

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ P^VCO/P^VOC – ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ФОСФОРАНОВ НА ОСНОВЕ DFT РАСЧЕТОВ

Аминова Р.М.^a, Миронов В.Ф.^b

Казанский федеральный университет, Казань,

^a rmaminova@gmail.com, ^b mironov@iopc.ru

Соединения пентакоординированного фосфора играют важнейшую роль в живой природе, поскольку они принимают участие в качестве интермедиатов или переходных состояний в реакциях переноса фосфорильной группы, гидролиза РНК и эфиров кислот фосфора, образовании пептидов и их фосфорилировании, а также в других процессах, которые являются каталитическими. Часто время жизни такого пентакоординированного интермедиата достаточно велико, при этом он подвергается конфигурационной стереоизомеризации (псевдовращению), приводя к образованию равновесной смеси, содержащей несколько стереоизомеров, что оказывает сильное влияние на стереохимический результат и соотношение конечных продуктов реакций.

В связи с этим, в литературе уделяется значительное внимание вопросам синтеза, механизмам химических превращений, особенностям строения и конфигурационной устойчивости фосфоранов. Особенно важное значение приобретает проведение квантовохимических расчетов энергии и структуры локальных и глобальных минимумов, интермедиатов на поверхности потенциальной энергии реакции. Наиболее трудную часть представляет поиск и установление структуры переходных состояний.

Ранее [1] экспериментальными химическими и физическими методами была обнаружена P^VCO/P^VOC -перегруппировка в ходе реакции 4,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенил)-этокси-1,3,2-3-диоксафосфолана (соединение **1**, схема 1) с гексафторацетоном $(CF_3)_2CO$ в ряду каркасных соединений пентакоординированного фосфора.

В данной работе методами теории функционала плотности на уровне B3PW91/6-31G(d,p) были найдены и рассчитаны все критические точки на поверхности потенциальной энергии этой перегруппировки, имеющей стереоселективный характер. Расчеты проводили с полной оптимизацией всех геометрических параметров, в результате чего были изучены электронные, пространственные структуры, установлены энергии пяти предреакционных комплексов, минимумов, а также найденных пяти переходных состояний (ПС) на поверхности потенциальной энергии. Достоверность рассчитанных структур переходных состояний была подтверждена расчетами внутренних координат реакции (IRC). Была учтена температура реакционного процесса ($-40^\circ C$).

Как показали вычисления, полное значение энергии наиболее стабильного изомера (**3**, схема 1) равно -2127.1827 а.е., энергия изомера **2** (схема 1) равна -2127.1713 а.е. (разница в энергиях двух изомеров составляет 3.5 ккал/моль). Отметим, что величина энергии переходного состояния (мнимая частота $i284$) на пути от предреакционного комплекса к изомеру **3** равна 2127.0878 а.е., тогда как значение энергии переходного состояния (мнимая частота $i81$) на пути от предреакционного комплекса к менее стабильному изомеру **2** составляет -2127.1334 а.е., что намного ниже по сравнению с переходным состоянием с частотой $i284$. Разница в энергиях переходных состояний на пути к изомерам **2** и **3** составляет 28.5 ккал/моль. Несмотря на самую высокую энергию переходного состояния с частотой $i284$, энергетически более выгодной оказалась структура P^VOC -изомера **3** (схема 1), что позволяет говорить о кинетическом контроле изучаемой реакции. В настоящее время продолжается поиск альтернативных многостадийных путей в этом сложном процессе.

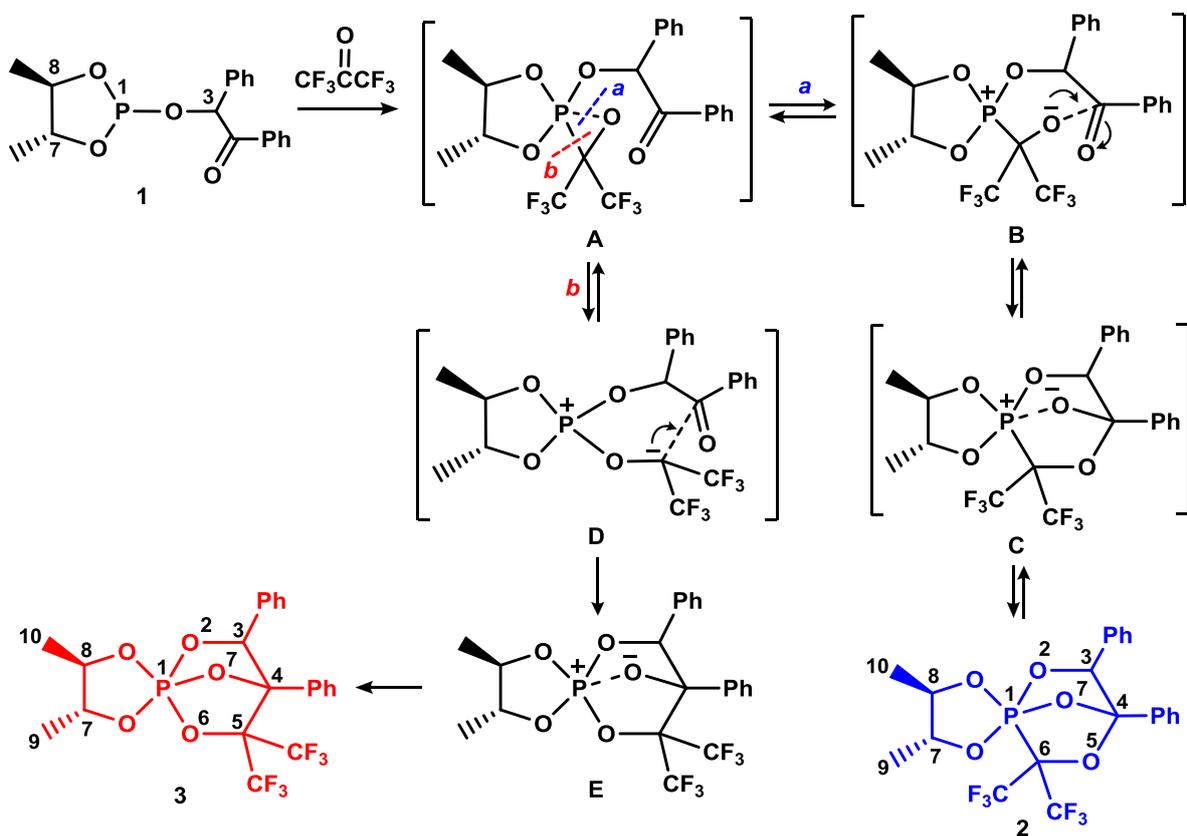


Схема 1