

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИФЕНИЛФОСФИНА С МЕТИЛВИНИЛКЕТОНОМ

© 2022 г. А. В. Салин^{а,*}, А. А. Шабанов^а, Т. В. Карамеева^а

^а Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт имени
А. М. Бутлерова, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: salin555@mail.ru

Поступило в редакцию 25 февраля 2022 г.

После доработки 7 апреля 2022 г.

Принято к печати 10 апреля 2022 г.

Методом остановленной струи изучена кинетика реакции трифенилфосфина с метилвинилкетонем в среде уксусной кислоты. Экспериментальные данные свидетельствуют, что реакции с алкенами, активированными различными электроноакцепторными группами, принадлежат к одной реакционной серии и протекают по одинаковому механизму с переносом протона на лимитирующей стадии. На количественном уровне проанализировано влияние электроноакцепторной группы на реакционную способность и установлено, что электрофильность кратной связи не является основным фактором, определяющим реакционную способность алкена.

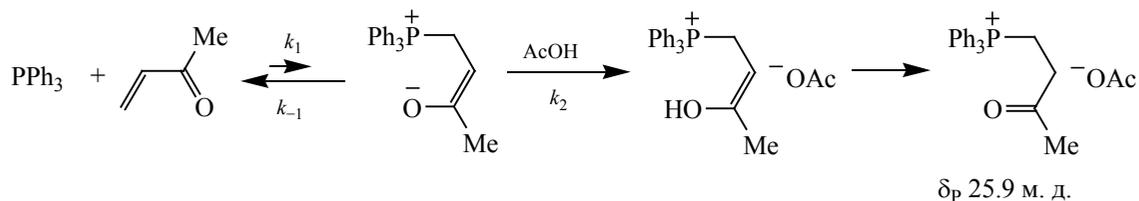
Ключевые слова: третичный фосфин, органокатализ, цвиттер-ион, кинетика, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0044460X22070022, **EDN:** CPMNBV

Метилвинилкетон, являясь высоко реакционноспособным электронодефицитным алкеном, находит широкое применение в качестве реагента в фосфин-катализируемых реакциях. Активированная углерод-углеродная кратная связь метилвинилкетона легко подвергается нуклеофильной атаке третичными фосфинами с образованием цвиттер-ионного интермедиата, который может быть вовлечен во многие каталитические превращения с электрофильными соединениями. В литературе описано множество примеров успешного использования метилвинилкетона в фосфин-катализируемых реакциях Михаэля [1–4], Мориты–Бейлиса–Хиллмана [5], Раухута–Курье [6–8], циклоприсоединения [9–14]. Зачастую метилвинилкетон вступает даже в такие реакции, в которых прочие электронодефицитные алкены (акрилаты, акриламиды и др.) оказываются недостаточно реакционноспособными. Поскольку эффективность фосфин-катализируемых реакций во

многим определяется скоростью генерации ключевого цвиттер-ионного интермедиата, важно иметь количественное представление о реакционной способности активированных алкенов в реакции с третичными фосфинами. В предыдущих исследованиях нашей группы было показано, что удобной кинетической моделью для таких исследований является присоединение арилзамещенных третичных фосфинов к электронодефицитным алкенам в присутствии донора протонов, в качестве которого могут выступать кислотная группа самого алкена [15], либо протонный растворитель [16]. Указанные реакции протекают количественно с образованием соответствующих фосфониевых солей, и за ходом взаимодействия удобно наблюдать с помощью спектрофотометрии. Однако данные о реакционной способности метилвинилкетона ранее не были опубликованы, поскольку высокая скорость ограничивала точность определения кинетических параметров с использованием классической мето-

Схема 1.



дики псевдопервого порядка, включающей ручное смешение реагентов. В настоящей работе для исследования кинетики реакции трифенилфосфина с метилвинилкетонам был использован метод остановленной струи, позволяющий изучать кинетику быстрых реакций с малым периодом полупревращения.

