



На правах рукописи

Савостина Людмила Ивановна

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ
С УЧАСТИЕМ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

01 04 17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Савор

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2008

22 СЕН 2008

Работа выполнена в лаборатории молекулярной фотохимии
Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

Научный руководитель доктор химических наук,
профессор Аминова Роза Мухаметовна

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук,
профессор
Жидомиров Георгий Михайлович

доктор физико-математических наук,
профессор
Ильясов Ахат Вахитович

Ведущая организация Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

Защита состоится "24" октября 2008 г в 14³⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д 002 191 01 при Казанском физико-
техническом институте им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН 420029, Казань,
Сибирский тракт, 10/7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского физико-
технического института им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

Автореферат разослан "5" сентября 2008 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Шакирзянов М. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время органические соединения фосфора, в том числе, гетероциклические фосфорорганические соединения (ФОС), активно исследуются во всех основных научных центрах мира, что объясняется их уникальными физико-химическими свойствами, важной ролью в биологических и физиологических процессах, а также широкими возможностями практического использования в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и сфере быта

Высокая лабильность электронной структуры атома фосфора предопределяет возможность синтеза самых различных молекулярных структур, в которых атом фосфора меняет валентность от трех до шести. Как показало экспериментальное изучение химических реакций с участием гетероциклических ФОС (Миронов В Ф), в зависимости от условий реакция может протекать в нескольких направлениях, в результате чего могут образовываться продукты разного химического и количественного состава. Учитывая, что к фосфорилированным производным салициловой кислоты в последнее десятилетие уделяется значительное внимание как у нас в стране, так и за рубежом, представлялась несомненно актуальной проблема теоретической интерпретации экспериментально полученных данных и выявление детального механизма реакции таких сложных ФОС, какими являются производные салицилфосфитов, с использованием возможностей современных методов квантовой химии. Современные методы квантовой химии, в том числе, методы функционала плотности (DFT), достигли такого уровня, что дают возможность детально изучать механизмы реакций на атомно-молекулярном уровне с высокой степенью достоверности, позволяя получать информацию об электронной структуре интермедиатов, переходных состояний и энергетике динамических процессов, протекающих на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Целью настоящей работы является теоретическое изучение с использованием методов квантовой химии (полуэмпирические, неэмпирические, методы DFT) возможных механизмов взаимодействия

гетероциклического ФОС - 2-R-бензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она (салицилфосфита) и ряда его производных с непредельными соединениями (хлораль, фтораль, бромаль) с целью выявления закономерностей, связывающих реакционную способность сложных ФОС со структурой возможных интермедиатов и переходных состояний

С этой целью решались следующие конкретные задачи

- 1 Определение геометрических параметров и выявление особенностей электронного строения реагентов 2-R-бензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфорин-4-онов и его производных ($R=H$, OCH_3), а также модельных соединений, в которых фенильная группа заменена двойной связью $C=C$, продуктов - 2-RO-бензо[*f*]-1,3,2-диоксафосфепин-5-онов, циклического 2-(1,1-дихлорвинилокси)бензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфорин-2,4-диона и ациклического винилфосфата,
- 2 Установление структуры предреакционных бимолекулярных комплексов, а также всех возможных интермедиатов и переходных состояний, лежащих на ППЭ в реакциях производных салицилфосфитов с непредельными соединениями,
- 3 Получение достоверных данных о геометрических параметрах и энтальпии образования всех молекулярных систем на путях реакции, активационным барьерам различных элементарных актов реакции,
- 4 Расчеты колебательных спектров для всех критических точек и внутренней координаты реакции (IRC) с целью подтверждения достоверности структуры найденных переходных состояний. Анализ теоретических данных о барьерах активации и энергии реакции для установления наиболее оптимальных каналов химических реакций на данной ППЭ,
- 5 Расчеты термодинамических параметров для всех критических точек ППЭ. Анализ на основе полученных в работе теоретических результатов, а также имеющихся экспериментальных данных некоторых наиболее важных особенностей влияния строения молекулярных структур на конкуренцию различных механизмов

Научная новизна работы определяется тем, что впервые проведено детальное теоретическое исследование методами квантовой химии механизма химической реакции сложного ФОС - 2-R-бензо[d]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она (и его производных) с молекулами растворителя (хлораль, фтораль, бромаль) на ППЭ основного состояния. Установлено, что реакция бимолекулярного взаимодействия салицилфосфита (I) с хлоралем может протекать по трем каналам в направлении расширения шестичленного гетероцикла до семичленного с образованием двух диастереомеров структуры (II), а также по типу реакции Перкова с образованием ациклического продукта (III) и с образованием циклического продукта (IV) и одновременным отрывом молекулы CH_3Cl

При этом получены следующие наиболее важные новые результаты

- изучен механизм межмолекулярного взаимодействия фосфорсодержащей молекулы с непредельными соединениями в направлении активации связи P–O шестичленного гетероцикла и превращения его в семичленный гетероцикл,

- изучен реакционный механизм взаимодействия сложного салицилфосфита с молекулой непредельного соединения (хлораль, фтораль, бромаль) в направлении реакции по типу Перкова, когда в результате разрыва связи C–O шестичленного гетероцикла образуется ациклическое соединение, содержащее двойную связь C=C (ациклический винилфосфат),

- изучен механизм химической реакции по типу Перкова, продуктами которой являются циклический винилфосфат и молекула CH_3Cl ,

- для всех направлений этих реакций определены электронные и пространственные структуры переходных состояний, интермедиатов, реагентов и продуктов, получены сведения об активационных барьерах и энергии реакции, рассчитаны колебательные спектры, проведены расчеты внутренней координаты реакции (IRC),

- для предреакционных комплексов, переходных состояний, интермедиатов и продуктов всех изучаемых реакций были рассчитаны термодинамические параметры в диапазоне от 298 15 до 475 0 К,

