением и реакционной способностью непредельных карбоновых кислот и третичных фосфинов, позволяющая предсказывать их поведение в реакции на основе электронных и стерических эффектов заместителей.

С помощью корреляционного уравнения Коппеля-Пальма проведен количественный анализ влияния растворителя на скорость взаимодействия, на основе которого даны практические рекомендации для подбора условий синтеза.

На основании совокупности полученных экспериментальных данных предложен ступенчатый механизм взаимодействия третичных фосфинов с непердельными карбоновыми кислотами, который включает первоначальное образование цвиттер-ионного интермедиата с последующим переносом протона к карбанионному центру из среды.

Практическая значимость работы. Установленные количественные закономерности и механизм кватернизации третичных фосфинов непердельными карбоновыми кислотами открывают путь к разработке эффективных методов управления данными реакциями, продуктами которых являются фосфониевые соединения с потенциально широким спектром биологической активности и других практически полезных свойств.

Полученные в диссертационной работе результаты расширяют имеющиеся представления о процессах миграции протона, распространенных как в реакциях синтетической химии, так и ферментативных реакциях в живой природе.

Результаты исследования включены в преподаваемый в Казанском (Приволжском) федеральном университете лекционный курс «Химия фосфорорганических соединений».

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: на VI, VII, VIII, IX Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, Россия, 2006-2009 гг.), на Итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского государственного университета (Казань, Россия, 2007 г.), на XIX Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2007 г.), на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.), на XVIII и XIX Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, Россия, 2008, 2009 гг.), на XV Международной конференции по химии соединений фосфора (ICSPC-XV, Санкт-Петербург, Россия, 2008 г.), на XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009 г.), на Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (Москва, 2009 г.), на XVIII Международной конференции по химии фосфора (ICSPC-2010, Вроцлав, Польша, 2010 г.).

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК, одна статья в сборнике и тезисы 16 докладов.

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета в рамках основного научного направления «Синтез, строение, реакционная способность и практическое применение органических, элементоорганических и координационных соединений», а также при финансовой поддержке совместной российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRNE): грант CRDF № BR4M07 и грант Минобрнауки РФ № 2.2.2.2/5013.

Структура работы. Диссертация изложена на 190 страницах, содержит 17 таблиц, 35 рисунков и библиографию, включающую 201 ссылку. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе представлен обзор литературных данных по классическим (двухкомпонентным) реакциям третичных фосфинов с неопределенными электрофильными реагентами, а также фосфин-катализируемым реакциям активированных алкенов, алкинов и алленов. Особое внимание уделяется не только синтетическим аспектам реакций, но и современным представлениям об их механизме.

Во второй главе обсуждаются собственные результаты автора в области изучения механизма взаимодействия третичных фосфинов с неопределенными карбоновыми кислотами.

Экспериментальная часть работы, включающая описание проведенных кинетических и синтетических исследований, а также методов очистки использованных веществ, представлена в третьей главе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

К началу настоящего диссертационного исследования В.И. Галкиным с сотрудниками были достаточно подробно изучены синтетические аспекты реакций третичных фосфинов с неопределенными карбоновыми кислотами: продукты взаимодействия выделены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая наиболее информативный для подобных структур метод рентгеноструктурного анализа, сформулированы некоторые основополагающие принципы их стабильности и реакционной способности. 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 и было инициировано экспериментальное (кинетическое) изучение механизма взаимодействия третичных фосфинов с неопределенными карбоновыми кислотами, в ходе которого предстояло выяснить влияние каждого фактора на процесс кватернизации: природы фосфина, кислоты и растворителя.

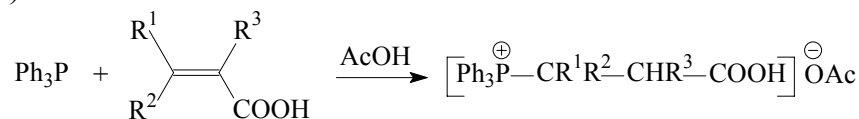
Исследования проводились спектрофотометрическим методом на приборе Perkin Elmer Lambda 35 в условиях псевдопервого порядка по третичному фосфину.

1. Влияние природы неопределенной кислоты на процесс кватернизации

Оптимальным растворителем для изучения влияния природы неопределенной кислоты на процесс кватернизации явилась уксусная кислота, сочетающая ряд важных качеств:

- 1) высокую скорость протекания реакций;
- 2) реализацию простого кинетического уравнения реакции независимо от природы субстрата, что значительно облегчает получение экспериментальных данных и их интерпретацию;
- 3) хорошую сольватирующую способность по отношению к неопределенным кислотам и фосфинам различного строения и т.д.

В уксуснокислой среде была изучена кинетика реакций трифенилфосфина с акриловой (1), метакриловой (2), итаконовой (3), кротоновой (4), малеиновой (5) и fumarовой (6) кислотами:



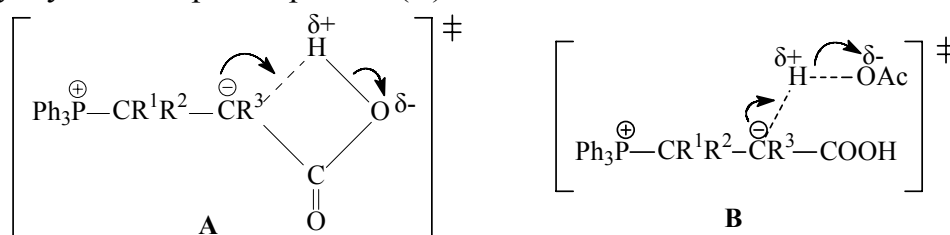
1: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; 2: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; 3: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{COOH}$;
4: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; 5: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{COOH}$; 6: $\text{R}^1 = \text{COOH}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

Кватернизация фосфина во всех случаях формально описывается кинетическим уравнением второго порядка (1):

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

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

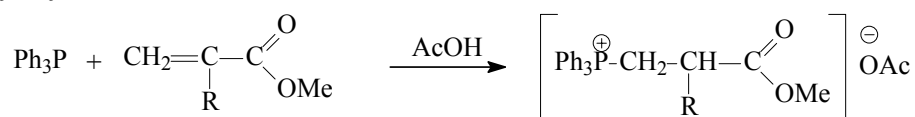
Однако при использовании уксусной кислоты в качестве среды возникает вопрос о том, каким образом происходит перенос протона в активированном комплексе: по внутримолекулярному механизму от атакующей молекулы непредельной кислоты через четырехчленный цикл **A**, либо по межмолекулярному механизму с участием растворителя (**B**)?



Для выяснения данного вопроса нами был проведен ряд дополнительных исследований:

- 1) кинетическое изучение реакций трифенилфосфина с эфирами непредельных карбоновых кислот – метилакрилатом (7), диметилитаконатом (8) и метилметакрилатом (9) в уксуснокислой среде;
- 2) кинетическое изучение реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в смесях ацетонитрила с уксусной кислотой.

