

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-6-51-57

УДК 543.054

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА С ХЛОРИДОМ ЦИНКА В СРЕДЕ 2-БУТАНОЛА

TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDE INTERACTION WITH ZINC CHLORIDE IN 2-BUTANOL

Пучков Сергей Вениаминович,

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: psv.toos@kuzstu.ru

Sergey V. Puchkov, Candidate of Chemical Sciences,

Непомнящих Юлия Викторовна,

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: julia.n78@mail.ru

Yulia V. Nepomnyashchikh,

Candidate of Chemical Sciences

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo,
650000, Russian Federation

Аннотация:

Предварительную обработку проб трифенилфосфином (ТФФ) при анализе продуктов окисления органических соединений методом газо-жидкостной хроматографии проводят для количественного превращения соединений, содержащих гидропероксидную группу, в стабильные гидроксилсодержащие производные. При такой обработке трифенилфосфин реагирует с гидропероксидными продуктами, содержащимися в пробе, и превращается в трифенилфосфиноксид (ТФФО). Трифенилфосфиноксид, содержащийся в пробах, кристаллизуется в линии сброса и регулирующем вентиле, препятствует проведению анализа методом газо-жидкостной хроматографии на капиллярных колонках. Предложено удалять ТФФО из проб связыванием его с хлоридом цинка в нерастворимые в большинстве растворителей комплексы $ZnCl_2((C_6H_5)_3PO)_2$ по известной реакции. Обработку проб, содержащих ТФФО, проводили частично обезвоженным хлоридом цинка. Количественное определение ТФФ и ТФФО в пробах проводили методом газо-жидкостной хроматографии на насадочной колонке из нержавеющей стали размером 1000×3 мм с сорбентом 5% силикона OV-17 на хроматоне N-AW-супер, зернением 0.16-0.20 мм. Изучена кинетика взаимодействия ТФФО с хлоридом цинка в среде 2-бутанола при различных начальных мольных соотношениях ТФФО : $ZnCl_2$ 1.0 – 3.0. Показано, что практически полное удаление ТФФО из его раствора в 2-бутаноле происходит за 18-24 часа при начальном мольном отношении $ZnCl_2$: ТФФО = 3.0.

Ключевые слова: трифенилфосфиноксид, хлорид цинка, 2-бутанол, пробоподготовка, пероксидные соединения, газо-жидкостная хроматография.

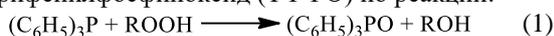
Abstract:

Preparation of samples with triphenylphosphine (TPP) when analyzing the products of oxidation of organic compounds by gas-liquid chromatography is carried out for quantitative conversion of compounds containing a hydroperoxide group into stable hydroxyl-containing derivatives. Triphenylphosphine reacts with hydroperoxide products contained in the sample and it is converted into triphenylphosphine oxide (TPPO). The triphenylphosphine oxide contained in the samples crystallizes in the discharge line and in the control valve and prevents the analysis by gas-liquid chromatography on capillary columns. It was proposed to remove TPPO from samples by making it react with zinc chloride to form complexes $ZnCl_2((C_6H_5)_3PO)_2$ insoluble in most solvents according to a known reaction. Samples containing TPPO were treated with partially dehydrated zinc chloride.

The quantitative determination of TPP and TPPO in the samples was carried out by gas-liquid chromatography on a packed stainless steel column 1000 × 3 mm in size with a 5% OV-17 silicone sorbent on an N-AW-super Chromatone, grain size 0.16-0.20 mm. The kinetics of TPPO interaction with zinc chloride in 2-butanol was studied at different initial TPPO: ZnCl₂ molar ratios of 1.0 - 3.0. It was shown that almost complete removal of TPPO from its solution in 2-butanol occurs in 18-24 hours at an initial molar ratio of ZnCl₂: TPPO = 3.0.

Key words: triphenylphosphine oxide, zinc chloride, 2-butanol, sample preparation, peroxide compounds, gas-liquid chromatography.

