

Тематическое направление: Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 2.

## Некаталитические бимолекулярные акты первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова (газофазное приближение).

© Курдюков Александр Иванович,<sup>1\*+</sup> Офицеров Евгений Николаевич,<sup>2\*</sup>  
и Миронов Владимир Федорович<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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, реакция Михаэлиса-Арбузова, газофазное приближение, механизм, элементарные акты, квантово-химические исследования.

### Аннотация

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базисе 3z и гибридным методом B3LYP с базисом 6-311++g(df,p) в модельном, газофазном приближении исследованы некаталитические бимолекулярные акты первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова для реакционных систем “метилгалогенид – метилдиметилфосфинит”, “метилгалогенид – триметилфосфит”, “метилгалогенид – триизопропилфосфит”, а также “изопропилгалогенид – триизопропилфосфит”. Детально рассмотрена специфика реакционных систем в их геометрическом и энергетическом контексте.

Продуктами прямого направления реакции во всех изученных случаях являются квазифосфониевые соединения.

Показано, что для исследованных систем характерны достаточно большие энергии активации прямого направления реакции (~17-33 ккал/моль).

Констатируется, что атака анион-галогеном (необобществленным в каких-либо дополнительных молекулярных образованиях) обособленного квазифосфониевого катиона по алкоксильной группе является нереализующимся процессом.

Отмечается, что статья носит технический характер и квантово-химически описывает реакции Михаэлиса-Арбузова в их заведомо упрощенном, модельном варианте и для правильной интерпретации экспериментально наблюдаемых эффектов газофазного приближения оказывается недостаточно.

Утверждается, что газофазное приближение в силу высоких активационных барьеров прямого направления первой стадии и невозможности протекания второй стадии реакции Михаэлиса-Арбузова, не может являться истинным реакционным путем реакции и необходимо искать и исследовать другие потенциальные пути реакции, позволяющие существенно понизить энергию активации и сделать реальной реализацию первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова в том температурном диапазоне, который адекватен экспериментально наблюдаемому.