В среде ледяной уксусной кислоты трифенилфосфин быстро присоединяется к метилвинилкетону с образованием единственного фосфониевого продукта (схема 1), имеющего сигнал в спектре ЯМР ³¹P при 25.9 м. д. Уксусная кислота необходима в реакции для протонирования цвиттер-ионного интермедиата, в отсутствие источника протонов присоединение не протекает, поскольку равновесие практически полностью сдвинуто в сторону исходных реагентов.

Ранее было показано, что для реакций третичных фосфинов с активированными алкенами характерен общий кислотный катализ, и скорость присоединения зависит от природы кислоты и ее концентрации [уравнение (1)] [15,16].

$$\begin{aligned} \text{Скорость} &= \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [\text{PPh}_3][\text{алкен}][\text{AcOH}] \\ &= k_{\text{III}} [\text{PPh}_3][\text{алкен}][\text{AcOH}]. \end{aligned} \quad (1)$$

Такая зависимость является следствием высокой неустойчивости фосфониевых цвиттер-ионов, при которой скорость распада на исходные реагенты (k_{-1}) оказывается выше скорости переноса протона к енолятному центру возникающего интермедиата ($k_2[\text{AcOH}]$) [17]. Использование уксусной кислоты в качестве растворителя удобно также тем, что позволяет проводить кинетические измерения при постоянной концентрации протонодонора в реакционной смеси.

Присоединение трифенилфосфина сопровождается сильным гипсо- и гипохромным сдвигом полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, имеющей в УФ спектре максимум в области 260 нм, за счет участия неподеленной электронной пары атома фосфора в образовании новой σ -связи с терминальным атомом углерода активированного алкена. Максимальное уменьшение оптической плотности в ходе реакции наблюдается при 290 нм. На рис. 1 представлен типичный вид экспоненциальных кинетических кривых, дублированных для заданной концентрации метилвинилкетона в условиях псевдопервого порядка по трифенилфосфину, из которых в полулогарифмических координатах рассчитывается константа скорости псевдопервого порядка k' . По угловому коэффициенту линейной зависимости константы скорости псевдопервого порядка от концентрации метилвинилкетона может быть найдена константа скорости второго порядка k_{II} , не зависящая от концентрации избыточного реагента ($k' = 7.85[\text{метилвинилкетон}] - 0.024$, $R^2 0.9978$).

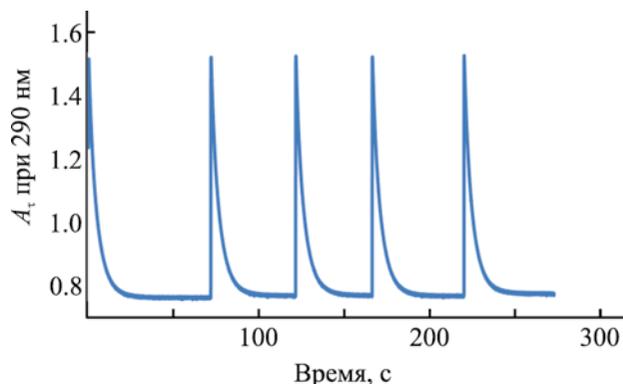


Рис. 1. Изменение оптической плотности в ходе реакции трифенилфосфина с метилвинилкетонам (34.88 мМ.) в среде уксусной кислоты при $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (представлено пять последовательных экспериментов).