Известно, что трифенилфосфин (ТФФ) применяют в количественном анализе гидропероксидных продуктов окисления органических соединений методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [1-6]. Непосредственно перед ГЖХ-анализом пробы, содержащие гидропероксидные соединения, обрабатывают избытком ТФФ [1-6]; в результате этого гидропероксидные продукты превращаются в стабильные гидроксил- и карбонилсодержащие производные, а ТФФ превращается в трифенилфосфиноксид (ТФФО) по реакции:



Опыт ГЖХ-анализа гидропероксидных продуктов окисления спиртов [7], кетонов [8], сложных эфиров [9,10] и карбоновых кислот [11] с использованием насадочных хроматографических колонок показывает, что присутствие ТФФ и ТФФО в пробах приводит лишь к необходимости регулярного проведения процедуры стабилизации хроматографической колонки при температурах выше рабочей температуры колонки для удаления из нее абсорбированных ТФФ и ТФФО. В ГЖХ-анализе образцов, содержащих ТФФ и ТФФО с использованием капиллярных хроматографических колонок, кроме необходимости регулярной стабилизации колонки возникает еще ряд проблем. В капиллярной хроматографии при введении пробы в испаритель хроматографа большая ее часть (в зависимости от величины деления потока) с газом-носителем отправляется на сброс. ТФФ и ТФФО, содержащиеся в пробе, сублимируются в газовой линии сброса и регулирующем вентиле линии сброса, что приводит к частичной или полной забивке линии сброса и регулирующего вентиля и сказывается на соотношении деления потока газаносителя, его скорости прохождения через хроматографическую колонку, времени удерживания анализируемых соединений в капиллярной колонке и качестве их хроматографического разделения. Вместе с тем направление большей части или всего потока газаносителя в капиллярную хроматографическую колонку в результате забивки линии сброса ТФФ и ТФФО может привести к быстрому выходу из строя хроматографической колонки. При ГЖХ-анализе проб, содержащих относительно небольшие количества гидропероксидных продуктов (до 10⁻² М), который, например,

проводился в работе [5] при изучении продуктов окисления 2-бутанола, применение даже двукратного мольного избытка ТФФ не приводит к быстрой забивке линии сброса, и изменению соотношения деления потока газа-носителя. Регулярная ее очистка позволяет проводить анализ нескольких проб подряд. При значительных концентрациях гидропероксидных продуктов в пробах, например, при достижении больших степеней превращения или проведении процессов окисления в условиях метода Говарда-Ингольда [7-11], в присутствии больших количеств *трет*-бутилгидропероксида (до 0.5 М) требуется большое количество ТФФ для обработки пробы, а, следовательно, образуется больше ТФФО. При капиллярном ГЖХ-анализе проб с высоким содержанием ТФФО, как показывает практика, забивка линии сброса сублимирующимся ТФФО происходит почти сразу после ввода пробы, и ГЖХ-анализ не представляется возможным.

Целью работы является разработка методики удаления ТФФО при подготовке проб перед ГЖХ-анализом пероксидных продуктов окисления вторичных спиртов при предварительной обработке проб ТФФ.

Экспериментальная часть

ТФФ, квалификации ч., очищали трехкратной перекристаллизацией из 2-пропанола [12]. Полученный продукт имел т. пл. 81°C; известное значение т. пл. 80.5°C [13]. Содержание ТФФО в используемом препарате по данным ГЖХ не превышало 0.10±0.01%.

2-Бутанол квалификации ч. очищали по методике [14] последовательной обработкой спирта раствором бисульфита натрия кипячением с 10%-ным раствором гидроксида натрия, промытой водой и соляной кислотой. Промытый спирт сушили над известью, а затем кипятили 3 раза со свежими порциями извести, после чего подвергали фракционной перегонке. Т. кип. 98°C, литературные данные: Т. кип. 98.5°C [13]. Чистота использованного препарата составляла не менее 99.9 ± 0.1%, по данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ) продукты окисления в очищенном 2-бутаноле отсутствовали.

