

Тематическое направление: Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 3.

О природе каталитического влияния промежуточных квазифосфониевых соединений на первую стадию реакции Михаэлиса-Арбузова.

© Курдюков Александр Иванович,^{1*+} Офицеров Евгений Николаевич,^{2*}
и Миронов Владимир Федорович³

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

Тел.: (843) 231-42-30. E-mail: butlerov@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) 978-61-32. E-mail: ofitser@mail.ru

³ 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: метилдиметилфосфинит, триметилфосфит, триизопропилфосфит, хлористый метил, йодистый метил, хлористый изопропил, йодистый изопропил, квазифосфониевое соединение, ассоциаты, реакция Михаэлиса-Арбузова, механизм, элементарные акты, квантово-химические исследования.

Аннотация

С использованием квантово-химических расчетов методом РВЕ/3z (реализация программы *Природа 4.11*) показана определяющая роль промежуточных квазифосфониевых структур в реализации первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова, что согласуется с наличием индукционного периода в реакции.

Выявлены структурные факторы и энергетика трансформаций тройных комплексов ориентационного типа: “алкоксильное производное Р(III) – алкилгалогенид – структурно аутентичное квазифосфониевое соединение” в первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова и проведено сопоставление этих данных с данными бимолекулярного газофазного приближения реакционных систем “алкоксильное производное Р(III) – алкилгалогенид”. Детально рассмотрена специфика реакционных систем в их геометрическом и энергетическом контексте.

Показано, что реакционные системы “алкоксильное производное Р(III) – алкилгалогенид – структурно аутентичное квазифосфониевое соединение” не являются предреакционными комплексами и относятся к ассоциатам, являющимися одними из оптимально структурно подготовленных к химической трансформации в первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова. Продуктом такой прямой трансформации также являются ассоциаты, в которых две квазифосфониевые структуры ассоциированы друг с другом посредством обобществления двух галоген-анионов.

Констатируется, что по обнаруженным признакам первую стадию реакции Михаэлиса-Арбузова следует относить к автокаталитической реакции.

Дано объяснение экспериментального факта превалирования распада Р(III)-изопропоксильного фрагмента на пропен и фосфорильное производное над первой стадией реакции Михаэлиса-Арбузова.

Установлено, что вариант чисто бимолекулярной первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова для системы “алкоксильное производное Р(III) – алкилгалогенид”, рассматриваемый в литературе как реально реализующееся направление реакции, не подтверждается расчетами.