Порядок по уксусной кислоте можно определить только в исключительных случаях, когда использование смесей с инертным (апротонным) растворителем дает возможность подобрать условия, позволяющие избежать мешающего влияния эффекта предпочтительной сольватации [18] на кинетику реакции. Ранее такие исследования были проведены для реакций трифенилфосфина с акриловой кислотой и метилакрилатом, выявившие прямую пропорциональность между скоростью и концентрацией уксусной кислоты в смеси растворителей. Это стало возможным благодаря близости констант скорости в уксусной кислоте и таких апротонных растворителях как ее эфиры (этил-, бутилацетат), а также схожести химической природы активированного алкена с одним из смешанных растворителей [19]. Для метилвинилкетона, сильно отличающегося по свойствам от этил- и бутилацетата, подобрать такие смеси становится невозможным. Поэтому мы воспользовались изокинетической зависимостью для подтверждения однотипности механизма реакций с участием различных активированных алкенов. Для этого кинетика реакции трифенилфосфина с метилвинилкетона была изучена при семи температурах в интервале от 20 до 50°C. Используя критерий Экснера [20], в котором сравниваются логарифмы констант скорости при двух различных температурах (рис. 2), приходим к единой изокинетической зависимости для изученных реакций независимо от природы электроноакцепторной группы и наличия других заместителей в алкене.

Отсюда можно сделать вывод об общем механизме для данных реакций, в котором лимитирующей стадией является перенос протона к енолятному центру цвиттер-ионного интермедиата.

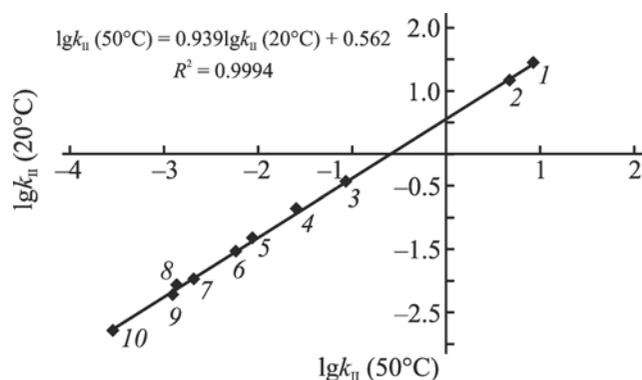


Рис. 2. Изокинетическая зависимость для реакций трифенилфосфина с активированными алкенами в среде уксусной кислоты: 1 – итаконовый ангидрид, 2 – метилвинилкетон, 3 – акриловая кислота, 4 – α -метил- γ -бутиролактон, 5 – метилакрилат, 6 – акриламид, 7 – диметилфумарат, 8 – акрилонитрил, 9 – диметилмалеат, 10 – метилметакрилат.

В табл. 1 приведены константы скорости третьего порядка k_{III} , не зависящие от концентрации уксусной кислоты, а также активационные параметры для реакции трифенилфосфина с метилвинилкетона и другими ранее использованными монозамещенными алкенами [21]. Как видно из табл. 1, метилвинилкетон очень значительно, а именно, на один–три порядка превосходит по активности остальные алкены в реакции с трифенилфосфином. Энтальпия активации для реакции с участием метилвинилкетона существенно ниже, чем для других алкенов. Во всех реакциях весомый вклад в энергетику процесса вносит энтропия активации, принимающая большие отрицательные значения, которые с учетом погрешности измерения (± 7 Дж/(моль·К)) укладываются в очень узкий диапазон, что говорит об изоэнтропийном характере

Таблица 1. Кинетические^a и активационные параметры реакции трифенилфосфина с активированными алкенами в уксусной кислоте (30.0 \pm 0.1°C)

Алкен	$10^3 \times k_{III}$, М. ⁻² ·с ⁻¹	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
Метилвинилкетон	454 \pm 7	27	163
Акриловая кислота	8.2 \pm 0.2	35	168
Метилакрилат	0.88 \pm 0.01	41	169
Акриламид	0.595 \pm 0.010	39	177
Акрилонитрил	0.155 \pm 0.001	44	173

^a Константы скорости приведены с доверительным интервалом 95%.