1,2-Бутандиол синтезировали, барботируя 1-бутен через разбавленный раствор перманганата калия [15]. 1-Бутен получали парофазным пиролизом бутилацетата при 400-500°C [16].

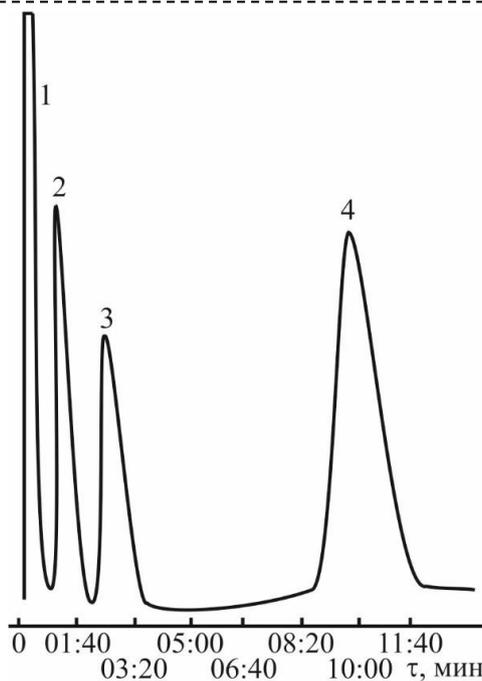


Рис. 1. Хроматограмма определения ТФФ и ТФФО.
 Fig. 1. Chromatogram for determination of TPP and TPPO.

1 – растворитель (2-бутанол), 2 – дибутилфталат (внутренний стандарт) (01:03), 3 – ТФФ (02:25), 4 – ТФФО (09:19).

Таблица. Остаточное содержание ТФФО в пробах после обработки хлоридом цинка, % мольн.

Table. Residual TPPO content in samples after reaction with zinc chloride, % mol.

Время обработки, ч	Начальное мольное соотношение ZnCl ₂ :ТФФО				
	1	1.2	1.5	2.0	3.0
18	9.5	5.0	4.6	3.0	0.7
22	5.8	4.5	3.8	2.5	0.6
24	4.5	4.5	3.6	2.3	0.5

трет-Бутилгидропероксид (ТБГП) синтезировали и очищали согласно методике [17]. Полученный препарат по данным иодометрического определения содержал не менее 99.3 + 0.2% гидропероксида.

Хлорид цинка (ZnCl₂) квалификации ч.д.а. использовали после частичного обезвоживания нагреванием на песчаной бане [18].

Дибутилфталат квалификации ч. использовали без дополнительной очистки.

Определение методом ГЖХ проводили на хроматографе «Цвет-800» с плазменно-ионизационным детектором. Для определения ТФФ и ТФФО использовали насадочную колонку из нержавеющей стали размером 1000 × 3 мм с сорбентом 5% силикона OV-17 на хроматоне N-AW-супер, зернением 0.16-0.20 мм, газ-носитель – аргон высокой чистоты, расход 40 мл/мин; температура колонки 250°C, испарителя 300°C, внутренний стандарт дибутилфталат.

Суммарное содержание пероксидных соединений определяли колориметрическим

методом, основанным на обработке пробы реагентом, содержащим ионы Fe²⁺ и N,N-диметил-л-фенилендиамин [19].

Результаты и их обсуждение

Известно, что ТФФО образует комплексы с солями цинка, магния, марганца, меди и других металлов [20-28], а также органическими и неорганическими кислотами [29, 30].