- на основе результатов проведенных расчетов, а также имеющихся экспериментальных данных установлены некоторые наиболее важные особенности влияния строения молекулярных структур на конкуренцию различных механизмов изучаемых реакций,

- впервые установлены временные диапазоны в модельной реакции взаимодействия фосфита с формальдегидом на основании совместного применения методов квантовой химии и прямой молекулярной динамики

Достоверность представленных результатов и выводов обеспечена использованием современных методов теоретической и квантовой химии и хорошим соответствием рассчитанных и экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа о геометрических характеристиках изучаемых молекулярных структур, а также сопоставлением результатов теоретического изучения механизмов реакций с литературными данными и экспериментом

Научная и практическая значимость работы определяется тем, что в ней получены многочисленные расчетные данные о геометрии, электронной структуре, барьерах активации и энергетике реакций, а также термодинамические характеристики для элементарных стадий в многоступенчатой реакции взаимодействия сложного ФОС с молекулами хлораля, фтораля и бромаля. Эти данные могут представить несомненный интерес для широкого круга специалистов, изучающих строение и реакционную способность ФОС. Следует также подчеркнуть, что полученный в ходе выполнения данной работы опыт теоретического изучения механизма реакций с участием фосфорсодержащих фрагментов может оказаться практически полезным при детальном изучении процессов, происходящих в биологических системах (в частности, структуры вида $O_2P(O)(OH)$ являются мостиками между основаниями в ДНК и РНК молекулах), механизмов взаимодействий лекарственных веществ с субстратом на молекулярном уровне

На защиту выносятся:

1 Теоретический расчет и определение значений параметров электронной и пространственной структуры реагентов, продуктов реакции, предреакционных комплексов, переходных состояний, интермедиатов, а также активационных

барьеров в реакциях салицилфосфитов и их производных с неопределёнными соединениями методами функционала плотности

2 Теоретический расчет методами функционала плотности параметров электронного и пространственного строения молекулярных структур, найденных на поверхности потенциальной энергии для реакции салицилфосфитов и их модельных производных с неопределёнными соединениями для трех направлений реакции Подтверждение на их основе следующих положений

- реакция, протекающая в направлении образования семичленных фосфепинов (II) (путь реакции а), идет через одно переходное состояние,
- реакция, протекающая по типу Перкова с образованием ациклического винилфосфата (III) (путь реакции б), идет через два переходных состояния и один интермедиат, содержащий трехчленный гетероцикл РОС,
- реакция, протекающая по типу Перкова с образованием двух продуктов - циклического винилфосфата (IV) и молекулы хлористого метила (путь реакции с), идет через три переходных состояния и два интермедиата

3 Определение на основе теоретических расчетов термодинамических параметров в температурном диапазоне от 298 15–475 К для всех молекулярных структур, возникающих на пути реакции салицилфосфита с хлоралем по направлениям а, б и с

4 Определение временных диапазонов модельных реакций с участием фосфитов на основе расчетов методами прямой молекулярной динамики

Апробация работы

Основные результаты работы представлялись на всероссийских и международных конференциях V, VI, VIII, IX, X, XII, XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 1998, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007), International conference «Reaction mechanisms and organic intermediates» (Saint-Petersburg, 2001), XV, XVII, XIX, XX Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2003, 2005, 2007, 2008), XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2005), IX конференция им В А Фока по квантовой и вычислительной химии (Великий Новгород, 2005), X конференция им В А Фока по квантовой и вычислительной

химии (Казань, 2006), International Workshop «Modern Problems of Chemical Physics» (Казань, 2006), конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН (Казань, 2003, 2005), Итоговая научная конференция КГУ (Казань, 2003, 2006), Итоговая конференция КФТИ КазНЦ РАН (Казань, 2005, 2006, 2007)

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 4 научные статьи в ведущих рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 9 статей в сборниках, а также тезисы докладов, представленных на вышеперечисленных конференциях

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, библиографии, включающей 212 наименований, и приложения. Работа изложена на 223 страницах машинописного текста, включая 75 рисунков, 25 таблиц и приложение (25 рисунков и 17 таблиц)

Личный вклад автора

Постановка задачи принадлежит руководителю диссертационной работы д.х.н., профессору Аминовой Р.М. (Казанский государственный университет)

Вклад автора в совместных исследованиях заключается в следующем

- проведение теоретических расчетов методом функционала плотности электронной и пространственной структуры интермедиатов, переходных состояний, реагентов и продуктов ряда изучаемых химических реакций,
- подтверждение достоверности найденного механизма изучаемых реакций с помощью проведения детальных вычислений в рамках метода внутренней координаты реакции,
- анализ и обсуждение полученных теоретических результатов, сопоставление с экспериментальными данными (Миронов В.Ф., ИОФХ им. А.Е. Арбузова), написание статей

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

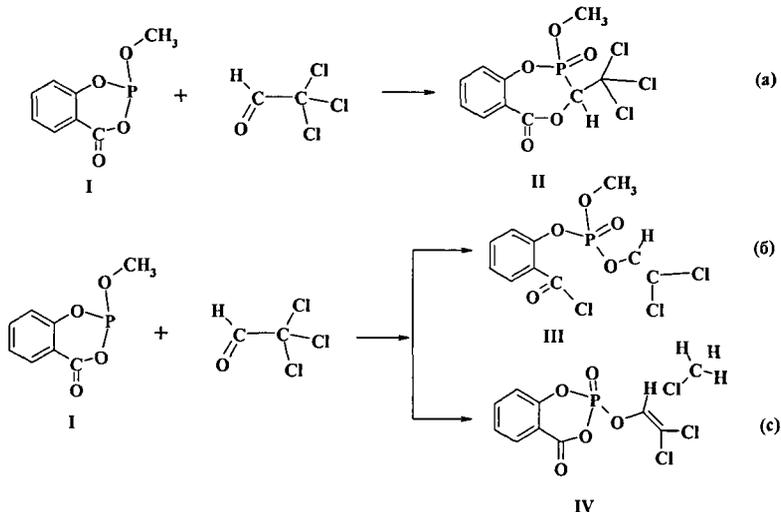
Во введении кратко обосновывается актуальность темы, научная и практическая значимость работы, формулируются цели и задачи, решаемые в диссертационной работе