Непредельные эфиры 7-9 моделируют связь $\text{C}=\text{C}$ 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 протондонорного реагента, которым в данном случае выступает уксусная кислота.



$\text{R} = \text{H}$ (7); $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (8); Me (9)

Изокинетический критерий $\lg k_{II}(50^\circ\text{C}) - \lg k_{II}(20^\circ\text{C})$ (2) (рис. 1) однозначно свидетельствует о том, что все изученные реакции принадлежат к одной реакционной серии, т.е. имеют однотипный механизм:

$$\lg k_{II}(50^\circ\text{C}) = 0.922 \lg k_{II}(20^\circ\text{C}) + 0.553 \quad (2)$$

$$N = 9, R = 0.9996, s = 9.62 \cdot 10^{-4}$$

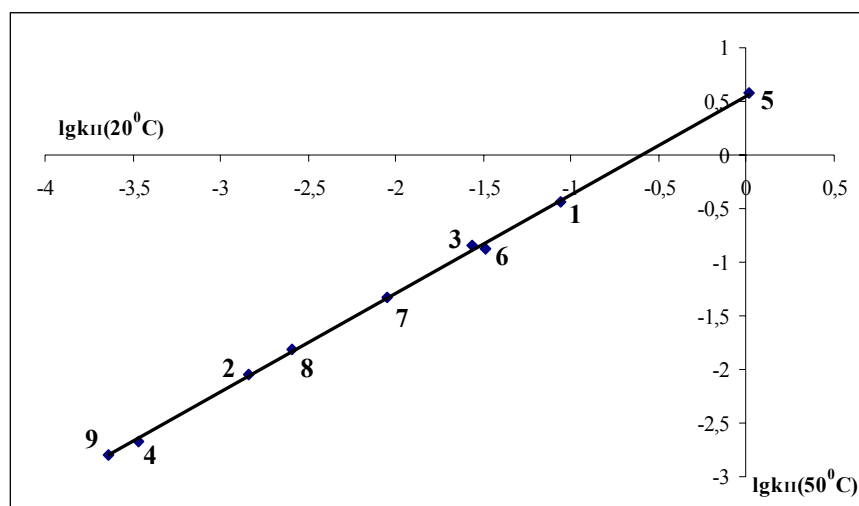


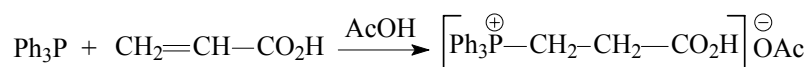
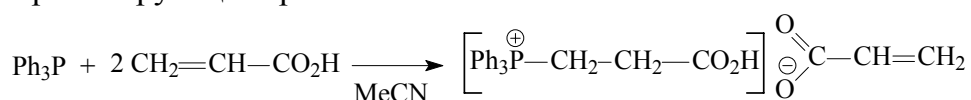
Рис. 1. Изокинетическая зависимость $\lg k_{II}(50^{\circ}C) - \lg k_{II}(20^{\circ}C)$ для серии реакций Ph_3P с непредельными карбоновыми кислотами и их эфирами в AcOH

Отсюда можно сделать вывод о том, что в уксуснокислой среде карбоксильная группа непредельной кислоты в процесс переноса протона не вовлекается.

Использование смесей ацетонитрила с уксусной кислотой позволяет варьировать концентрацию протонирующего реагента и тем самым выяснить, входит ли она в кинетическое уравнение. В ацетонитриле указанная реакция описывается кинетическим уравнением (3), т.е. имеет второй порядок по акриловой кислоте:

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

Введение уксусной кислоты в реакционную смесь приводит к снижению порядка реакции по акриловой кислоте до единицы, что свидетельствует об изменении способа передачи протона на карбанионный центр. Если в апротонном ацетонитриле перенос протона происходит от второй молекулы акриловой кислоты, то при наличии в растворе уксусной кислоты именно она выполняет функцию протонирующего реагента:



Зависимость $\lg k_{II}$ от мольной доли уксусной кислоты (x) в смеси имеет сложный нелинейный вид (рис. 2, 1), тогда как $\lg k_{III}$ линейно связан с ее содержанием (рис. 2, 2):

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

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

Поскольку константа k_{III} уже «очищена» от влияния концентрации уксусной кислоты, 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.

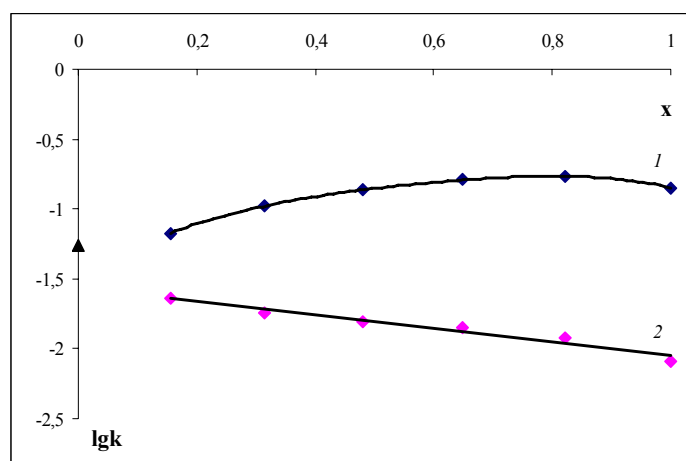


Рис. 2. Зависимости: 1- $\lg k_{II}$, 2- $\lg k_{III}$ от мольной доли AcOH в смеси AcOH+MeCN

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

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

где $k_{II} = k_{III} C_p$, C_p - концентрация растворителя (уксусной кислоты), k_{III} - константа скорости третьего порядка с участием данного растворителя.

Значения констант скорости третьего порядка и активационных параметров изученных реакций представлены в таблице 1.

Табл. 1. Кинетические и активационные параметры реакций Ph_3P с непредельными карбоновыми кислотами и их эфирами в среде AcOH (30°C)

Субстрат	n*	$k_{III} \cdot 10^3, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^\ddagger, \text{э.е.}$
Акриловая	0.99	8.18	8.5	40
Метакриловая	0.95	0.16	10.8	40
Итаконовая	1.01	2.87	9.9	38
Кротоновая	0.96	0.038	10.8	43
Малеиновая	1.02	99.5	7.4	39
Фумаровая	0.99	3.12	8.2	43
Метилакрилат	0.97	0.89	9.7	40
Диметилитаконат	0.95	0.28	10.6	40
Метилметакрилат	0.94	0.028	10.5	45