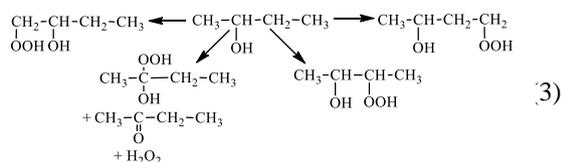
Применимость реакции комплексообразования для удаления ТФФО из неполярных и полярных растворителей показана в работах [20-23]. По данным работы [20], наиболее эффективно проводить удаление ТФФО из полярных растворителей обработкой реакционной смеси хлоридом цинка, при этом образуется нерастворимый во многих органических растворителях комплекс ZnCl₂((C₆H₅)₃PO)₂:



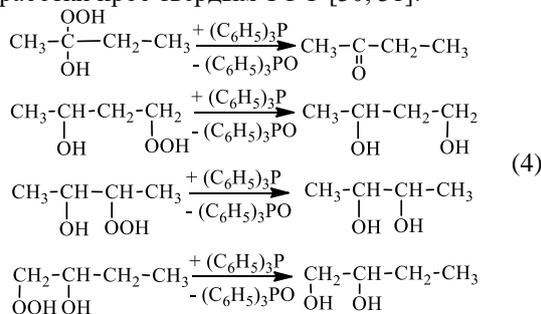
Этот комплекс может быть удален

фильтрацией [20]. На степень извлечения ТФФО хлоридом цинка из смеси оказывает влияние природа растворителя [20].

Разрабатываемую методику в первую очередь планировалось применять для подготовки проб при ГЖХ изучении состава пероксидных продуктов, образующихся в процессе жидкофазного окисления 2-бутанола в присутствии ТБГП, таких как 1-, 2-, 3-, и 4-гидроперокси-2-бутанола:



определяемых в виде бутанона и 1,2-, 1,3- и 2,3-, 2,3-(мезо форма)-бутандиолов после обработки проб твердым ТФФ [30, 31]:



Поэтому была изучена кинетика связывания ТФФО хлоридом цинка в комплекс $\text{ZnCl}_2((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO})_2$ в растворе 2-бутанола. Опыты

проводили при различных начальных мольных соотношениях ZnCl_2 :ТФФО (таблица). Исходный раствор ТФФО в 2-бутаноле получали обработкой 0.5 М раствора ТБГП в 2-бутаноле твердым ТФФ [31, 32].

Затем к полученной смеси, содержащей 0.5 М ТФФО, добавляли раствор хлорида цинка в 2-бутаноле в начальных мольных соотношениях ZnCl_2 :ТФФО = 1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 3.0. Во всех случаях наблюдалось быстрое образование осадка. После отделения осадка остаточное содержание ТФФО в полученных растворах определяли методом ГЖХ, хроматограмма приведена на рис. 1.

Как видно из таблицы, при начальном мольном отношении ZnCl_2 : ТФФО = 3.0 за 18-24 часа происходит практически полное удаление ТФФО из раствора.

Обработка проб: Предварительно в исследуемом образце определяли суммарное содержание пероксидных соединений колориметрическим методом. В 5 мл пробы исследуемого образца вносили внутренние стандарты 1,4-бутандиол и дифенил, обрабатывали твердым ТФФ в течение 20 мин в 10% мольном избытке к суммарному содержанию гидропероксидных продуктов. Полноту восстановления контролировали, определяя содержание пероксидных соединений в пробе колориметрическим методом. Затем пробу обрабатывали хлоридом цинка, взятом в трехкратном мольном избытке к ТФФ, в течение 24 часов, образовавшийся осадок отделяли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shul'pin, G. B. Oxidative functionalization of C–H compounds induced by the extremely efficient osmium catalysts (a review). / G. B. Shul'pin, M. M. Vinogradov, L. S. Shul'pina // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – V. 8. – № 17. – P. 4287-4313. (doi: 10.1039/C8CY00659H). [и др.].
2. Перкель, А. Л. Каналы образования бифункциональных карбоновых кислот C_6 в процессе окисления циклогексана / А. Л. Перкель, С. Г. Воронина // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59. – № 7. – С. 758-767. (doi: 10.1134/S00282421190701280).
3. Shilov, A. E. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes / A. E. Shilov, G. B. Shul'pin. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. – 548 p. (ISBN 978-0-306-46945-9).
4. Пучков, С. В. Реакционная способность СН-связей 2-бутанола в процессе жидкофазного окисления / С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих // *Журн. физ. химии*. 2017. – Т. 91. – № 12. – С. 2050-2056. (doi: 10.7868/S004445371712024X).
5. Перкель, А. Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при газохроматографическом определении гидроксил- и карбоксилсодержащих и сложноэфирных продуктов окисления органических веществ / А. Л. Перкель, Б. Г. Фрейдин, С. Г. Воронина // *Журн. аналит. химии*. – 1993. – Т. 48. – № 10. – С. 1697-1705.
6. Dulog, L. Bestimmung organischer Peroxide III. Bestimmung von Hydroperoxid neben Dialkylperoxid in Anwesenheit von Verbindungen, die leicht mit Jod reagieren / L. Dulog, K.H. Burg // *Anal. Chem.* – 1964. – Bd. 203. – S. 184-193.