Первая глава является литературным обзором, посвященным экспериментальному и теоретическому изучению молекулярных систем, содержащих атом фосфора

Во **второй главе** дан краткий обзор квантово-химических методов вычислений ППЭ, используемых функционалов и базисных наборов

Расчеты структуры реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний (ПС) проводились с оптимизацией всех геометрических параметров методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE [1] и базиса «3z» (TZ2P) по программе «Pgrinda», разработанной в [2] Для всех стационарных точек рассчитывались колебательные спектры, для всех ПС проводились расчеты внутренней координаты реакции с целью доказательства того факта, что найденные ПС лежат на пути данной реакции

Во второй главе квантово-химическими методами детально изучен один из каналов в реакции взаимодействия салицилфосфитов с молекулами хлораля, бромая и фтораля - в направлении расширения шестичленного гетероцикла до семичленного и образование фосфепинов

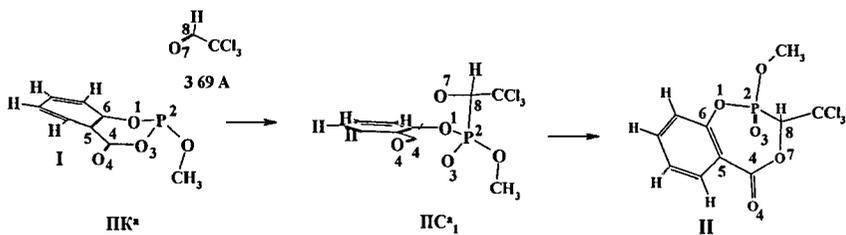


Из эксперимента известно [3-9], что реакция шестичленного салицилфосфита с хлоралем при температурах порядка 25-80 °С приводит к

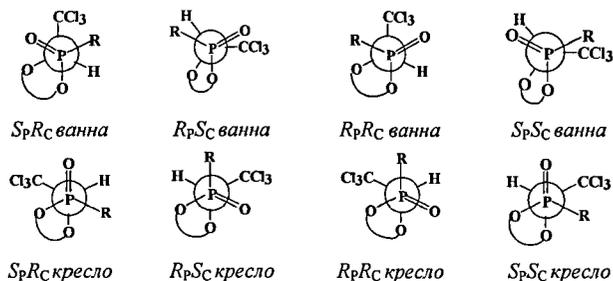
образованию семичленного соединения со связью P–C - бензо[*f*]-1,4,2-диоксафосфепина (II) (путь а) При более высоких температурах (150 °С) реакция салицилфосфита с хлоралем может протекать также по типу реакции Перкова [10], приводящей к винилфосфатам (III и IV), обладающим высокой биологической активностью [11] (пути б и с)

Как показали расчеты, реакция (а) начинается со структуры предреакционного комплекса (ПК^a), в котором молекула хлорала приближается к фосфиту со стороны неподеленной пары атома фосфора (схема 1) Реакция (а) протекает через одно ПС^a, в котором атом O⁷ от хлорала располагается на расстоянии ~200 пм от C⁴, образуя бициклическую структуру Это в дальнейшем приводит к образованию связи O⁷–C⁴ При этом одинарная связь P–O³ становится двойной связью P=O и конфигурация связей вокруг атома фосфора меняется на тетраэдрическую

Схема 1



Были проведены расчеты геометрии и электронного строения различных энантиомеров продукта реакции салицилфосфита с хлоралем Как показали расчеты, энергетически наиболее выгодными являются две диастереомерные формы продукта в конформации «ванна»



Два диастереомера (S_pR_C и R_pR_C) образуются за счет цис-, транс-ориентации группы $H-C=O$ молекулы хлорала относительно неподеленной электронной пары (НЭП) атома фосфора салицилфосфита в предреакционном комплексе. Энергия стереоизомеров отличается на 0,9 кДж/моль. Эти результаты согласуются с данными рентгеноструктурного анализа экспериментально выделенной диастереомерной формы продукта.

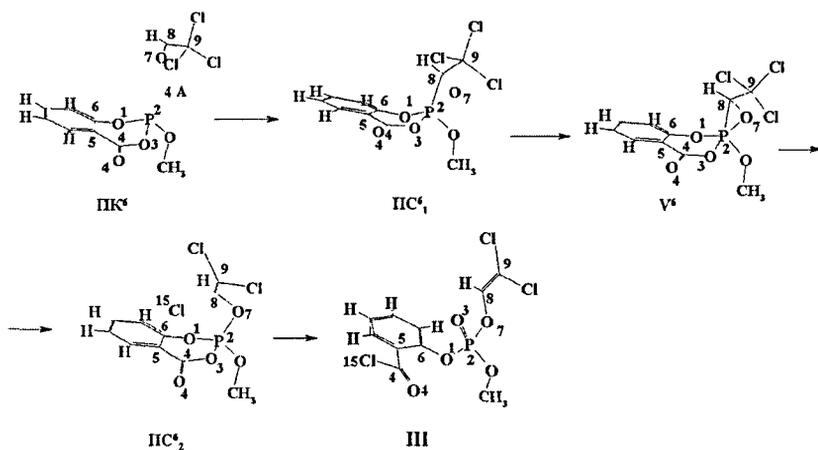
Расчеты в рамках метода внутренней координаты реакции (IRC) для данного направления показали, что найденное переходное состояние лежит на пути от предреакционного комплекса к семичленному гетероциклическому продукту - фосфепину. Барьер активации этой реакции составляет 89,98 кДж/моль.