Таблица 2. Корреляция констант скорости с различными σ -константами [22] электроноакцепторных групп в алкене

Электроноакцепторная группа	$-\lg k_{III}$	σ_n	σ_m	σ^-	σ^*
COMe	0.343	0.50	0.38	0.85	1.65
CO ₂ H	2.086	0.43	0.36	0.73	2.08
CO ₂ Me	3.056	0.39	0.32	0.66	2.00
CONH ₂	3.225	0.36	0.28	0.63	1.68
CN	3.810	0.66	0.56	0.88	3.30
Коэффициент корреляции R		0.11	0.24	0.29	0.60

ре реакционной серии. Количественно анализируя реакционную способность, можно обнаружить, что не наблюдается корреляций между скоростью и σ -константами электроноакцепторной группы алкена, выраженными в различных шкалах: Гаммета (σ_m , σ_n), Окамото–Брауна (σ^-), Тафта (σ^*). Из табл. 2 следует, что во всех перечисленных случаях коэффициенты корреляций имеют очень низкие значения, не превышающие 0.6 ед.

Майер для предсказания реакционной способности электрофилов и нуклеофилов предложил трехпараметровое уравнение (2) [23]:

$$\lg k = s_N(N + E), \quad (2)$$

где k – константа скорости второго порядка для реакции нуклеофила с электрофилом, E – параметр электрофильности, N – параметр нуклеофильности, s_N – чувствительность реакции к природе нуклеофила.

Для определения параметров электрофильности E различных алкенов, активированных электроноакцепторными группами, в качестве стандартных нуклеофилов были использованы пиридиниевые и сульфониевые илidy. Мы обнаружили, что параметр электрофильности Майера также не может быть использован для предсказания реакционной способности алкенов в реакции с трифенилфосфином (рис. 3). В корреляции были использованы данные для восьми алкенов, для которых были определены константы скорости и в литературе известны параметры E [24, 25].

Отсутствие каких-либо корреляций свидетельствует о том, что электрофильность алкена не является основным фактором, определяющим скорость реакции с третичными фосфинами, и наличие атома фосфора вносит существенную специфику в реакционную способность нуклеофила. Поскольку лимитирующей стадией реакции является перенос протона, наблюдаемая скорость реакции k_{III} является эффективной величиной и зависит не только от скорости нуклеофильной атаки (k_1), но и от скорости распада интермедиата (k_{-1}) и скорости протонирования (k_2). Литературные данные свидетельствуют [26–30], что существенную роль в стабилизации цвиттер-ионов играет внутримолекулярное электростатическое взаимодействие между фосфониевым и енолятным цен-

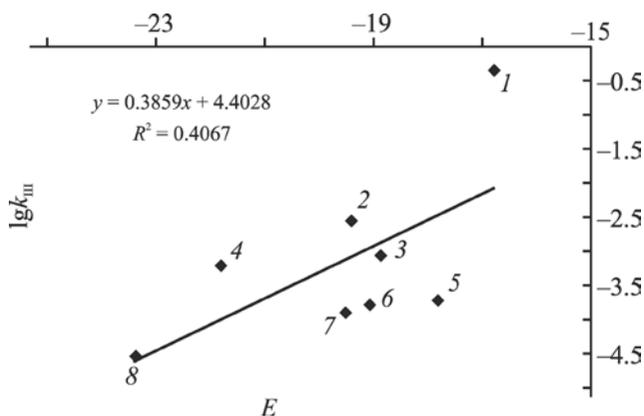
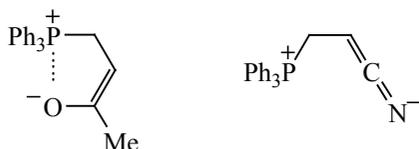


Рис. 3. Корреляция констант скорости с параметром электрофильности Майера (E): 1 – метилвинилкетон (–16.76), 2 – α -метил- γ -бутиролактон (–19.4), 3 – метилакрилат (–18.84), 4 – акриламид (–21.8), 5 – диметилфумарат (использовано значение E –17.79 для диэтилфумарата), 6 – акрилонитрил (–19.05), 7 – диметилмалеат (использовано значение E –19.49 для диэтилмалеата), 8 – метилметакрилат (–23.4).

Схема 2.



