

Тематическое направление: Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 6.

Теоретическое описание элементарных актов катионно-цепной трансформации фосфитов в фосфонаты (реакция Румпфа-Нестерова)

© 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: mirovov@iopc.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: триметилфосфит, триалкилфосфиты, тетрафторборат, трифторметилсульфонат, нитрит и хлорид метилтриметоксифосфония, взаимодействие, ассоциаты, реакция Румпфа-Нестерова, реакция Михаэлиса-Арбузова (М-А), катионно-цепной механизм, элементарные акты, квантово-химическое исследование, метод РВЕ.

Аннотация

С использованием квантово-химических расчетов методом РВЕ (реализация программы *Природа 4.11*) исследован катионно-цепной механизм реакции Румпфа-Нестерова. Энергетически и структурно описаны реакции триметилфосфита с иницирующими реагентами: тетрафторборатом, трифторметилсульфонатом, нитритом и хлоридом метилтриметоксифосфония. Продуктом реакций в этих случаях являются ориентационно измененный квазифосфоний и конечный метилдиметилфосфонат. Показано, что реакция Румпфа-Нестерова является катионно-цепным и автокаталитическим процессом, в котором в качестве возобновляющегося агента выступает квазифосфониевая частица.

Реакции сопоставлены с модельной трансформацией в положительно заряженной реакционной системе “триметилфосфит – метилтриметоксифосфоний”. Показано, что если противоионами в солях метилтриметоксифосфония являются анионы, практически не обладающие нуклеофильными свойствами, то при реализации механизма Румпфа-Нестерова они выполняют функцию пространственно ориентирующей структурной единицы, приводящей к отсутствию необходимости во взаимной трансформации геометрии в процессе реакции за счет изменения структуры исходного ассоциата. Это влечет за собой снижение активационного барьера более чем в 2 раза по сравнению с положительно заряженной реакционной системой, не имеющей в исходном ассоциате взаимной ориентации.

Показана феноменологическая связь и отличия катионно-цепной трансформации Румпфа-Нестерова с классическим механизмом реакции М-А.