7. Пучков, С. В. Реакционная способность СН-связей циклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С. В. Пучков, Е. И. Бунеева, А. Л. Перкель // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – № 6. – С. 813-820.
8. Реакционная способность СН-связей циклогексанона и 1-трет-бутилпероксициклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С. В. Пучков [и др.] // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 2. – С. 148-157. (doi: 10.7868/S0453881113020123)
9. Пучков, С. В. Реакционная способность СН-связей циклогексилоксильного фрагмента циклогексилацетата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С. В. Пучков, А. Л. Перкель, Е. И. Бунеева // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 828-835.
10. Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / Ю. В. Непомнящих [и др.] // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 2. – С. 163-169.
11. Реакции, снижающие селективность процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом / А. Л. Перкель [и др.] // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С.113-117.
12. Перкель, А. Л. Применение трифенилфосфина для газохроматографического определения пероксидных соединений в продуктах окисления органических веществ / А. Л. Перкель, Л. В. Крутская, Б. Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49. – № 7. – С. 768-772.
13. Свойства органических соединений: Справочник / под ред. А. А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
14. Органические растворители / А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
15. Wiberg, K. B. The Mechanisms of Permanganate Oxidation. IV. Hydroxylation of Olefins and Related Reactions / K. B. Wiberg, K. A. Saegbarth // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – № 11. – P. 2822-2824. (doi: 10.1021/ja01568a042).
16. Органикум I. Практикум по органической химии / под ред. Т.И. Почкаевой. – М.: Мир, 1979. – 442 с.
17. Карножицкий В. Органические перекиси. – М: Изд-во иностр. лит., 1961. – 323 с.
18. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому анализу. – М.:Химия, 1953 – 333 с.
19. Перкель, А. Л. Микрометод определения индивидуальных пероксидных соединений / А. Л. Перкель, С. Г. Воронина, Р. Л. Перкель // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46. – № 11. – С. 2283-2286.
20. Живописцев, В. П. Аналитическая химия цинка / В. П. Живописцев, Е. Л. Селезнева. – М.: Наука, 1975. – 200 с.
21. Batesky, D. C. Removal of Triphenylphosphine Oxide by Precipitation with Zinc Chloride in Polar Solvents / D. C. Batesky, M. J. Goldfogel, D. J. Weix // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82. – № 19. – P. 9931-9936. (doi: 10.1021/acs.joc.7b00459).
22. A new potential nonlinear optical hybrid semi-organic crystal of $ZnMnCl_4(TPPO)_4$ with attractive physical properties / X. Liu [et al.]. // CrystEngComm. – 2016. – V. 18. – № 10. – P. 1818-1824. (doi: 10.1039/C5CE02002F).
23. Lukin, K. Development of a Scalable Synthesis of Oxadiazole Based $S1P_1$ Receptor Agonists / K. Lukin, V. Kishore, T. Gordon // Org. Process Res. Dev. – 2013. – V. 17. – № 4. – P. 666-671. (doi: 0.1021/op300345v).
24. A convenient and mild chromatography-free method for the purification of the products of Wittig and Appel reactions / P. A. Byrne [et al.]. // Org. Biomol. Chem. – 2012. – V. 10 – № 17. – P. 3531-3537. (doi: 10.1039/C2OB07074J).
25. Growth and properties of dichloro bis(triphenylphosphine oxide) zinc(II), a novel nonlinear optical crystal / L. Li [et al.]. // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – № 6. – P. 1202-1205. (doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.12.058).
26. Crystal Structures of Dichlorobis(triphenylphosphine oxide)zinc(II) and Dibromobis(triphenylphosphine oxide)zinc(II) and an EPR Study of Manganese(II) in Dibromobis(triphenylphosphine oxide) zinc(II) / C. A. Kosky [et al.]. // Inorg. Chem. – 1982. – V. 21. – № 3. – P. 3173-3179. (doi: 10.1021/ic00138a051).
27. Jorge, R. A. Thermochemistry of dichlorobis(triphenylphosphine oxide)-zinc(II), -cadmium(II), and -mercury(II) / R. A. Jorge, C. Airoidi, A. P. Chagas // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1978. – № 9. – P. 1102-1104. (doi: 10.1039/DT9780001102).
28. Frazer, M. J. Triphenylphosphine oxide complexes of non-transition metal halides / M. J. Frazer, W. Gerrard, R. Twaits // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1963. – V. 25. – P. 637-640. (doi: 10.1016/0022-1902(63)80152-9).
29. Pickard, R. H. XXXI – Contributions to the chemistry of oxygen compounds. I. The compounds of tertiary phosphine oxides with acids and salts / R. H. Pickard, J. Kenyon // J. Chem. Soc., Trans. – 1906. – V. 89. – P. 262-273. (doi: 10.1039/CT9068900262).
30. Molecular cocrystals of carboxylic acids Part 24: cocrystals involving triphenylphosphine oxide: structures of the unique adduct hydrates of triphenylphosphine oxide with adamantane carboxylic acid and