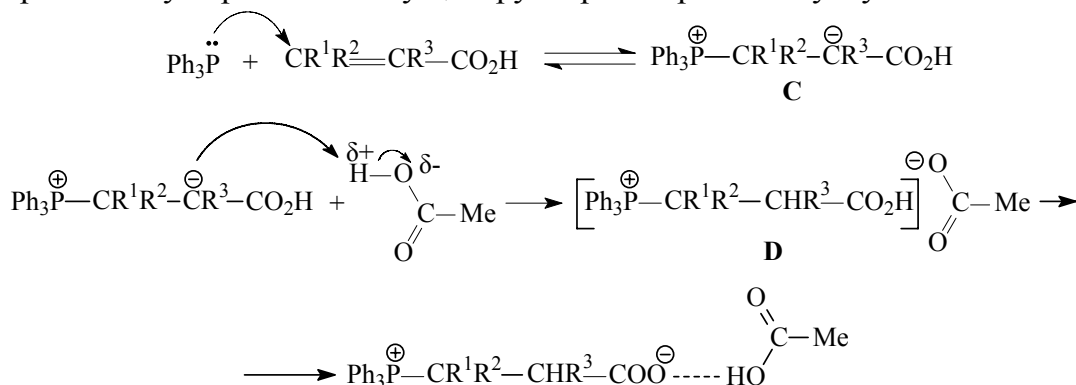
*n-экспериментальный порядок реакции по непредельному субстрату

Наиболее существенными моментами, вытекающими из полученных экспериментальных данных, являются следующие:

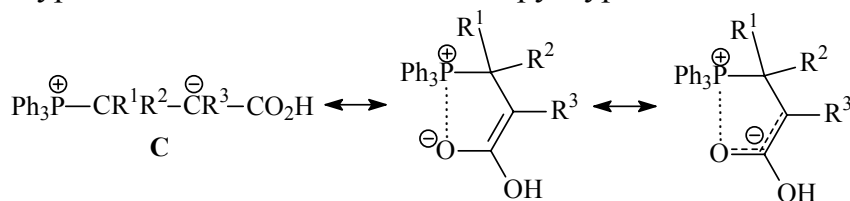
- 1) Скорость кватернизации существенно зависит от строения исходной непредельной карбоновой кислоты, меняясь для изученной реакционной серии более чем на три порядка. Замещенные производные практически всегда уступают по своей реакционной способности незамещенным.
- 2) Малеиновая кислота выпадает из общей закономерности и заметно превосходит по реакционной способности все остальные кислоты.
- 3) Реакционная способность сложных эфиров ниже по сравнению с соответствующими кислотами.

4) 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, вероятнее всего предположить, что изучаемый процесс протекает по ступенчатому механизму с первоначальным образованием цвиттер-ионного интермедиата **C** и последующим переносом протона к генерированному карбанионному центру от растворителя – уксусной кислоты.

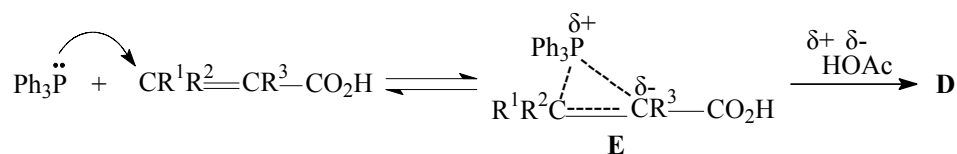


Непосредственным продуктом такого взаимодействия будет являться фосфониевая соль **D**. Поскольку фосфониевый центр увеличивает кислотность примыкающей карбоксильной группы, соль **D** в результате кислотно-основного равновесия перейдет в карбоксилатный фосфобетаин, стабилизированный молекулой уксусной кислоты, за счет переноса протона к наиболее основному в данной системе ацетат-аниону. Стабилизация интермедиата **C** достигается за счет сопряжения с карбоксильной группой, причем енольная форма будет дополнительно стабилизирована посредством электростатического взаимодействия между фосфониевым центром и отрицательно заряженным атомом кислорода енола, о чем свидетельствуют данные квантово-химических расчетов, а также рентгеноструктурного анализа для подобных структур:



Для процессов, протекающих с сильным разделением зарядов, 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 в качестве альтернативного механизма нельзя исключать согласованный вариант взаимодействия с первоначальным равновесным образованием предреакционного комплекса **E** между фосфином и связью C=C непредельного субстрата. В этом комплексе завязывание полноценной ковалентной связи P-C с увеличением фосфониевого характера P-атома и карбанионного характера C-атома будет происходить согласованно с переносом протона на зарождающийся карбанионный центр из среды при участии протонодонорного растворителя, и величина эффективного анионного заряда на атоме углерода, связанном с карбоксильной группой, будет невелика.



Большие отрицательные значения энтропии активации в рамках такого механизма также находят вполне логичное объяснение.

Выяснить природу фигурирующего в реакции интермедиата позволяет аппарат корреляционного анализа. Во-первых, с помощью уравнения Гаммета сопоставим данные по скорости кватернизации трифенилфосфина непредельными карбоновыми кислотами и соответствующими эфирами (см. таблицу 1):

$$\lg(k_{\kappa}/k_{\nu}) = \rho(\sigma_{\text{CO}_2\text{H}}^- - \sigma_{\text{CO}_2\text{Me}}^-),$$

где ρ - чувствительность реакции к изменению характера заместителя, σ^- - электрофильные константы Брауна, характеризующие меру взаимодействия заместителя с возникающим в процессе реакции отрицательным зарядом. Учитывая, что $\sigma_{\text{CO}_2\text{H}}^- = 0.728$, $\sigma_{\text{CO}_2\text{Me}}^- = 0.636$, для каждой из трех пар **1-7**, **2-9**, **3-8** можно определить параметр ρ , равный 10.5, 8.3, 11.0, соответственно, большая величина которого указывает на высокую полярность интермедиата реакции.

Во-вторых, имеющиеся данные позволяют количественно оценить влияние заместителей в α - и β -положении субстрата, воспользовавшись уравнением Тафта (5), учитывающим индуктивный и стерический эффекты заместителя:

$$\lg k = \lg k'_0 + \rho^* \sigma^* + \delta R_s, \quad (5)$$

где R_s - стерическая константа заместителя, легко рассчитываемая теоретически на основе разработанной и широко апробированной В.И. Галкиным (Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. *Стерический эффект: проблема количественной оценки и проявления в реакционной способности элементоорганических соединений // Усп. химии, 1991, Т. 60, № 8, С. 1617-1644*) модели фронтального стерического эффекта по формуле¹ (см. таблицу 2):

$$R_s = 30 \lg \left(1 - \sum \frac{r^2}{4R^2} \right),$$

где r - радиус данного атома в многоатомном заместителе, R - расстояние от атома до реакционного центра, вычисляемое из значений длин связей и валентных углов.

Табл. 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

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

¹Оригинальные стерические константы Тафта E_s для заместителей с функциональными группами в литературе отсутствуют

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: $\rho_{\alpha}^* = 2.1$, $\delta_{\alpha} = 0.6$.

Расчет по уравнению (5) для β -замещенной серии кислот (акриловая, кротоновая, фумаровая кислоты) дает значения $\rho_{\beta}^* = 1.0$, $\delta_{\beta} = 2.4$. Высокая чувствительность реакции к стерическому эффекту β -заместителя обусловлена его экранирующим действием на реакционный центр ($\delta_{\beta} > 0$). 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 однозначному выводу о справедливости механизма взаимодействия, включающего образование полярного цвиттер-ионного интермедиата С, а не малополярного предреакционного комплекса Е.