Были проведены расчеты механизма реакций ряда модельных салицилфосфитов с фторалем и бромалем. Установлено, что эти реакции также могут протекать через бициклическое переходное состояние, которое ведет к расширению шестичленного гетероцикла до семичленного. Проведенный анализ результатов позволил установить, что энергия активации для более тяжелого атома галогена увеличивается на 12-15 кДж/моль. Показано, что взаимная ориентация реагирующих молекул, включающих более тяжелые атомы (Cl, Br), в большей степени влияет на активационный барьер, чем в случае фторала. В частности, для хлорала барьер активации, в зависимости от разной ориентации реагентов, изменяется на 30 кДж/моль.

В третьей главе детально изучен механизм реакции салицилфосфита с хлоралем в направлении реакции по типу Перкова. Согласно данным эксперимента [10] в реакции фосфита (I) с хлоралем, протекающей по типу Перкова, продуктами реакции являются два винилфосфата - (III - схема 2) и (IV - схема 3). При этом ациклическое производное (III) в условиях реакции может претерпевать циклизацию с образованием 2-(1,1-дихлорвинилокси)-бензо[d]-1,3,2-диоксафосфорин-2,4-диола (IV) и молекулы CH_3Cl . Как показывают результаты расчетов, в реакциях (б) и (с) первый локальный минимум на ППЭ соответствует интермедиату - спирофосфорану (V), содержащему трехчленный гетероцикл РОС с пентакоординированным атомом фосфора (схемы 2, 3), при

этом геометрии спирофосфорана (V) для реакций (б) и (с) различаются конфигурацией заместителей. Поскольку поиск интермедиатов и переходных состояний на ППЭ, особенно для рассматриваемой сложной реакции, дело далеко не простое, то предварительно были рассчитаны 16 возможных стереоизомерных форм интермедиатов, содержащих трехчленный гетероцикл P–O–C. Расчеты показали, что при небольшом отличии в энергии стереоизомеров (~8-16 кДж/моль) пространственные структуры отличаются значительно и могут приводить к образованию различных продуктов реакции (винилфосфаты циклического или ациклического строения)

Схема 2



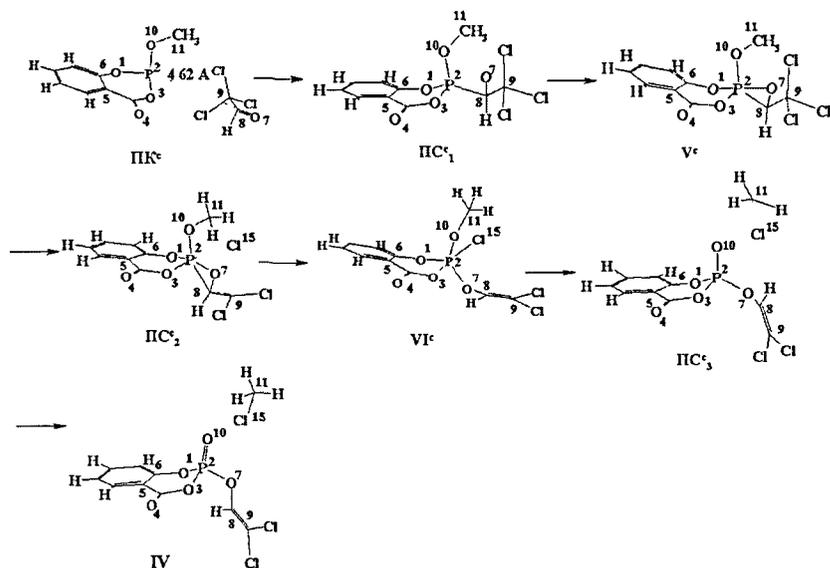
Реакция образования ациклического винилфосфата (III) протекает через два переходных состояния - PC^6_1 (до образования структуры V) и PC^6_2 - переходное состояние между интермедиатом V и конечным продуктом - ациклическим винилфосфатом (III) (схема 2). Подчеркнем, что образование двойной связи $C^8=C^9$ в винилфосфате происходит одновременно с отрывом атома хлора Cl^{15} от группы C^9Cl , и разрывом связи P^2-C^8 оксафосфиранового цикла.

Барьер активации для элементарной стадии $PK^6 \rightarrow PC^6_1$ составляет 81 08 кДж/моль, для стадии $V^6 \rightarrow PC^6_2$ - 132 64 кДж/моль (схема 2).

Образование циклического винилфосфата (IV) (путь с) - более сложный процесс, который происходит с одновременным отрывом молекулы CH_3Cl

через три переходных состояния и два интермедиата (схема 3) Первое переходное состояние было найдено на пути от предреакционного комплекса ПК^c к трехчленному интермедиату V^c Второе переходное состояние лежит на пути от трехчленного интермедиата V^c к интермедиату VI^c, в котором один из атомов хлора отрывается от группы CCl₂ молекулы хлораля и располагается в аксиальной позиции относительно конфигурации атомов вокруг фосфора

Схема 3



Барьер активации на пути от ПК^c к интермедиату V^c составляет 80 61 кДж/моль, на пути от V^c к VI^c –130 49 кДж/моль, на пути от VI^c к продуктам реакции – циклическому винилфосфату и молекуле CH₂Cl - 189 91 кДж/моль

На рис 1 представлены в едином масштабе диаграммы изменения относительной энергии реагентов, интермедиатов и продуктов в зависимости от координаты реакции для изученных трех направлений реакции, энергетические характеристики приведены в табл 1 Отметим, что в реальном конфигурационном пространстве пути (а), (б), (с) слегка различны