трами. Так, циклические активированные алкены, имеющие фиксированную *s-цис*-геометрию связей C=C и C=O (например, итаконовый ангидрид, α -метил- γ -бутиролактон), обнаруживают очень высокую реакционную способность, поскольку такое строение благоприятствует $P^+ \cdots O^{\delta-}$ взаимодействию в цвиттер-ионе. В случае ациклических активированных алкенов кетонная группа, по-видимому, лучше других стабилизирует цвиттер-ион за счет делокализации анионного заряда и наиболее эффективного участия в $P^+ \cdots O^{\delta-}$ взаимодействии (схема 2), что приводит к высокой скорости реакции с участием метилвинилкетона. Напротив, отсутствие аналогичного стабилизирующего эффекта для цианогруппы (схема 2) делает акрилонитрил малореакционноспособным в реакции с трифенилфосфином, несмотря на сильный электроакцепторный характер группы CN (табл. 2).

Таким образом, в ходе исследования были впервые определены кинетические и активационные параметры для реакции трифенилфосфина с метилвинилкетона в среде уксусной кислоты с использованием метода остановленной струи. Высокая скорость реакции по сравнению с другими активированными алкенами объяснена способностью кетонной группы наиболее эффективно участвовать в стабилизации цвиттер-ионного интермедиата посредством электростатического $P^+ \cdots O^{\delta-}$ взаимодействия. Полученные количественные данные о реакционной способности метилвинилкетона проливают дополнительный свет на особенности строения фосфониевых цвиттер-ионов и представляют интерес для развития химии фосфин-катализируемых превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилвинилкетон (Acros Organics, 95%) сушили над $MgSO_4$ и непосредственно перед исполь-

зованием дважды подвергали фракционной перегонке при пониженном давлении в присутствии гидрохинона. Трифенилфосфин (Acros Organics, 99%) использовали без дополнительной очистки. Уксусную кислоту (ХЧ ледяная, 99.8%) перегоняли при пониженном давлении.

Кинетику реакции изучали спектрофотометрически на приборе Varian Cary 50 Bio с термостатируемой кюветой (точность термостатирования $\pm 0.1^\circ C$), оснащенной приставкой Applied Photophysics RX2000 для исследования реакций методом остановленной струи. Эксперимент проводили в среде ледяной уксусной кислоты на длине волны 290 нм в условиях псевдопервого порядка по трифенилфосфину (0.2 мМ.) и большой избыточной концентрации метилвинилкетона, которая варьировалась в интервале от 10 до 70 мМ. Толщина пропускающего слоя 1 см. Кинетические измерения проводили при температурах от 20 до $50^\circ C$ с интервалом $5^\circ C$. Для каждой концентрации метилвинилкетона и температуры кинетические измерения дублировались не менее десяти раз. Константы скорости определяли по уменьшению оптической плотности полосы поглощения трифенилфосфина в реакционных смесях. Константы скорости псевдопервого порядка рассчитывали методом наименьших квадратов по тангенсу угла наклона анаморфозы кинетической кривой в координатах:

$$\ln(A_\tau - A_\infty) - \tau, \quad (3)$$

где A_τ – текущее значение оптической плотности, A_∞ – конечное значение оптической плотности после завершения реакции, τ – время. Анаморфозы кинетических кривых сохраняли линейный вид при степени завершенности реакции не менее 95%. Константу скорости второго порядка определяли из зависимости константы скорости псевдопервого порядка от концентрации метилвинилкетона. Константу скорости третьего порядка определяли делением константы скорости второго порядка на концентрацию $AcOH$, которая в собственном растворе принималась постоянной и равной 17.3 М. Активационные параметры рассчитывали из линейной зависимости (4) по известным формулам (5) и (6):

$$\ln\left(\frac{k_{III}}{T}\right) = \frac{a}{T} + b, \quad (4)$$

$$\Delta H^\ddagger = -aR, \quad (5)$$

$$\Delta S^\ddagger = R[b - \ln(k_B/h)], \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, k_B – константа Больцмана, h – постоянная Планка. Ошибка в определении константы скорости не превышает $\pm 1.5\%$, энтальпии активации ± 2 кДж/моль, энтропии активации ± 7 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Спектральные данные для продукта реакции трифенилфосфина с метилвинилкетонем (образует ассоциат с уксусной кислотой состава 1:2 по данным ЯМР ¹H) представлены ниже.

