**Моисеев, Дмитрий Викторович.**

## Взаимодействие альдегидов и α,β-ненасыщенных карбонильных соединений, содержащих фенилпропаноидный скелет, с третичными и вторичными фосфинами : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.08, 02.00.03 / Моисеев Дмитрий Викторович; [Место защиты: Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского]. - Нижний Новгород, 2017. - 275 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат наук Моисеев, Дмитрий Викторович

I. ВВЕДЕНИЕ........................................................................................................................................4

II. ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ.....................................................................................................12

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....................................................................................13

Глава 1. Взаимодействие фосфинов с алифатическими и ароматическими альдегидами. Устойчивость (а-гидроксиалкил)фосфинов...........................................................13

1.1. Устойчивость водных растворов (HOCH2)4PCl и (HOCH2)зP к распаду и окислению......................................................................................................................................13

1.2. Сравнение устойчивости а-гидроксифосфина (HOCH2)3P и у-гидроксифосфина (HOCH2CH2CH2)зP........................................................................................................................19

1.3. Синтез, характеристика и устойчивость фосфониевой соли [HO(Me)CH]4PCl и третичного а-гидроксифосфина [HO(Me)CH]3P........................................................................20

1.4. Взаимодействие ароматических и алифатических альдегидов с вторичными фосфинами.....................................................................................................................................25

1.5. Взаимодействие ароматических и алифатических альдегидов с третичными фосфинами..................................................................................................................................... 35

Глава 2. Взаимодействие третичных фосфинов, не содержащих а-ОН-групп, с коричными альдегидами ...................................................................................................................42

2.1. Взаимодействие третичных фосфинов с коричными альдегидами лигнина в

воде................................................................................................................................................. 43

2.2. Взаимодействие третичных фосфинов с коричными альдегидами лигнина в спиртах ........................................................................................................................................... 49

2.3. Взаимодействие третичных фосфинов с коричными альдегидами лигнина в апротонных растворителях..........................................................................................................53

2.4. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с коричными альдегидами лигнина в присутствии HCl...........................................................................................................................54

2.5. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с коричными альдегидами, не содержащих фенольных групп..........................................................................................................................56

2.5.1. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с коричным альдегидом в воде.....................56

2.5.2. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с коричным альдегидом в воде в присутствии HCl.......................................................................................................................60

2.5.3. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с коричными альдегидами, не содержащих фенольную группу, в органических растворителях.......................................67

2.6. Кинетические исследования реакции (HOCH2CH2CH2)3P с конифериловым альдегидом в воде. Зависимость скорости от рН......................................................................69

2.6.1. Кинетические исследования при pH > 10...................................................................72

2.6.2. Кинетические исследования при pH < 3.5...................................................................76

2.6.3. Кинетические исследования при 5 < pH < 10.............................................................80

Глава 3. Взаимодействие моно(а-гидроксиалкил)фосфинов и вторичного фосфина Ph2PH с коричными альдегидами....................................................................................................84

3.1. Взаимодействие Ph2PH c коричными альдегидами в отсутствие растворителя..............84

3.2. Реакции фосфин-альдегидов по альдегидной группе........................................................88

3.3. Взаимодействие Ph2PH c коричным альдегидом в ДМСО................................................90

3.4. Взаимодействие Ph2PH c коричными альдегидами в CD3OD...........................................93

3.5. Взаимодействие Ph2PCH(OH)R (Д = Et, CH2Ph, Ph) с коричными альдегидами в ДМСО.............................................................................................................................................97

3.6. Взаимодействие Ph2PCH(OH)R (Д = Et, CH2Ph, Ph) с коричным альдегидом в

CDзOD............................................................................................................................................100

Глава 4. Взаимодействие (гидроксиметил)фосфинов Ph2PCH2OH, PhP(CH2OH)2, (HOCH2)3P с коричными альдегидами............................................................................................104

4.1. Взаимодействие Ph2PCH2OH с коричным альдегидом......................................................104

4.2. Взаимодействие PhP(CH2OH)2 с коричными альдегидам в соотношение 1:1 в MeOH/CD3OD................................................................................................................................105

4.3. Первичные продукты взаимодействия (HOCH2)3P с коричным альдегидом в MeOH/CD3OD................................................................................................................................116

4.4. Конечные продукты взаимодействия (HOCH2)3P с коричным альдегидом в MeOH.............................................................................................................................................120

Глава 5. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с а,Р-ненасыщенными кетонами, содержащих фенилпропаноидный скелет.......................................................................................122

5.1. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с 4-НО-бензилиденацетоном в воде и ацетоне...........................................................................................................................................123

5.2. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с бензилиденацетонами в CD3OD.........................124

Глава 6. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P и (HOCH2)3P с коричными кислотами и

их метиловыми эфирами...................................................................................................................129

6.1. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с коричными кислотами.........................................129

6.2. Взаимодействие (HOCH2)3P с коричными кислотами.......................................................133

6.3. Взаимодействие (HOCH2CH2CH2)3P с метиловыми эфирами коричных кислот............136

Глава 7. Взаимодействие третичных фосфинов с и-бензохинонами..........................................140

7.1. Взаимодействие третичных фосфинов с и-бензохинонами в органических растворителях................................................................................................................................141

7.2. Взаимодействие третичных фосфинов с и-бензохинонами в D20....................................145

Глава 8. Взаимодействие третичных фосфинов с бензиловыми и коричными спиртами.............................................................................................................................................147

8.1. Взаимодействие третичных фосфинов с гидроксибензиловыми спиртами....................148

8.2. Взаимодействие (HOCH2)3P и (HOCH2)4PQ с гидроксибензиловыми спиртами...........153

8.3. Взаимодействие третичных фосфинов с коричными спиртами.......................................154

Глава 9. Взаимодействие ^№2^, и [ГОШ^^а с

серосодержащими солями натрия. Синергизм системы (HOCH2)3P/Na2S2O4.............................157

Глава 10. Комплексы палладия(П) с новыми фосфинами. Синтез новых олигофосфинов..................................................................................................................................163

10.1. Комплексы палладия(П) с фосфином Ph2PCH(Ph)CH(Me)CHO и дифосфином Ph2PCH(Ph)CH2CH(OH)PPh2........................................................................................................163

10.2. Синтез и характеристика водорастворимых олигофосфинов, содержащие этановые мостики между атомами фосфора..............................................................................166

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ...........................................................................................172

V. ВЫВОДЫ..........................................................................................................................................227

VI. ЛИТЕРАТУРА................................................................................................................................230

I. ВВЕДЕНИЕ