Высокая скорость взаимодействия малеиновой кислоты, вероятнее всего, связана с дополнительной стабилизацией цвиттер-ионного интермедиата внутримолекулярной водородной связью (рис. 3, а), что невозможно в случае изомерной фумаровой кислоты (рис. 3, б).

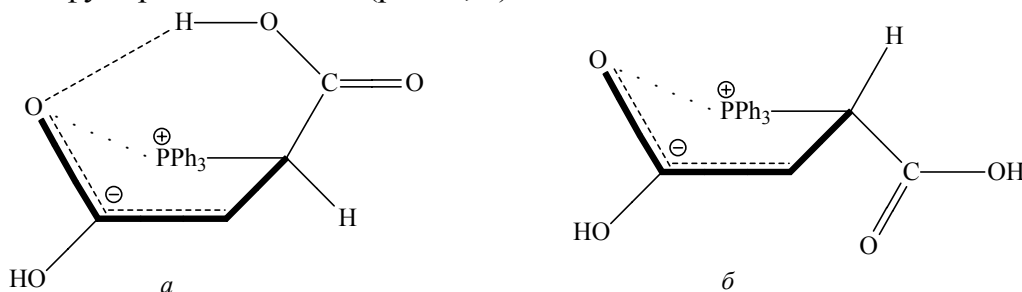


Рис. 3. Структура интермедиата реакции на основе: а – малеиновой, б – фумаровой кислот

Тесно связанным с механизмом взаимодействия является вопрос о стереохимии реакции. Как α -, так и β -замещенные непредельные карбоновые кислоты являются прохиральными молекулами, и присоединение к ним фосфина приводит к продуктам, содержащим асимметрический атом углерода. Показано, что в обоих случаях продукты реакции не проявляют оптической активности. Для β -замещенных кислот хиральный центр возникает в результате нуклеофильной атаки фосфина, а для α -замещенных кислот – на стадии переноса протона к карбанионному центру, которые равновероятны с обеих энантиотопных сторон молекулы, что приводит к рацематам.

2. Кинетическое изучение влияния природы растворителя

В продолжение проводимых исследований представлялось интересным выяснить, каким образом отразится на механизме взаимодействия замена

растворителя с ярко выраженными кислотными свойствами – уксусной кислоты – на менее склонные к отдаче протона спирты, а также на апротонные растворители. Использование спиртовых сред для реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой привело к усложнению кинетической картины взаимодействия: во всех случаях был установлен первый порядок реакции по трифенилфосфину и дробный, больший единицы, порядок по акриловой кислоте. Мы предположили, что в данном случае реализуется кинетическая схема с двумя параллельными каналами переноса протона, один из которых имеет первый порядок по акриловой кислоте, а другой – второй (вторая молекула кислоты служит донором протона на завершающей стадии реакции). Кинетическое уравнение реакции при этом будет иметь вид (6):

$$W = k_{II}C_{\phi}C_{\kappa} + k_{III}C_{\phi}C_{\kappa}^2 = (k_{II}C_{\kappa} + k_{III}C_{\kappa}^2)C_{\phi} = k'C_{\phi} \quad (6)$$

Здесь $k' = k_{II}C_{\kappa} + k_{III}C_{\kappa}^2$ – наблюдаемая в кинетическом эксперименте «эффективная» константа скорости псевдопервого порядка при $C_{\kappa} \gg C_{\phi}$. Константы скорости k_{II} и k_{III} могут быть определены из уравнения (7), линейного относительно концентрации акриловой кислоты:

$$k'/C_{\kappa} = k_{II} + k_{III}C_{\kappa} \quad (7)$$

Высокое качество полученных при этом линейных зависимостей (рис. 4) свидетельствует о справедливости используемого подхода и надежности определения на его основе констант скорости k_{II} и k_{III} .

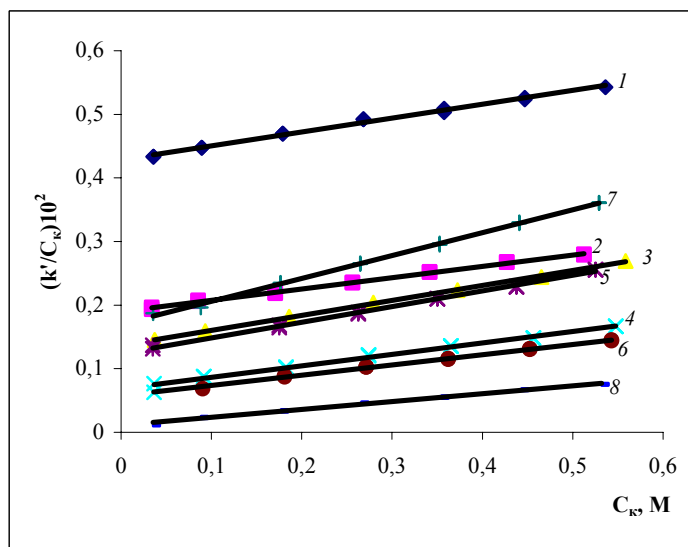


Рис. 4. Разделение констант скорости k_{II} и k_{III} для реакции Ph_3P с акриловой кислотой (30°C): 1 – MeOH ; 2 – EtOH ; 3 – PrOH ; 4 – $i\text{-PrOH}$; 5 – BuOH ; 6 – $s\text{-BuOH}$; 7 – $i\text{-BuOH}$; 8 – $t\text{-BuOH}$

Если природа констант k_{III} ясна: она однозначно описывает процесс переноса протона от второй молекулы акриловой кислоты, то константа k_{II} может отражать внутримолекулярный перенос протона от атакующей молекулы кислоты через переходное состояние реакции типа **A**, либо, как и в случае уксусной кислоты, – межмолекулярный перенос протона с участием растворителя (спирта). В пользу межмолекулярного переноса протона с участием спиртового растворителя свидетельствует наличие хорошей корреляции между $\lg k_{II}$ и pK_a спирта (рис. 5, 1):

$$\lg k_{II} = -0.435 pK_a + 4.253$$

$$N = 5, R = 0.990, s = 1.01 \cdot 10^{-2}$$

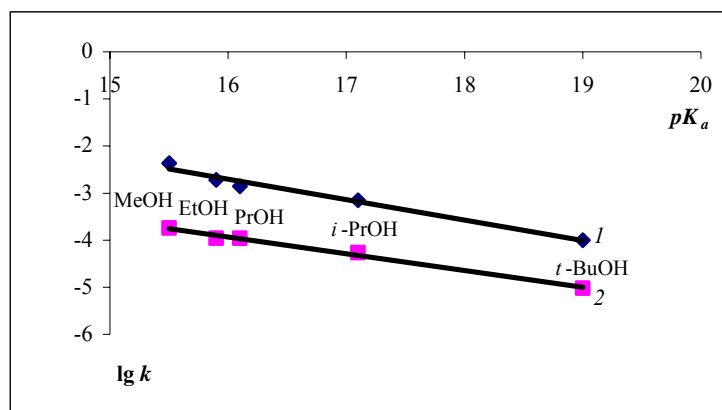


Рис. 5. Корреляция между значениями: 1 – $\lg k_{II}$, 2 – $\lg k_p$ и pK_a спиртов для реакции Ph_3P с акриловой кислотой