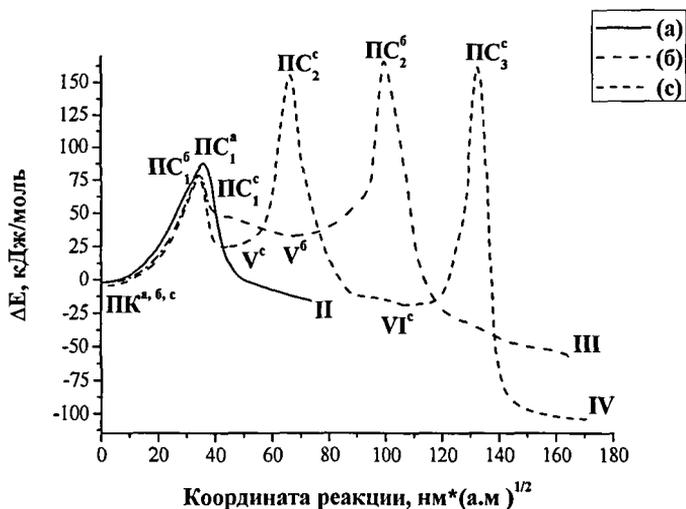


Рис. 1. Зависимость относительной энергии ΔE от координаты реакции для направлений реакции (а), (б) и (с)

Табл. 1. Результаты расчетов относительной энергии ΔE^* (кДж/моль) предреакционных комплексов (ПК), переходных состояний (ПС), интермедиагов и продуктов для путей реакции а, б, с

Структура	ΔE , кДж/моль		
	а	б	с
ПК	-2 08	-2 32	-4 95
ПС ₁	87 90	78 76	75 66
II	-15 88		
V		33 35	24 77
ПС ₂		165 99	155 26
III		-56 82	
VI			-28 14
ПС ₃			161 77
IV			-104 06

*Примечание ΔE – разность между полной энергией структуры и суммой энергий реагентов - фосфита I и хлорала (-2482 78936 а е)

Анализируя результаты расчетов, следует отметить, что все три канала реакции начинаются с ПК, энергии которых различаются на 2 - 5 кДж/моль (табл 1) (такая разница в энергиях ПК имеет порядок энергии теплового движения молекул) Отличие в структурах ПК обусловлено лишь слегка

различной пространственной ориентацией молекул фосфита и хлорала относительно друг друга при их сближении

Отметим, что реакция (б) идет через два переходных состояния, а реакция (с) - через три переходных состояния, энергии активации которых в 1.5-2 раза больше, чем энергия активации для реакции (а). Этим можно объяснить тот факт, что реакции (б) и (с) протекают при более высоких температурах по сравнению с реакцией (а), как это наблюдается в эксперименте

Для всех трех направлений реакции салицилфосфита с хлоралем были проведены расчеты термодинамических параметров для температур 298, 15 К - 475 К. На рис. 2 показаны изменения энтропии молекулярной системы для всех стационарных и особых точек, лежащих на поверхности потенциальной энергии всех трех каналов реакции. На рис. 3 и 4 показаны изменения электронной энергии с поправками на энтальпию образования и энергию Гиббса молекулярной системы для всех стационарных состояний и переходных структур для трех каналов реакции.

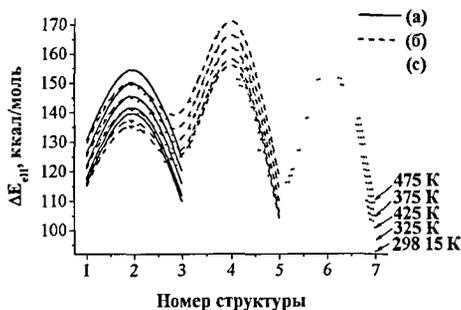
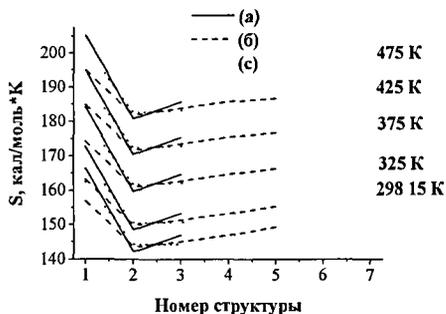


Рис. 2. Изменение энтропии молекулярной системы для всех стационарных и переходных состояний для трех каналов реакции для разных температур (номера структур 1 – ПК^{а,б,с}, 2 – ПС₁^{а,б,с}, 3 – II или V^{б,с}, 4 – ПС₂^{б,с}, 5 - VI^с или III, 6 – ПС₃^с, 7 – IV)

Рис. 3. Изменение электронной энергии с поправками на энтальпию образования молекулярной системы для всех стационарных и переходных состояний для трех каналов реакции для разных температур

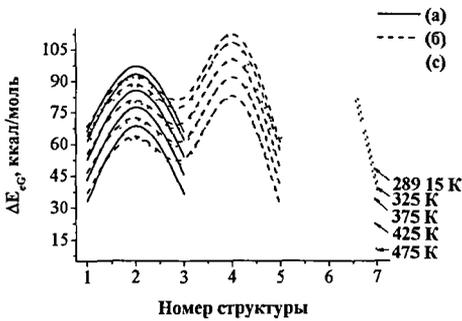


Рис. 4 Изменение электронной энергии с учетом энергии Гиббса молекулярной системы для всех стационарных и переходных состояний для трех каналов реакции для разных температур

