

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/16-46-5-130 Подраздел: Фосфорорганическая химия.
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Новые методы синтеза, строение и применение элементоорганических соединений”
<http://butlerov.com/synthesys/>
УДК 547. Поступила в редакцию 8 марта 2016 г.

Тематическое направление: Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 5.

Элементарные акты стадии дезалкилирования реакции Михаэлиса-Арбузова, включающие формирование квазифосфониевых ассоциатов

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

¹ Центр новых информационных технологий. Казанский национальный исследовательский 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.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: бимолекулярные квазифосфониевые ассоциаты, стадия дезалкилирования реакции Михаэлиса-Арбузова, механизм, элементарные акты, квантово-химические исследования.

Аннотация

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в псевдогазофазном приближении исследованы трансформации бимолекулярных квазифосфониевых ассоциатов, соответствующие стадии дезалкилирования (вторая стадия) в реакции Михаэлиса-Арбузова. Детально рассмотрена специфика реакционных систем в их геометрическом и энергетическом контексте.

Продуктами прямого направления реакции во всех изученных случаях являются соответствующие фосфонаты и алкилгалогениды.

Показано, что для бимолекулярных квазифосфониевых ассоциатов в большинстве случаев имеется возможность формирования структуры с взаимориентированным расположением обобществленного галоген-аниона и алкоксильной группы.

Обнаружено, что природа заместителей при фосфоре и тип галогенид-аниона в бимолекулярных квазифосфониевых ассоциатах практически не влияют на энергетику дезалкилирования в конечной стадии реакции Михаэлиса-Арбузова (стадии дезалкилирования). Природа отщепляемого фрагмента оказывает существенное влияние на увеличение энергии активации прямого направления реакции дезалкилирования в случае бимолекулярных квазифосфониевых ассоциатов.

Анализ и сопоставление энергетики стадий классической реакции Михаэлиса-Арбузова (стадий нуклеофильной атаки атома фосфора и дезалкилирования) свидетельствует о том, что в исследуемых вариантах лимитирующим процессом является нуклеофильная атака атома фосфора.