Для более детального изучения вопроса относительно роли спирта в процессе кватернизации для PrOH , BuOH и $i\text{-BuOH}$ мы провели разделение констант скорости с использованием уравнения (7) для различных температур. Наличие изокINETической зависимости $\lg k(50^\circ\text{C}) - \lg k(20^\circ\text{C})$ (8) для констант k_{II} и k_{III} указывает на то, что оба канала переноса протона в спиртах имеют общую природу, более того, имеется общая зависимость с уксусной и пропионозой кислотами:

$$\lg k(50^\circ\text{C}) = 0.943 \lg k(20^\circ\text{C}) + 0.593 \quad (8)$$

$$N = 8, R = 0.9994, s = 7.66 \cdot 10^{-4}$$

Следовательно, константы k_{II} содержат в своем составе концентрацию спирта:

$$k_{II} = k_p C_p \quad (9)$$

Здесь k_p - константа скорости третьего порядка, описывающая перенос протона от спирта, C_p - концентрация растворителя (спирта). Константы k_p (таблица 3), «очищенные» от влияния концентрации растворителя, лучше коррелируют со значениями pK_a спирта, чем константы k_{II} (рис. 5, 2):

$$\lg k_p = -0.355 pK_a + 1.752$$

$$N = 5, R = 0.996, s = 2.55 \cdot 10^{-3}$$

Табл. 3. Константы скорости k_p и k_{III} для реакции Ph_3P с акриловой кислотой в спиртах ROH (30°C)

R	C_p, M	C_0, M	$k_p \cdot 10^3, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{III} \cdot 10^3, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
Me	24.4	2.05	0.18	2.1
Et	17.0	1.06	0.11	1.8
Pr	13.3	0.61	0.11	2.3
<i>i</i> -Pr	13.0	0.41	0.054	1.7
Bu	10.8	0.48	0.11	2.5
<i>s</i> -Bu	10.8	0.38	0.056	1.6
<i>i</i> -Bu	10.7	0.47	0.16	3.6
<i>t</i> -Bu	10.5	0.08	0.0095	1.2

Характер влияния природы спирта на константы скорости k_{III} более сложен (таблица 3), и выявление каких-либо корреляций затрудняется сравнительно узким диапазоном их изменения. Однако интерес представляет величина $\frac{k_{II}}{k_{III}} = \frac{k_p C_p}{k_{III}} = C_0$, которая по физическому смыслу является такой концентрацией акриловой кислоты, при которой скорость обоих каналов переноса протона одинакова. Очевидно, что C_0 должна быть тем меньше, чем ниже кислотность спирта, т.е. его склонность к отдаче протона в ходе взаимодействия, что и наблюдается в действительности (таблица 3).

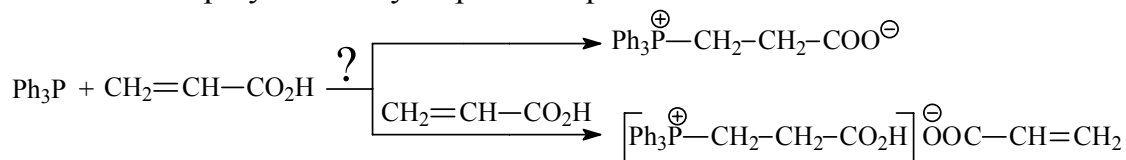
Активационные параметры изученной реакции в различных спиртах представлены в таблице 4.

Табл. 4. Активационные параметры реакции Ph_3P с акриловой кислотой в RON

R	$\Delta H_p^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta S_p^\ddagger, \text{э.е.}$	$\Delta H_{III}^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta S_{III}^\ddagger, \text{э.е.}$
Pr	10.7	41	10.8	35
Bu	10.0	44	9.9	38
<i>i</i> -Bu	10.2	42	9.9	37

Близость активационных параметров обоих каналов реакции в каждом из спиртов определяет возможность их параллельной реализации. Как и в случае уксусной кислоты, реакция характеризуется большими отрицательными значениями энтропии активации.

Для решения вопроса о принципиальной возможности реализации переходного состояния реакции типа **A** была изучена кинетика реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в серии апротонных растворителей: ацетонитриле, сульфолане, диэтилкарбонате, этил- и бутилацетате, 1,4-диоксане, диметилформамиде и диметилсульфоксиде, перенос протона в которых заведомо возможен лишь при участии субстрата – акриловой кислоты.



Для данных растворителей был установлен общий третий порядок реакции – первый по трифенилфосфину и второй по кислоте (таблица 5), что однозначно свидетельствует об участии второй молекулы акриловой кислоты в качестве протонодонора в процессе кватернизации в апротонных растворителях. Кинетическое уравнение реакции имеет вид (3).

Количественный анализ влияния растворителя на скорость реакции в рамках уравнения Коппеля-Пальма (таблица 6) выявил значимый вклад трех параметров растворителя: полярности и электрофильности, способствующих реакции (положительные коэффициенты перед Y и E), и нуклеофильности, препятствующей ее протеканию (отрицательный коэффициент перед B):

$$\lg k_{III} = (1.12 \pm 0.19)Y + (8.44 \pm 0.38) \cdot 10^{-2}E - (1.44 \pm 0.41) \cdot 10^{-2}B \quad (10)$$

$$N = 7, R = 0.981, s = 0.080$$

Свободный член в корреляционном уравнении (10) равен нулю, свидетельствуя о том, что в газовой фазе константа скорости равна единице.