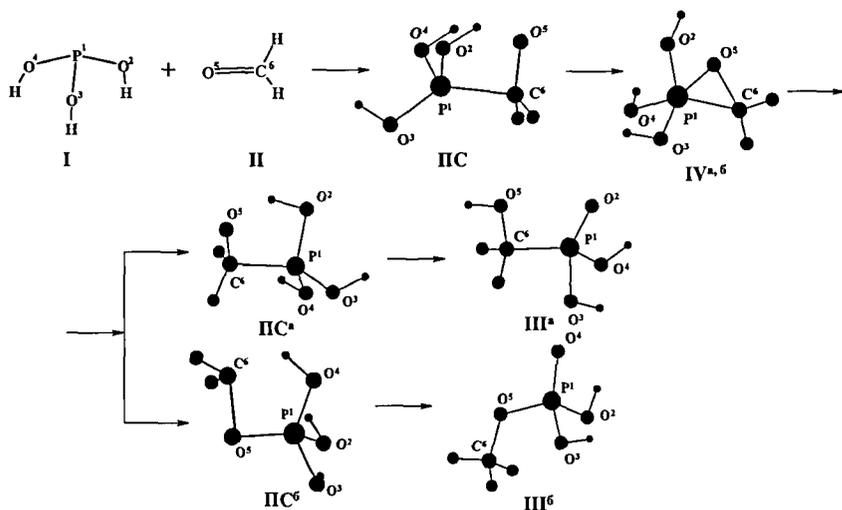
В четвертой главе представлены результаты изучения квантово-химическими методами механизма реакций перегруппировки фосфита в фосфористую кислоту и реакции взаимодействия фосфита с формальдегидом. Эти модельные реакции нами были изучены с целью получения информации о временных диапазонах в реакциях бимолекулярного взаимодействия модельной фосфорсодержащей молекулы с непредельным соединением (показана на схеме 4). Такие данные могут иметь значение при рассмотрении механизмов более сложных реакций с участием ФОС.

Вычисления временных диапазонов реакции взаимодействия фосфита с формальдегидом проводились с использованием методов прямой молекулярной динамики (ПМД) при 300 К. Расчеты проводились для различных начальных условий, начиная с геометрии переходных состояний $ПС^a$ и $ПС^b$, для которых возможен спуск в обе стороны – как к продуктам, так и к предреакционному комплексу. При проведении расчетов задавались следующие начальные условия: шаг интегрирования – 0,2 фемтосекунды (фс) ($2 \cdot 10^{-16}$ с), время расчета задавалось от 0,5 до 1 пикосекунды ($0,5 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-12}$ с), был установлен режим поддержания постоянной температуры в 300 К со случайным начальным распределением скоростей атомов. Мы ограничились качественным

Как можно видеть, профиль изменения полной энергии с учетом поправок на энтальпию (рис 3 (а, б и с)) и с учетом свободной энергии Гиббса (рис 4 (а, б и с)) адекватен зависимости полной энергии реагирующей системы от координаты реакции (рис 1), полученной в результате вычислений в рамках метода внутренней координат реакции (IRC).

рассмотрением результатов ПМД-расчетов и их визуализацией, не делая попыток статистического анализа

Схема 4



Методы ПМД также показали, что полученные переходные состояния лежат на пути реакции переноса протона и ведут к соответствующим продуктам. Данный результат не был очевидным из рассмотрения структуры переходных состояний, поскольку первоначальное расстояние от протона до соответствующего атома составляет 200-250 пм (тогда как длина химической связи O–H – около 110 пм).

Для PC^a получено, что перенос протона с образованием связи O–H происходит за время порядка 30-40 фс, в результате образуется один из изомеров продукта, который энергетически нестабилен. Образование устойчивой конформации продукта (рис 5) в результате поворота новой химической связи O–H на 180° происходит за время порядка 100-200 фс. Для PC^b, в зависимости от начальных условий, время переноса протона к атому углерода может быть от 30 до 250 фс (рис 6). При других начальных условиях система идет в сторону образования предреакционного комплекса за время порядка 60-80 фс.

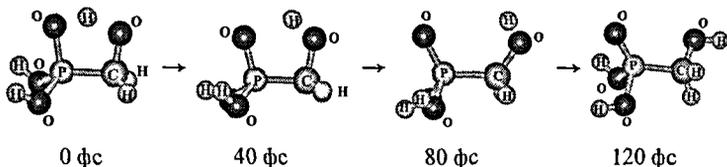


Рис. 5. Картина переноса протона для пути (а) по результатам ПМД-расчета

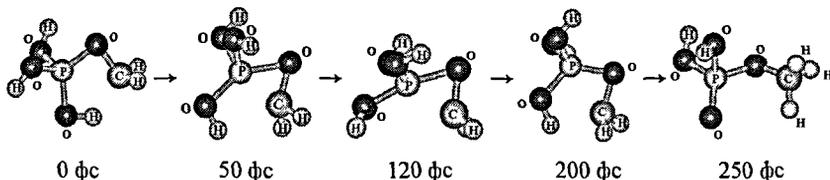


Рис. 6. Картина переноса протона для пути (б) по результатам ПМД-расчета

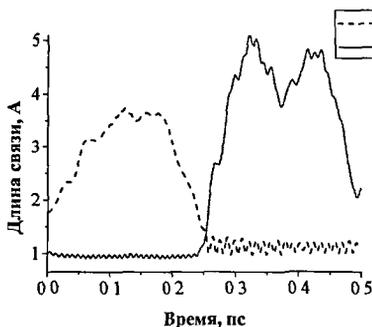


Рис. 7. Изменение длины связей С–Н и О–Н в зависимости от времени для пути (б)

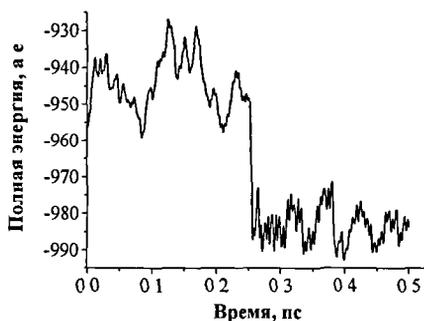


Рис. 8. Изменение полной энергии системы в зависимости от времени для пути (б)