terephthalic acid, and the anhydrous adduct with *o*-phthalic acid / G. Smith [et al.]. // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1997. – V. 212. – № 2. – P. 130-134. (doi: 10.1524/zkri.1997.212.2.130).

31. Shul'pin, G. B. Kinetics and mechanism of alkane hydroperoxidation with tert-butyl hydroperoxide catalysed by a vanadate anion / G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1. – № 13. – P. 2303-2306. (doi: 10.1039/b302228e).

32. Oxidation of Saturated Hydrocarbons to Alkyl Hydroperoxides by a “H₂O₂/Titanosilicalite-1/NaOH/MeCN” / G. B. Shul'pin [et al.]. // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 123. – № 1-2. – P. 135-141. (doi: 10.1007/s10562-008-9406-8).

REFERENCES

1. Shul'pin G. B., Vinogradov M. M., Shul'pina L. S. Oxidative functionalization of C–H compounds induced by the extremely efficient osmium catalysts (a review). *Catalysis Science & Technology*. 2018. V. 8. № 17. P. 4287-4313. doi: 10.1039/C8CY00659H

2. Perkel' A. L., Voronina S. G. Routes of Formation of Bifunctional C₆ Carboxylic Acids in the Cyclohexane Oxidation Process. *Petroleum Chemistry*. 2019. V. 59. № 6. P. 587-595. doi: 10.1134/S0965544119060136

3. Shilov A. E., Shul'pin G. B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. 548 p.

4. Puchkov S. V., Nepomnyashchikh Y. V. Reactivity of the CH-bonds of 2-butanol in liquid-phase oxidation. *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. T. 91. № 12. C. 2337-2343. doi: 10.1134/S003602441712024X

5. Perkel' A. L., Frejdin B. G., Voronina S. G. Ustranenie iskazhajushhego vlijaniya peroksidnyh soedinenij pri gazohromatograficheskom opredelenii gidroksil- i karboksilsoderzhashhih i slozhnojefernyh produktov okislenija organicheskikh veshhestv [Elimination of distorting effect of peroxide compounds in gas-chromatographic determination of hydroxyl and carboxyl containing and ester products of organic substances oxidation]. *Zhurn. analit. himii [Journal of Analytical Chemistry]*. 1993. Vol. 48. No 10. P. 1697-1705.