Табл. 5. Кинетические и активационные параметры реакции Ph₃P с акриловой кислотой в апротонных растворителях (30⁰ С)

Растворитель	n	$k_{III} \cdot 10^3, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^\ddagger, \text{э.е.}$
MeCN	1.92	55.9	7.0	41
Сульфолан	1.97	40.3	7.7	39
(EtO) ₂ CO	1.94	25.4	7.6	40
BuOAc	1.97	10.6	8.5	39
EtOAc	2.02	9.1	8.1	41
1,4-Диоксан	2.09	1.7	9.3	40
DMFA	2.02	0.14	11.4	39
DMSO	2.01	0.08	10.4	43

Табл. 6. Эмпирические параметры растворителей и значения $\lg k_{III}$

Растворитель	$-\lg k_{III}$	Y	P	E	B
MeCN	1.252	0.4803	0.28568	5.2	160
Сульфолан	1.395	0.4831	0.37486	2.3	157
(EtO) ₂ CO	1.595	0.2741	0.31471	4.1	145
EtOAc	2.041	0.3850	0.30639	1.6	181
1,4-Диоксан	2.770	0.2231	0.33845	4.2	237
DMFA	3.854	0.4798	0.34143	2.6	291
DMSO	4.097	0.4848	0.37212	3.2	362

Значимый вклад полярности среды указывает на полярность интермедиата реакции, подтверждая справедливость сделанного выше вывода о механизме взаимодействия. Электрофильная сольватация способствует стабилизации анионного заряда цвиттер-иона, а нуклеофильная сольватация, вклад которой является наиболее существенным, препятствует завершающей стадии процесса – переносу протона и, кроме того, отрицательно сказывается на скорости нуклеофильной атаки фосфина, снижая электрофильность терминального атома углерода C=C связи кислоты. Удовлетворительная корреляция наблюдается даже с использованием единственного параметра B :

$$\lg k_{III} = -(1.14 \pm 0.44) \cdot 10^{-2} B$$

$$N = 7, R = 0.969, s = 0.130$$

Поэтому при выборе растворителя для проведения кватернизации третичных фосфинов непредельными карбоновыми кислотами предпочтение следует отдавать тем из них, которые не способны к сильной специфической сольватации кислоты. Полярность и электрофильность растворителя способствуют протеканию реакции, однако влияние этих факторов на скорость менее выражено. Увеличения скорости взаимодействия можно достигнуть также путем использования протонодонорных растворителей, способных вовлекаться в процесс переноса протона. Низкая основность третичных фосфинов предупреждает снижение скорости взаимодействия за счет специфической сольватации фосфина.

Таким образом, проведенное исследование позволило создать общую картину изучаемого процесса кватернизации, который всегда описывается кинетическим уравнением третьего порядка, однако в силу различной протоактивности растворителей в каждом конкретном случае реализуются его частные варианты (3),

реакции с непредельными карбоновыми кислотами. Помимо трифенилфосфина нами в кинетических исследованиях были использованы также более нуклеофильные метилдифенил- и диметилфенилфосфин. Оказалось, что природа фосфина влияет только на скорость реакции, но не влияет на кинетические закономерности в процессах переноса протона: в уксусной кислоте реализуется кинетическое уравнение (4), в спиртах кинетическое уравнение имеет вид (6), а в апротонных растворителях справедливо кинетическое уравнение (3). Таким образом, показан общий характер выявленных закономерностей в процессах переноса протона. Кинетические и активационные параметры изученных реакций в апротонных растворителях приведены в таблице 7.

Табл. 7. Кинетические и активационные параметры реакций третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами в апротонных растворителях (30°C)

R ₃ P	Растворитель	n	$k_{III} \cdot 10^3, л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, ккал \cdot моль^{-1}$	$-\Delta S^\ddagger, э.е.$
Акриловая кислота					
Ph ₂ PMe	MeCN	1.92	569	6.2	39
	BuOAc	1.96	172	7.2	38
	EtOAc	2.00	131	7.0	39
PhPMe ₂	BuOAc	1.95	1610	6.1	37
	EtOAc	1.91	1170	6.0	38
Метакриловая кислота					
Ph ₂ PMe	BuOAc	1.96	3.5	9.2	40
PhPMe ₂	BuOAc	1.91	33.3	7.8	39

Полученные данные для реакций метилдифенил- и диметилфенилфосфина включаются в изокинетическую зависимость $\lg k_{T+30} - \lg k_T$ для реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в апротонных растворителях, спиртах и карбоновых кислотах (рис. 6). Она может быть дополнена также точками для метакриловой кислоты:

$$\lg k_{T+30} = 0.916 \lg k_T + 0.482$$

$$N = 22, R = 0.9995, s = 1.21 \cdot 10^{-3}$$

Это свидетельствует о принадлежности всех изученных реакций к единой генеральной совокупности с сохранением основных черт механизма взаимодействия независимо от природы фосфина, непредельной карбоновой кислоты, а также протонодонора в заключительном акте реакции.

Количественно реакционная способность третичных фосфинов может быть описана однопараметровым уравнением Тафта (11) (использованы данные для этилацетата):

$$\lg k_{III} = -1.76 \sum \sigma_i^* + 1.16 \quad (11)$$

$$N = 3, R = 0.998, s = 6.94 \cdot 10^{-3},$$

где $\sum \sigma_i^*$ отражает суммарный индуктивный эффект заместителей при атоме фосфора. Большая абсолютная величина $\rho^* = -1.76$ хорошо согласуется с высокой полярностью фосфониевого центра, возникающего в ходе реакции. Донорные заместители, увеличивая нуклеофильность фосфина, способствуют взаимодействию ($\rho^* < 0$).