Основные результаты и выводы:

- 1 Методами функционала плотности проведено теоретическое изучение механизма реакции сложного фосфорорганического соединения - 2-*R*-бензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она (салицилфосфита) и его производных с неперелыными соединениями (хлораль, бромаль, фтораль) на ППЭ основного состояния. Установлено, что реакция может протекать по нескольким каналам, при этом существенным фактором, определяющим направление реакции, является взаимная ориентация реагентов и пространственная структура предреакционного комплекса. Проведены

расчеты электронной и пространственной структуры реагентов, продуктов реакции, установлены также структуры переходных состояний и интермедиатов, достоверность которых была подтверждена расчетами в рамках метода следования по координате реакции (IRC)

- 2 Установлено, что реакция может протекать в направлении разрыва шестичленного гетероцикла молекулы салицилфосфита с превращением его в семичленный гетероцикл (фосфепин II) через бициклическую структуру переходного комплекса. Рассчитаны структуры всех возможных диастереомеров фосфепина и показано, что преимущественной конформацией является структура в форме «ванны», что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа экспериментально выделенной диастереомерной формы продукта
- 3 Детально изучен механизм бимолекулярного взаимодействия салицилфосфита с непредельными соединениями по типу реакции Перкова с образованием ациклического продукта – винилфосфата (III) в результате разрыва связи C–O шестичленного гетероцикла Установлено, что в этом направлении реакция протекает через образование одного интермедиата и двух переходных состояний Показано, что образование двойной связи $C^8=C^9$ происходит в результате отрыва атома хлора от группы C^9Cl_3 с одновременным разрывом связи P^2-C^8 трехчленного оксафосфиранового гетероцикла
- 4 Установлено, что в реакции по типу Перкова образование циклического винилфосфата (IV) с одновременным отрывом молекулы CH_3Cl протекает через три переходных состояния и два интермедиата Проведенный сравнительный анализ особенностей различных механизмов изучаемой сложной реакции, а также рассчитанные значения энтропийных и энтальпийных факторов указывают на то, что на начальной стадии все три направления реакции являются конкурентоспособными Установлено, что на фоне незначительного отличия в энергетике молекулярных комплексов, образуемых на пути реакций, наблюдается существенное различие в их пространственной структуре Активационные барьеры для реакции по типу

Перкова намного больше, чем в случае реакции, ведущей к образованию семичленного фосфепина. Это обстоятельство, а также то, что реакция по типу Перкова идет через большее число элементарных стадий, позволяет понять экспериментально наблюдаемый факт, почему реакция по Перкову протекает при более высоких температурах.

- 5 Детально изучены механизмы взаимодействия модельных реакций - фосфита с молекулой формальдегида, а также реакции перегруппировки фосфористой кислоты в фосфит с целью дальнейшего изучения временных диапазонов методами прямой молекулярной динамики. Установлено, что для одного из найденных переходных состояний перенос протона с образованием новой связи O-H происходит за время порядка 30-40 фс, в результате чего вначале образуется один из изомеров продукта, который энергетически нестабилен. Образование устойчивой конформации продукта происходит за время порядка 100-200 фс. Для другого переходного состояния время переноса протона к атому углерода лежит в интервале от 30 до 250 фс в зависимости от начальных условий. Движение системы в сторону образования предреакционного комплекса происходит за время порядка 60-80 фс.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы проделанной работы:

- 1 Теоретическими методами доказано, что реакция бимолекулярного взаимодействия сложного фосфорорганического соединения (салицилфосфита) с непредельными соединениями может идти по нескольким каналам и приводить к образованию различных продуктов. Проведенные расчеты позволили установить электронное и пространственное строение всех молекулярных структур, образующихся на пути реакции. Показано, что на начальной стадии все три направления реакции являются конкурентоспособными. Рассчитанные значения активационных барьеров для всех элементарных стадий реакции позволяют прийти к заключению, что многостадийная реакция по типу Перкова должна

идти при более высоких температурах, что подтверждается экспериментальными данными

- 2 Для ряда бимолекулярных реакций с участием модельных фосфорсодержащих соединений методами прямой молекулярной динамики установлены временные диапазоны реакционных процессов

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

- 1 Perdew, J P Generalized gradient approximation made simple / J P Perdew, K Burke, M Ernzerhof // *Phys Rev Lett* – 1996 – Vol 77, №18 – P 3865–3868
- 2 Laikov, D N Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D N Laikov // *Chem Phys Lett* – 1997 – Vol. 281 – P 151–156
- 3 Реакция 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов с гексафторацетоном Простой синтез функционально замещенных фторсодержащих фосфепинов / В Ф Миронов, И В Коновалова, Р А Мавлеев и др // *Журн общ химии* - 1991 - Т 61, вып 10 - С 2150 - 2154
- 4 Реакции 3-алкокси-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с диэтиловым эфиром мезоксалевоы кислоты и орто-хлоранилом Синтез спирофосфоранов с эндоциклическим ангидридным фрагментом / В Ф Миронов, Л М Бурнаева, И В Коновалова и др // *Журн общ химии* - 1993 - Т 63, вып 1 - С 25 - 32
- 5 О реакции 2-алкокси-4H-1, 3, 2-бензодиоксафосфорин-4-онов с метиловым эфиром трифторпировиноградной кислоты / В Ф Миронов, Л А Бурнаева, В М Крохалев и др // *Журн Общ химии* – 1992 – Т 62, вып 6 – С 1425 – 1426
- 6 Реакция 2-замещенных-4-оксо-5, 6-бензо-1, 3, 2-диоксафосфоринанов с этилвым спиртом пировиноградной кислоты / В Ф Миронов, Р А Мавлеев, Л А Бурнаева и др // *Изв РАН Сер хим* – 1993 - №3. – С 565 – 567
- 7 Реакция 2-алкокси-4-оксо-5, 6-бензо-1, 3, 2-диоксафосфоринанов с N-метилбензальминном 6, 7-бензо-1, 4, 2-оксазафосфепаны / В Ф Миронов, И В Коновалова, Л А Бурнаева и др // *Журн общ химии* – 1994 – Т 64, вып 7 – С 1217 – 1218
- 8 Реакция салицилфосфитов с имином гексафторацетона / В Ф Миронов, Л А Бурнаева, Г А Хлопушина и др // *Изв РАН Сер хим.* – 1996 - №12 – С 3008 – 3010
- 9 Реакция салицилфосфитов с этиловыми эфирами бензоилмуравьиной и пировиноградной кислот Пространственное строение 2,5-диоксо-4-фенил-2-диэтиламино-4-этоксикарбонил-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепина / В Ф Миронов, Л М Бурнаева, А Т Губайдуллин и др // *Журн общ химии* - 1998 - Т 68, вып 3 - С 399 - 409

