

Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть I. ПРЕДШЕСТВЕННИКИ, ИНТЕРМЕДИАТЫ И ПРОДУКТЫ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ КАСКАДНЫХ РЕАКЦИЙ И СТАДИЙ ЦЕПНОЙ ИНИЦИАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРА(III) С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.

© Курдюков Александр Иванович,^{1*} Офицеров Евгений Николаевич,^{2*}
Урядов Владимир Георгиевич³ и Миронов Владимир Федорович^{4*}

¹ Центр новых информационных технологий; ³ Кафедра органической химии. Казанский государственный технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань 420015. Республика Татарстан. Россия.

¹ Тел.: (843) 231-42-30. E-mail: butlerov@mail.ru ³ Тел.: (843) 572-12-53. E-mail: vguryadov@mail.ru

² Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва 125047. Россия. Тел.: (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

⁴ Лаборатория фосфорилированных аналогов природных соединений. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. Ул. Арбузова, 8. г. Казань 420088. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 272-73-84. Факс: (843) 273-22-53. E-mail: mironov@iopc.knc.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: органические производные P(III), триэтилфосфит, триметилфосфит, метилдиметилфосфинит, карбонильные соединения, формальдегид, бензальдегид, пентафторбензальдегид, пропаналь, ацетон, гексафторацетон, трифторацетальдегид, механизмы реакций, 1,3,2-диоксафосфоланы, 1,4,2-диоксафосфоланы, оксафосфираны, фосфораны, цвиттер-ионы, квантово-химические исследования, программа Природа.

Резюме

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базе 3z (реализация программой Природа версии 4.11) и гибридным *ab initio* методом B3LYP с базисом 6-311++g(df,p) исследованы некаталитические реакции производных P(III) с карбонилсодержащими соединениями в газофазном приближении.

Вводится определение стадии «цепной инициации» и стадии «безбарьерной цепной инициации» (концертный механизм). Постулируется, что стадия «цепной инициации», в которой реализуется концертный тримолекулярный механизм, может иметь место при отсутствии конкурентных бимолекулярных процессов и наличии потенциальной возможности ее осуществления. Рассматривается проблема динамики формирования переходного состояния в стадиях «цепной инициации». Утверждается, что каждая последующая пара центров инициации отражает динамику формирования переходного состояния.

Показано, что в реакционных системах типа «производное P(III) – карбонильное соединение» реализуется одностадийное несинхронное (хелетропное) [1+2]-циклоприсоединение, соответствующее переходному состоянию с фактически полноценной связью P–C и почти прямым валентным углом P–C–O. Последующее замыкание цикла с формированием связи P–O приводит к оксафосфирановым производным. Цвиттер-ионы с остовом типа $\equiv P^{(+)}-O-C^{(-)}=$ и $\equiv P^{(+)}-C-O^{(-)}$ не существуют в виде индивидуальных интермедиатов и не могут рассматриваться в реакционных схемах, которые объясняют механизм химических реакций с участием производных P(III), кроме случаев их дополнительной существенной стабилизации путем делокализации отрицательного заряда на акцепторные кратные связи. Оксафосфираны, в случае акцепторных заместителей у исходных альдегидов и кетонов, существуют в виде равновесных форм с ними. Для альдегидов с нефункционализированными алифатическими и арильными заместителями, а также для большинства кетонов, термодинамическое равновесие значительно сдвинуто в сторону исходных соединений.

Обнаружено, что для оксафосфиранов, образующихся из гексафторацетона и триалкилфосфитов, раскрытие трехчленного цикла по связи P–C становится возможным в присутствии дополнительной молекулы гексафторацетона. В этом случае наблюдается образование крайне нестабильного (слабого) комплекса между цвиттер-ионом типа $\equiv P^{+}-O-C^{-}=$ и молекулой гексафторацетона, который чрезвычайно легко трансформируется в соответствующие 1,3,2-диоксафосфоланы. Для реакционных систем «алифатический альдегид – триалкилфосфит» имеет место взаимодействие, соответствующее тримолекулярной стадии «цепной инициации» (концертный механизм), идущей с образованием 1,4,2-диоксафосфоланов.

Впервые показано, что димерные комплексы акцепторных альдегидов, в которых имеется одна водородная связь, безбарьерно реагируют с производными фосфора(III), имеющими как минимум одну метоксильную группу, формируя новую связь P–C и образуя соответствующие квазифосфониевые соединения. Последние находятся в термодинамическом равновесии с оксафосфирановой формой и способны вступать в реакцию с дополнительной молекулой альдегида, приводя к соответствующим 1,4,2-диоксафосфоланам. Тримерные формы акцепторных альдегидов, содержащие одну водородную связь между каждой молекулой альдегида, безбарьерно реагируют с производными фосфора(III), имеющими как минимум одну метоксильную группу, с формированием новой связи P–C. Возникающие при этом соответствующие квазифосфониевые соединения, способны далее вступать в формальную S_N2-реакцию, приводящую к соответствующим линейным фосфонатам. Тримерные формы алифатических альдегидов с одной водородной связью между каждой молекулой альдегида, вступают в реакцию с производными фосфора(III), имеющими как минимум одну метоксильную группу, по псевдобимолекулярной стадии «цепной инициации» (концертный механизм), приводящей к соответствующим линейным фосфонатам.

Обнаружено, что в системе «бензальдегид – триметилфосфит» образование единственного продукта реакции – диметил- α -метоксибензилфосфоната, происходит в две стадии. При этом первой стадией является формирование по тримолекулярной стадии «цепной инициации» анионно-катионного комплекса, который является нестабильным интермедиатом, и в результате последующей мало энергоемкой перестройки лигандной структуры вступает во второй стадии во внутримолекулярный процесс переноса метильной группы на атом кислорода, формально напоминающий стадию дезалкилирования в реакции Арбузова-Михаэлиса.

Предложено тримолекулярные, псевдобимолекулярные и, в более общем случае, полималекулярные реакции, продуцирующие, наряду с продуктом реакции, молекулу или молекулы исходных реагентов и проходящие в одну или несколько взаимообусловленных стадий, одна из которых относится к стадии цепной инициации, классифицировать как реакции каталитической автоинициации.

Утверждается, что многие, на первый взгляд, однозначные по механизму реакции с участием трехвалентного фосфора и карбонильных соединений, не являются «простыми», они включают в себя последовательность элементарных актов разной природы, без полного учета которых невозможна правильная интерпретация механизмов суммарных реакций.