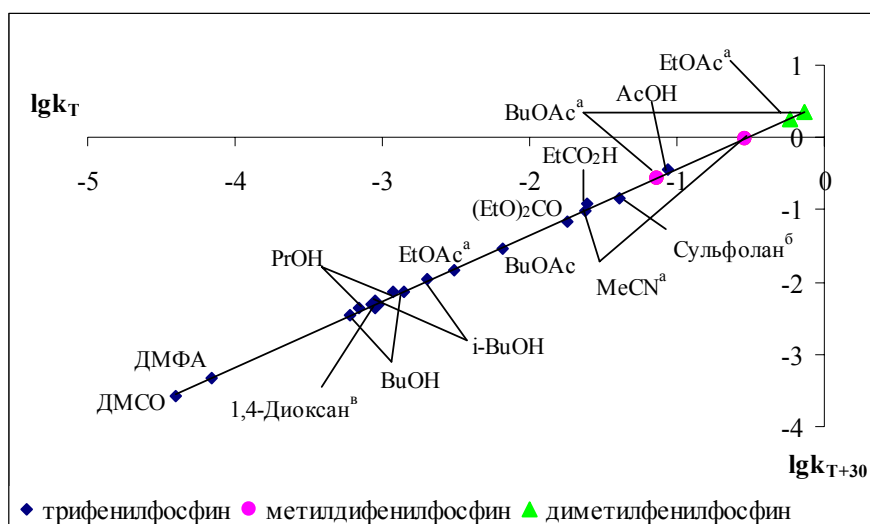
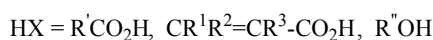
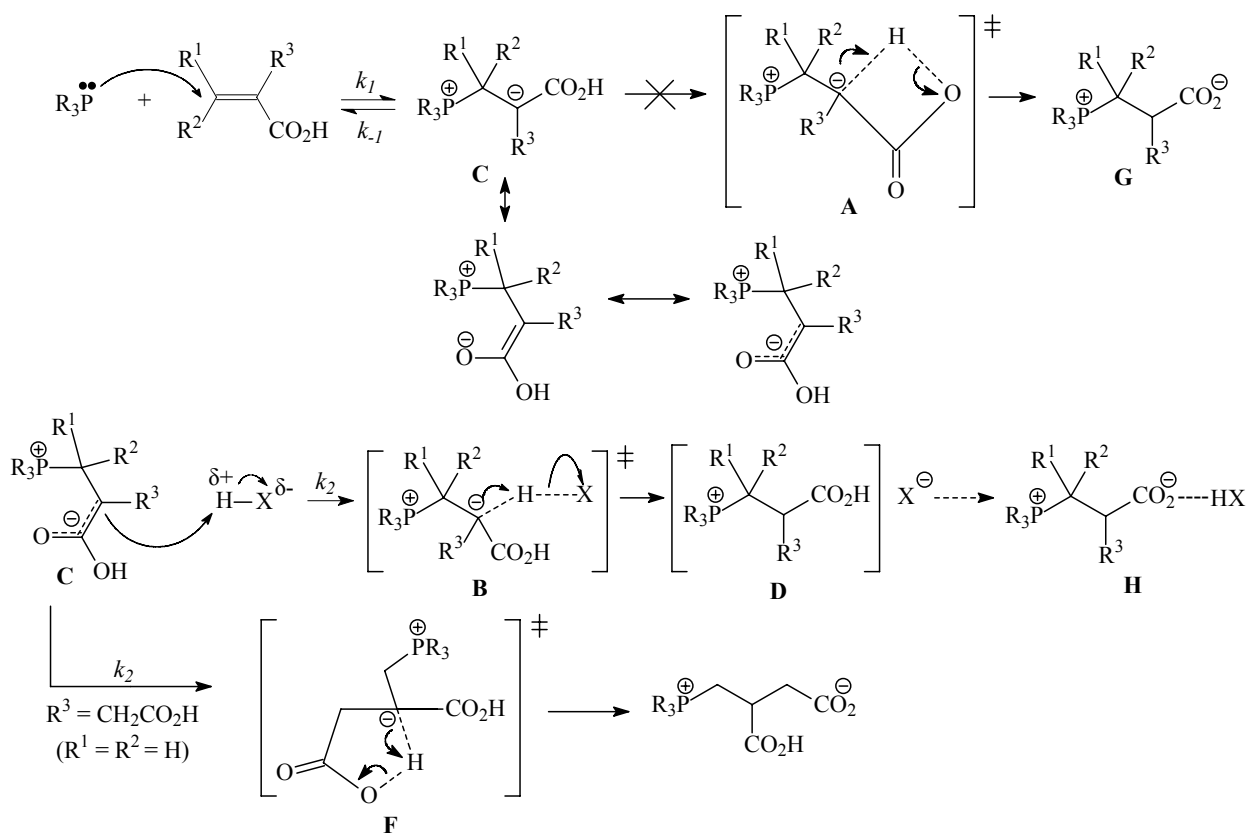


Рис. 6. Единая изокINETическая зависимость $\lg k_{T+30} - \lg k_T$ для реакции третичных фосфинов с акриловой кислотой в различных растворителях (если не указано иначе – $T=293\text{K}$; $^aT=283\text{K}$, $^бT=303\text{K}$; $^вT=294\text{K}$)

Итак, общую схему механизма взаимодействия третичных фосфинов с неперелыными карбоновыми кислотами, соответствующую всему комплексу полученных данных, можно представить следующим образом:



Ее отличительной чертой является отсутствие миграции карбоксильного протона в каких бы то ни было растворителях к возникающему в ходе реакции карбанионному центру цвиттер-ионного интермедиата С по [1,3]-внутримолекулярному механизму. В результате этого перенос протона всегда осуществляется по межмолекулярному механизму из среды посредством

протонодонора Н–Х: в карбоновых кислотах – за счет растворителя, в апротонных растворителях – от второй молекулы непредельной кислоты, присутствующей в растворе, в спиртах – по двум параллельным указанным каналам. В случае непредельных дикарбоновых кислот в отсутствие сильных протонодоноров вторая карбоксильная группа, несопряженная с карбанионным центром, также может вовлекаться во внутримолекулярный перенос протона, наряду с существующими межмолекулярными каналами.

В соответствии с приведенной схемой наблюдаемые константы скорости реакции всегда являются брутто-величинами:

$$k_{набл} = K \cdot k_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}},$$

что требует известной осторожности в интерпретации кинетических данных – в частности, активационных параметров, которые определяются из температурной зависимости $k_{набл}$, а, следовательно, являются эффективными величинами. Но для подобных кинетических схем эти «издержки» сводятся к минимуму, поскольку константы равновесия значительно менее чувствительны к температуре, чем константы скорости.

Практическим выводом проведенного исследования является то, что первичным продуктом взаимодействия фактически всегда является фосфониевая соль **D**, а не карбоксилатный бетаин **G**. В зависимости от соотношения основности обоих центров (карбоксилатного и X⁻) **D** либо не претерпевает изменений, либо трансформируется в карбоксилатный бетаин, стабилизированный молекулой-протонодонором **H**. Отсюда становится понятной высокая протофильность карбоксилатных фосфобетаинов. Первоначально предполагалось, что роль протонодонорных реагентов заключается лишь в стабилизации карбоксилатного центра аддукта кватернизации, однако апостериори можно утверждать, что первичной причиной их протофильности является механизм образования, поскольку фосфониевая соль всегда лежит на пути реакции. Проведенное исследование является примером того, как изучение механизмов реакций позволяет понять особенности строения и стабильности продуктов взаимодействия.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое кинетическое изучение механизма взаимодействия третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами в различных средах. Установлено, что процесс кватернизации описывается кинетическим уравнением третьего порядка, вид которого зависит от природы растворителя, и требует участия третьих молекул – протонодоноров.
2. Сопоставительное кинетическое исследование реакций трифенилфосфина с серией непредельных карбоновых кислот и их эфиров в среде уксусной кислоты, а также бинарных смесей растворителей выявило, что в присутствии сильного протонодонора – карбоновой кислоты – карбоксильная группа субстрата не участвует в процессе кватернизации, а перенос протона осуществляется только от растворителя. С помощью корреляционного анализа количественно оценено влияние заместителей при С=C связи субстратов на скорость взаимодействия, позволившее сделать вывод о структуре интермедиата реакции.