10. Реакция 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с хлоралем и бромалем Рентгеноструктурный анализ 2,5-диоксо-2-фенил- и 2,5-диоксо-2-метокси-3-трихлорметил-6,7-бензо-1,4,2-диоксафосфепинов / В Ф Миронов, И А Литвинов, А Т Губайдуллин и др // Журн общ химии - 1998 - Т 68, вып 7. - С 1080 - 1095

11 Владимирова, И Л. Реакции и методы исследования органических соединений / И Л Владимирова, А Ф Грапов, В И Ломакина - М Химия, 1966 - Т 16 - 376 с

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

- 1 Расчеты пространственного строения и относительной устойчивости диастереомеров 2-R-2,4-диоксо-3-триметил-6,7-бензо-1,4,2-диоксафосфепинов / Р М Аминова, В Ф Миронов, М Е Филатов, Л И Савостина // Журн общ хим - 1996 - Т 66, вып 6 - С 1042
- 2 К вопросу о механизме реакции 2-метоксибензо[d]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она с хлоралем на основе квантовохимических расчетов I Реакция расширения шестичленного Р-гетероцикла до семичленного / Р М Аминова, Г А Шапов, Л И Савостина, В.Ф Миронов // Журн Общ Хим - 2006 - Т 76, №6 - С 946-955
- 3 Савостина, Л И К вопросу о механизме реакции 2-метоксибензо[d]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она с хлоралем на основе квантовохимических расчетов II Реакция Перкова / Л И Савостина, Р М Аминова, В Ф Миронов // Журн Общ Хим - 2006 - Т.76, №7 - С 1078-1087
- 4 Аминова, Р М Механизм реакций фосфорсодержащих молекул с хлоралем расчет методом функционала плотности / Р М Аминова, Л И Савостина // Хим физика - 2008 - Т 27, №9 - С 59-62
- 5 Квантовохимические расчеты механизма бимолекулярного взаимодействия хлорала с салицилфосфитами / Л И Савостина, Р М Аминова, А В Аганов, В Ф Миронов // Структура и динамика молекулярных систем сборник статей - 1998 - Ч 2 - С 32 - 36
- 6 Учет влияния среды в реакции хлорала с салицилфосфитами Квантовохимические расчеты промежуточных фосфоранов и квазифосфониевых солей / Л.И Савостина, Р М Аминова, В Ф Миронов, А В Аганов // Структура и динамика молекулярных систем сборник статей - 1999 - Вып VI - С 236 - 239
- 7 Изучение влияния электронной корреляции на структуры интермедиатов в реакции хлорала с фосфорсодержащими гетероциклами / Л И Савостина, Р М Аминова, В Ф Миронов, А В Аганов, В Б. Мушкин, Р А Алексеев // Структура и динамика молекулярных систем сборник статей - 2001 - Ч 2 - С 282 - 284

- 8 Изучение бимолекулярной реакции формальдегида с фосфинами методами квантовой химии и молекулярной динамики / Л И Савостина, Р М Аминова, Е А Ермакова, А В Аганов, Р А Алексеев, Е Ю Бородинова // Структура и динамика молекулярных систем сборник статей – 2002 - Т 2, вып IX – С 114 – 116
- 9 Алексеев, Р А Динамика переноса протона в ряду реакций фосфитов с альдегидами / Р А Алексеев, Р М Аминова, Л И Савостина // Структура и динамика молекулярных систем сборник статей – 2003 - Ч 3, вып X – С 150-152
- 10 Алексеев, Р А Теоретическое изучение эволюционных процессов в ходе химических реакций малых фосфорсодержащих молекул методом прямой молекулярной динамики / Р А Алексеев, Л И Савостина, Р М Аминова // Конференция молодых ученых КФТИ КНЦ РАН сборник трудов – 2003 – С 4 - 9
- 11 Савостина, Л И Изучение механизма реакции салицилфосфитов с хлоралем по типу Перкова / Л И Савостина, Р М Аминова, В Ф Миронов // Структура и динамика молекулярных систем сборник статей – 2005 – Ч 2 - С 162-165
- 12 Савостина, Л И Моделирование динамических процессов в реакциях фосфорсодержащих молекул с применением метода функционала плотности [Электронный журнал] / Л И Савостина, Р М Аминова // Структура и динамика молекулярных систем сборник статей – 2007 – С 714-717 – Адрес доступа www.sdms.ksu.ru
- 13 Савостина, Л И Изучение особенностей физико-химических взаимодействий и их влияния на механизмы химических реакций сложных фосфорорганических соединений Результаты расчетов методом функционала плотности / Л И Савостина, Р М Аминова // Ежегодник КФТИ-2007 - Казань ФизтехПресс – 2008 – С 36-39

Заказ № 154

Тираж 80 экз

Офсетная лаборатория Казанского государственного технологического университета,
420015, Казань, К Маркса, 68