6. Dulog L. Burg K. H. Bestimmung organischer Peroxide III. Bestimmung von t-Butylperoxid neben Dialkylperoxid in Anwesenheit von Verbindungen, die leicht mit Jod reagieren. *Anal. Chem.* 1964. Bd. 203. S. 184-193.

7. Puchkov S. V., Buneeva E. I., Perkel' A. L. Reactivity of cyclohexanol CH-bonds toward the tert-butylperoxy radical. *Kinetics and Catalysis*. 2002. Vol. 43. No 6. P. 756-763. doi: 10.1023/A:1021674217742

8. Puchkov S. V., Nepomnyashchikh Yu. V., Kozlova E. S., Perkel A. L. Reactivity of C-H bonds in cyclohexanone and 1-tert-butylperoxycyclohexanol toward the tert-butylperoxyl radical. *Kinetics and Catalysis*. 2013. Vol. 54. No 2. P. 139-148. doi: 10.1134/S0023158413020122

9. Puchkov S. V., Perkel' A. L., Buneeva E. I. The reactivity of CH-bonds in the cyclohexyloxy moiety of cyclohexyl acetate toward the tert-butylperoxy radical. *Kinetics and Catalysis*. 2001. Vol. 42. No 6. P. 751-758. doi: 10.1023/A:1013214729002

10. Nepomnyashchikh Yu. V., Puchkov S. V., Perkel A. L., Arnatskaya O. I. Reactivity of the C-H bonds of methyl hexanoate toward the tert-butylperoxy radical. *Kinetics and Catalysis*. 2012. Vol. 53. No 2. P. 155-161. doi: 10.1134/S0023158412020085

11. Perkel' A. L., Borkina G. G., Voronina S. G., Kotelnikova T. S., Nepomnyashchikh Ju. V., Puchkov S. V., Revkov O. A. Reakcii snizhajushhie selektivnost' processov zhidkofaznogo okislenija organicheskikh soedinenij molekularnym kislorodom [Reactions that reduce the selectivity of liquid-phase oxidation of organic compounds with molecular oxygen]. *Polzunovskij vestnik [Polzunovsky bulletin]*. 2008. No 3. P. 113-117.

12. Perkel' A. L., Krutskaja L. V., Frejdin B. G. Primenenie trifenilfosfina dlja gazohromatograficheskogo opredelenija peroksidnyh soedinenij v produktah okislenija organicheskikh veshhestv [Use of triphenylphosphine for gas chromatographic determination of peroxide compounds in organic oxidation products]. *Zhurn. analit. himii. [Journal of Analytical Chemistry]*. 1994. Vol. 49. No 7. P. 768-772.

13. Svoystva organicheskikh soedinenij: Spravochnik [Organic Compound Properties: Reference] / pod red. A. A. Potehina. L.: Himija, 1984. 520 p.

14. Riddick J. A., Toops jr. E. E. Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification. Interscience Publishers, New York, 1955. 552 p.

15. Wiberg, K. B. Saegerbarth K. A. The Mechanisms of Permanganate Oxidation. IV. Hydroxylation of

Olefins and Related Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. No 11. P. 2822-2824. (doi: 10.1021/ja01568a042).

16. *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum* / Heinz Becker, Technische Universität Dresden, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1963. 596 p.

17. *Les Peroxydes Organiques*, von V. Karnojitzki. Verlag Hermann Paris 1958. 1. Aufl., 142 S., geb. Ffrs. 1.200.

18. Kljuchnikov N. G. *Rukovodstvo po neorganicheskomu analizu [Inorganic Analysis Manual]*. M.: Himija, 1953. 333 p.

19. Perkel' A. L. Voronina S. G., Perkel' R. L. Mikrometod opredelenija individu-al'nyh peroksidnyh soedinenij [Micrometry of individual peroxide compounds.]. *Zhurn. analit. Himii [Journal of Analytical Chemistry]*. 1991. Vol. 46. No 11. P. 2283-2286.

20. Zhivopishev V. P., Selezneva E. L. *Analiticheskaja himija cinka [Analytical zinc chemistry.]*. M.: Nauka, 1975. 200 p.

