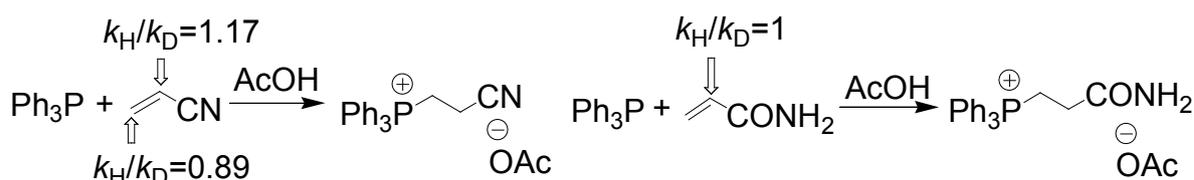


ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С АЛКЕНАМИ, АКТИВИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ, НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О ВТОРИЧНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТАХ

Салин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, Казань, Кремлевская 18,
e-mail: salin555@mail.ru

Определены вторичные кинетические изотопные эффекты (КИЭ) для реакции трифенилфосфина с 2-D-акрилонитрилом, D₃-акрилонитрилом и 2-D-акриламидом в растворе уксусной кислоты^{1,2}.



В реакции с акрилонитрилом изотопное замещение при α -углеродном атоме относительно нитрильной группы неожиданным образом привело к нормальному КИЭ ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1.17\pm 0.02$). Данный эффект был интерпретирован на основе концепции колебательно-вращательного (кориолисова) взаимодействия между плоскостными и внеплоскостными деформационными колебаниями фрагмента $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, являющегося чувствительным к указанному изотопному замещению³. За счет кориолисова взаимодействия внеплоскостное колебание в изотопомерах акрилонитрила по-разному вносит вклад в плоскостное колебание $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, которое определяет координату реакции на скорость лимитирующей стадии переноса протона к гетероатому от растворителя (уксусной кислоты). Наблюдение этого эффекта стало возможным благодаря динамическому поведению фосфониевого цвиттер-ионного интермедиата, время жизни которого составляет ~ 138 фс. Аномальное происхождение вторичных КИЭ для α -положения акрилонитрила было подтверждено отсутствием такого эффекта для 2-D-акриламида ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1.01\pm 0.02$).

Литература

1. Salin A.V. ChemistrySelect, 2017, 2, 6984.
2. Salin A.V., Musin R.Z. J. Labelled Compd. Radiopharm., 2018, 61, 595.
3. Kisiel Z., Pszczółkowski L., Drouin B.J., Baruer C.S., Yu S., Pearson J.C. J. Mol. Spectrosc., 2009, 258, 26.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-73-00018.