Ацетат (3-оксобутил)трифенилфосфония.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 1.99 с (9H, CH₃COO⁻ + 2CH₃COOH), 2.09 с (3H, CH₃CO), 3.13 д. т (2H, PCH₂, ²J_{PH} 14.3, ³J_{HH} 7.0 Гц), 3.71 д. т (2H, CH₂CO, ³J_{PH} 13.3, ³J_{HH} 7.0 Гц), 7.65–7.73 м (12H, ArH), 7.78–7.85 м (3H, ArH), 12.20–12.46 уш. м (2H, CH₃COOH, несимметричный многопозиционный обмен). Спектр ЯМР ¹³C {¹H} (100.6 МГц, CDCl₃), δ_C , м. д.: 16.4 д (PCH₂, ¹J_{PC} 55.5 Гц), 22.1 (CH₃COO⁻ + CH₃COOH), 29.4 (CH₃CO), 35.5 д (CH₂CO, ²J_{PC} 3.0 Гц), 118.2 д (unco-C_{Ar}, ¹J_{PC} 86.7 Гц), 130.5 д (m-C_{Ar}, ³J_{PC} 12.6 Гц), 133.6 д (o-C_{Ar}, ²J_{PC} 10.0 Гц), 135.2 (n-C_{Ar}), 175.7–175.8 м (COOH + COO⁻), 204.6–204.8 м (CH₃CO). Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃): δ_P 25.9 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 333.1408 [M]⁺ (вычислено для C₂₂H₂₂OP⁺: 333.1403).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Салин Алексей Валерьевич, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-2751-1666>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность доценту Штырлину В.Г. и м.н.с. Серову Н.Ю. за предоставленную возможность использовать оборудование для исследования кинетики методом остановленной струи.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казан-

ского (Приволжского) федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stewart I.C., Bergman R.G., Toste F.D. // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 8696. doi 10.1021/ja035232n
2. Baslé O., Porcel S., Ladeira S., Bouhadir G., Bourissou D. // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 4495. doi 10.1039/C2CC30399J
3. Zhong F., Dou X., Han X., Yao W., Zhu Q., Meng Y., Lu Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 943. doi 10.1002/ange.201208285
4. Wang D., Wei Y., Shi M. // Asian J. Org. Chem. 2013. Vol. 2. P. 480. doi 10.1002/ajoc.201300062
5. Meng X., Xie P., Huang Y., Chen R. // RSC Adv. 2012. Vol. 2. P. 8104. doi 10.1039/C2RA20823G
6. Shi Z., Tong Q., Leong W.W.Y., Zhong G. // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 9802. doi 10.1002/chem.201201318
7. Li S., Liu Y., Huang B., Zhou T., Tao H., Xiao Y., Liu L., Zhang J. // ACS Catal. 2017. Vol. 7. P. 2805. doi 10.1021/acscatal.7b00030
8. Tao M., Zhou W., Zhang J. // Adv. Synth. Catal. 2017. Vol. 359. P. 3347. doi 10.1002/adsc.201700666
9. Cai L., Zhang B., Wu G., Song H., He Z. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 1045. doi 10.1039/C0CC02817G
10. Wang G., Rexiti R., Sha F., Wu X.-Y. // Tetrahedron 2015. Vol. 71. P. 4255. doi 10.1016/j.tet.2015.04.076
11. Zhang X.-N., Chen G.-Q., Dong X., Wei Y., Shi M. // Adv. Synth. Catal. 2013. Vol. 355. P. 3351. doi 10.1002/adsc.201300828
12. Ma G.-N., Wang F.-J., Gao J., Shi M. // Chem. Commun. 2008. Vol. 2008. P. 4998. doi 10.1039/B811167G
13. Wang H., Zhou W., Tao M., Hu A., Zhang J. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. P. 1710. doi 10.1021/acs.orglett.7b00489
14. Chen P., Zhang J., Zhang J. // Adv. Synth. Catal. 2018. Vol. 360. P. 682. doi 10.1002/adsc.201701168
15. Salin A.V., Sobanov A.A., Bakhtiyarova Y.V., Khabibullin A.A., Galkin V.I., Cherkasov R.A. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2011. Vol. 186. P. 854. doi 10.1080/10426507.2010.500642
16. Salin A.V., Sobanov A.A., Bakhtiyarova Y.V., Khabibullin A.A., Galkin V.I., Cherkasov R.A. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2011. Vol. 186. P. 857. doi 10.1080/10426507.2010.500643
17. Salin A.V. // ChemistrySelect 2017. Vol. 2. P. 6984. doi 10.1002/slct.201701129