21. Batesky D. C., Goldfogel M. J., Weix D. J. Removal of Triphenylphosphine Oxide by Precipitation with Zinc Chloride in Polar Solvents. *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82. No 19. P. 9931-9936. (doi: 10.1021/acs.joc.7b00459).

22. Liu X., Wang G., Dang Y., Zhang S., Tian H., Ren Y., Tao X. A new potential nonlinear optical hybrid semi-organic crystal of $ZnMnCl_4(TPPO)_4$ with attractive physical properties. *CrystEngComm*. 2016. Vol. 18. No 10. P. 1818-1824. (doi: 10.1039/C5CE02002F).

23. Lukin K., Kishore V., Gordon T. Development of a Scalable Synthesis of Oxadiazole Based $S1P_1$ Receptor Agonists. *Org. Process Res. Dev.* 2013. Vol. 17. No 4. P. 666-671. (doi: 0.1021/op300345v).

24. Byrne P. A., Rajendran K. V., Muldoon J., Gilheany D. G. A convenient and mild chromatography-free method for the purification of the products of Wittig and Appel reactions. *Org. Biomol. Chem.* 2012. Vol. 10. No 17. P. 3531-3537. (doi: 10.1039/C2OB07074J).

25. Li L., Wang Z.-P., Tian G.-R., Song X.-Y., Sun S.-X. Growth and properties of dichloro bis(triphenylphosphine oxide) zinc(II), a novel nonlinear optical crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2008. Vol. 310. No 6. P. 1202-1205. (doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.12.058).

26. Kosky C. A., Gayda J.-P., Gibson J. F., Jones S. F. Crystal Structures of Dichlorobis(triphenylphosphine oxide)zinc(II) and Dibromobis(triphenylphosphine oxide)zinc(II) and an EPR Study of Manganese(II) in Dibromobis(triphenylphosphine oxide) zinc(II). *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21. No 3. P. 3173-3179. (doi: 10.1021/ic00138a051).

27. Jorge R. A., Airoidi C., Chagas A. P. Thermochemistry of dichlorobis(triphenylphosphine oxide)-zinc(II), -cadmium(II), and -mercury(II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978. No 9. P. 1102-1104. (doi: 10.1039/DT9780001102).

28. Frazer M. J., Gerrard W., Twaits R. Triphenylphosphine oxide complexes of non-transition metal halides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963. Vol. 25. P. 637-640. (doi: 10.1016/0022-1902(63)80152-9).

29. Pickard R. H., Kenyon J. XXXI – Contributions to the chemistry of oxygen compounds. I. The compounds of tertiary phosphine oxides with acids and salts. *J. Chem. Soc., Trans.* 1906. Vol. 89. P. 262-273. (doi: 10.1039/CT9068900262).

30. Smith G., Lynch D. E., Byriel K. A. and Kennard C. H. L. Molecular cocrystals of carboxylic acids Part 24: cocrystals involving triphenylphosphine oxide: structures of the unique adduct hydrates of triphenylphosphine oxide with adamantane carboxylic acid and terephthalic acid, and the anhydrous adduct with *o*-phthalic acid. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1997. Vol. 212. No 2. P. 130-134. (doi: 10.1524/zkri.1997.212.2.130).

31. Shul'pin G. B., Kozlov Y. N. Kinetics and mechanism of alkane hydroperoxidation with tert-butyl hydroperoxide catalysed by a vanadate anion. *Org. Biomol. Chem.* 2003. Vol. 1. No 13. P. 2303-2306. (doi: 10.1039/b302228e).

Shul'pin G. B., Kirillova M. V., Sooknoi T., Pombeiro A. J. L. Oxidation of Saturated Hydrocarbons to Alkyl Hydroperoxides by a "H₂O₂/Titanosilicalite-1/NaOH/MeCN". *Catal. Lett.* 2008. Vol. 123. No 1-2. P. 135-141. (doi: 10.1007/s10562-008-9406-8).

Поступило в редакцию 10.12.2020

Received 10 December 2020