

Тематическое направление: Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 4.

Специфика сольватационного эффекта йодистого метила и ацетонитрила в первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова для реакционной системы “йодистый метил – триметилфосфит”.

© Курдюков Александр Иванович,^{1*+} Офицеров Евгений Николаевич,^{2*}
и Миронов Владимир Федорович^{3*}

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) 978-32-61. 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: триметилфосфит, йодистый метил, ацетонитрил, первая стадия реакции Михаэлиса-Арбузова, механизм, моделирование сольватации, супермолекулярный подход, квантово-химические исследования.

Аннотация

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базисе 3z (аналогичному базисному набору cc-pVTZ) в супермолекулярном приближении исследованы эффекты сольватации с участием молекул йодистого метила и ацетонитрила на первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова для модельной реакционной системы “йодистый метил – триметилфосфит”. Продуктом прямого направления реакции во всех изученных случаях является соответствующее квазифосфониевое соединение.

Показано, что промоторный эффект от заполнения первого сольватного слоя молекулами йодистого метила или ацетонитрила в первом случае является следствием неспецифического, а во втором случае – специфического сольватационного взаимодействия.

Полностью сольватированные реакционные системы “йодистый метил – триметилфосфит” с участием 9-ти молекул йодистого метила и 11 молекул ацетонитрила в сольватном окружении в сравнении с газофазным некаталитическим приближением дают снижение энергии активации на 7.35 и 4.03 ккал/моль, соответственно, что является кинетически значимым.

Сопоставление с нашими более ранними результатами исследований показывает, что автокаталитический эффект от воздействия квазифосфониевого соединения на реакционную систему “йодистый метил – триметилфосфит” по сравнению с сольватационным эффектом йодистого метила и ацетонитрила является, соответственно, на 2.18 и 5.50 ккал/моль более предпочтительным по энергиям активации прямого направления реакции. Однако отсутствие квазифосфониевого производного в стартовой смеси приводит к изначальному протеканию первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова по сольватационному направлению при отсутствии примесных кислот Льюиса.