18. *Marcus Y.* Preferential solvation in mixed solvents / Eds P.E. Smith, E. Matteoli, J.P. O'Connell. Boca Raton: Taylor & Francis Group CRC Press, 2013. P. 65.
19. *Salin A.V., Khisamova D.R.* // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 318. P. 113911. doi 10.1016/j.molliq.2020.113911
20. *Exner O.* // *Nature* 1964. Vol. 201. P. 488. doi 10.1038/201488b0
21. *Salin A.V., Fatkhutdinov A.R., Il'in A.V., Galkin V.I.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol. 46. P. 206. doi 10.1002/kin.20842
22. *Dean J.A.E.* Lange's Handbook of Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1998. P. 9.2.
23. *Mayr H., Ofial A.R.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2008. Vol. 21. P. 584. doi 10.1002/poc.1325
24. *Mayer R.J., Allihn P.W.A., Hampel N., Mayer P., Sieber S.A., Ofia A.R.* // *Chem. Sci.* 2021. Vol. 12. P. 4850. doi 10.1039/d0sc06628a
25. Mayr's Database of Reactivity Parameters. <http://www.cup.lmu.de/oc/mayr/reaktionsdatenbank>
26. *Zhu X.-F., Henry C. E., Kwon O.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 6722. doi 10.1021/ja071990s
27. *Liang Y., Liu S., Xia Y., Li Y., Yu Z.-X.* // *Chem. Eur. J.* 2008. Vol. 14. P. 4361. doi 10.1002/chem.200701725
28. *Saijo R., Uno H., Mori S., Kawase M.* // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 8006. doi 10.1039/C6CC01627H
29. *Salin A.V., Fatkhutdinov A.R., Il'in A.V., Shamsutdinova F.G.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2016. Vol. 48. P. 161. doi 10.1002/kin.20981
30. *Salin A.V., Islamov D.R.* // *Org. Biomol. Chem.* 2019. Vol. 17. P. 7293. doi 10.1039/c9ob01401b

Kinetics and Mechanism of Reaction of Triphenylphosphine with Methyl Vinyl Ketone

A. V. Salin^{a,*}, A. A. Shabanov^a, and T. V. Karamaeva^a

^a *A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

**e-mail: salin555@mail.ru*

Received February 25, 2022; revised April 7, 2022; accepted April 10, 2022

Kinetics of reaction of triphenylphosphine with methyl vinyl ketone was studied using stop-flow technique. Experimental data indicate that the reactions of alkenes activated by different electron-withdrawing groups belong to the same reaction series and involve the identical mechanism with rate-determining proton transfer step. The effect of electron-withdrawing group was analyzed quantitatively using various relationships, and no correlation between electrophilicity and reactivity of the alkene was found.

Keywords: tertiary phosphine, organocatalysis, zwitterion, kinetics, reaction mechanism