3. Показано, что в спиртах процесс кватернизации описывается суперпозиционным кинетическим уравнением с двумя параллельными каналами переноса протона, оба из которых являются межмолекулярными. Перенос протона протекает как при непосредственном участии молекулы растворителя – спирта, так и второй молекулы непредельной кислоты.
4. Установлено, что в апротонных растворителях перенос протона при кватернизации фосфина происходит за счет второй молекулы непредельной кислоты из среды, однако вторая карбоксильная группа непредельных дикарбоновых кислот также может вовлекаться в данный процесс. В рамках уравнения Коппеля-Пальма проведен количественный анализ влияния растворителя на скорость процесса, выявивший доминирующий вклад нуклеофильности среды, замедляющий реакцию, и в меньшей степени – полярности и электрофильности, ускоряющих ее.
5. Показано, что реакционная способность третичного фосфина в основном определяется его нуклеофильными свойствами и может быть количественно описана с помощью уравнения Тафта.
6. Предложен ступенчатый механизм протекания процесса, включающий первоначальное образование цвиттер-ионного интермедиата, в котором прямая [1,3]-внутримолекулярная миграция карбоксильного протона к генерированному карбанионному центру не реализуется, а протон всегда переносится из среды по межмолекулярному каналу. Общий характер данного механизма независимо от природы фосфина, непредельной кислоты, а также протонодонора в заключительном акте реакции подтверждается наличием единой генеральной изокинетической зависимости для всех изученных реакций.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи:

1. Салин А.В. Кинетика и механизм реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой. / А.В. Салин, В.И. Галкин // Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского государственного университета 2007 года. Сборник статей. - Казань: Издательство Казанского государственного университета. - 2007. - С. 85-87.
2. Галкин В.И. Кинетика и механизм присоединения трифенилфосфина к итаконовой кислоте в различных растворителях. / В.И. Галкин, А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. естест. науки. - 2008, Т. 150, кн. 3. - С. 54-64.
3. Галкин В.И. Кинетика и механизм кватернизации трифенилфосфина непредельными карбоновыми кислотами в уксуснокислой среде. / В.И. Галкин, А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова, А.А. Собанов // Ж. общ. химии. - 2009, Т. 79, № 5. - С. 747-752.
4. Салин А.В. Кинетическое изучение реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в спиртовых средах. / А.В. Салин, А.А. Собанов, Ю.В. Бахтиярова, А.А. Хабибуллин, В.И. Галкин // Ж. общ. химии. - 2010, Т. 80, № 9. - С. 1418-1422.
5. Салин А.В. Кинетика и механизм кватернизации третичных фосфинов непредельными карбоновыми кислотами. Кинетическое изучение реакций в апротонных растворителях. / А.В. Салин, А.А. Собанов, Ю.В. Бахтиярова,

А.А. Хабибуллин, В.И. Галкин // Ж. общ. химии. - 2010, Т. 80, рег. № 0-142 (принято к печати).

Тезисы докладов:

1. Салин А.В. Кинетические закономерности и механизм реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой. / А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова, В.И. Галкин // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов. - Казань. - 2007. - С. 107.
2. Салин А.В. Трифенилфосфин в реакции с итаконовой кислотой: кинетика и механизм взаимодействия. / А.В. Салин, В.И. Галкин // Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского государственного университета 2007 года. Тезисы докладов. - Казань. - 2007. - С. 58.
3. Мальцев Д.Б. Кинетика и механизм реакции третичных фосфинов и непредельных карбоновых кислот. / Д.Б.Мальцев, А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов. - Казань. - 2006. - С. 71.
4. Бахтиярова Ю.В. Кинетика и механизм образования фосфабетаинов и необычных реакций с их участием. / Ю.В. Бахтиярова, А.В. Салин, Д.Б. Мальцев, И.В. Галкина, В.И. Галкин, О.А. Линченко, Ю.Г. Гололобов // Современная химическая физика. XIX Симпозиум. Тезисы докладов. - г. Туапсе. - 2007. - С. 227.
5. Галкин В.И. Кинетические закономерности реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой. / В.И. Галкин, А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. - Москва. - 2007. - С. 167.
6. Салин А.В. Кинетические закономерности и механизм реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в различных средах. / А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова, В.И. Галкин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XVIII Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В. А. Кузнецова. - г. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. - 2008. - С. 283,284.
7. Салин А.В. Кинетика и механизм взаимодействия трифенилфосфина с итаконовой кислотой. / А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова, В.И. Галкин // XV Международная конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург. - 2008. - С. 431.
8. Salin A.V. Kinetics and mechanism of interaction of triphenylphosphine with itaconic acid. / A.V. Salin, Yu.V. Bakhtiyarova, V.I. Galkin // XV International conference on the chemistry of phosphorus compounds (ICCP-15). Book of Abstracts. - Saint-Petersburg. - 2008. - P. 216.
9. Салин А.В. Кинетика и механизм кватернизации трифенилфосфина непредельными моно- и дикарбоновыми кислотами в уксуснокислой среде. / А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова, В.И. Галкин // VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра

- Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века”. Тезисы докладов. - Казань. - 2008. - С. 65.
10. Салин А.В. Кватернизация трифенилфосфина непредельными моно- и дикарбоновыми кислотами в уксуснокислой среде: кинетика и механизм взаимодействия. / А.В. Салин // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». - М.: Издательство МГУ. - 2009. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
 11. Салин А.В. Кинетическое изучение взаимодействия трифенилфосфина с непредельными карбоновыми кислотами в уксуснокислой среде. / А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова, В.И. Галкин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XIX Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 175-летию со дня рожд. Д.И. Менделеева. - г. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. - 2009. - С. 287-289.
 12. Салин А.В. Кинетика и механизм фосфорилирования непредельных карбоновых кислот и их эфиров трифенилфосфином в уксуснокислой среде. / А.В. Салин, А.А. Хабибуллин, Ю.В. Бахтиярова, В.И. Галкин // Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений», посвященная 110-летию со дня рождения А.Н. Несмеянова. Тезисы докладов. - М. - 2009. - С. 69.
 13. Salin A.V. Kinetics and Mechanism of Unsaturated Acids and Esters Phosphorylation by Triphenylphosphine in Acetous Media. / A.V. Salin, A.A. Khabibullin, Yu.V. Bakhtiyarova, V.I. Galkin // Russian Conference ‘Chemistry of Organoelement Compounds: Results and Prospects’, 110th Anniversary of academician A.N. Nesmeyanov. Book of Abstracts. - Moscow. - 2009. - P.221.
 14. Салин А.В. Кинетическое изучение реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в различных средах. / А.В. Салин, А.А. Хабибуллин, Ю.В. Бахтиярова, В.И. Галкин // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века”. Тезисы докладов. - Казань. - 2009. - С. 70.
 15. Cherkasov R.A. Kinetics and mechanism of triphenylphosphine quarternization with unsaturated carboxylic acids in various media. / R.A. Cherkasov, A.V. Salin, A.A. Sobanov, Y.V. Bakhtiyarova, A.A. Khabibullin, V.I. Galkin // XVIII International Conference on Phosphorus Chemistry. Book of Abstracts. - Wrocław. - 2010. - P. 86.
 16. Cherkasov R.A. Kinetic study of reaction of tertiary phosphines with acrylic acid in aprotic solvents. / R.A. Cherkasov, A.V. Salin, A.A. Sobanov, Y.V. Bakhtiyarova, A.A. Khabibullin, V.I. Galkin // XVIII International Conference on Phosphorus Chemistry. Book of Abstracts. - Wrocław. - 2010. - P. 86.