

## Механизмы реакций трифенилфосфина с галогеналканами: квантово-химическое исследование

© Кочетова<sup>1</sup> Людмила Борисовна, Кустова<sup>1\*+</sup> Татьяна Петровна,  
Колотаев<sup>2</sup> Антон Владимирович, Хачатрян<sup>2</sup> Дереник Саркисович

<sup>1</sup> Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.  
ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: +7 (493) 237-37-03. E-mail: kustova\_t@mail.ru

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт». пл. Академика Курчатова, 1. г. Москва, 123182. Россия.

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** квантово-химическое моделирование, механизм реакции, поверхность потенциальной энергии, трифенилфосфин, галогеналканы.

### Аннотация

Путем расчета потенциальных кривых и ППЭ процессов методом *RHF/SBKJC* в программном пакете Firefly 7.1.G проведено квантово-химическое моделирование ряда механизмов реакций трифенилфосфина с 1,1,1,2,2-пентафтор-4-иодбутаном и 1-йодперфторбутаном: механизма, на первой стадии которого образуется четвертичная фосфониевая соль, тримолекулярного механизма, и механизма, реализация которого предполагает образование комплекса трифенилфосфин-галогеналкан на первой стадии процесса. Для реакции трифенилфосфина с 1,1,1,2,2-пентафтор-4-иодбутаном установлено протекание через стадию образования четвертичной фосфониевой соли, тогда как в реакции трифенилфосфина с 1-йодперфторбутаном алкилирование трифенилфосфина не происходит; вместо этого у молекулы галогеноалкана отщепляется атом фтора. Рассчитаны величины энергетических барьеров первых стадий реакций трифенилфосфина с 1,1,1,2,2-пентафтор-4-иодбутаном и 1-йодперфторбутаном – 149.5 кДж/моль и 267.5 кДж/моль, соответственно; они свидетельствуют о большей вероятности образования соли фосфония в реакции трифенилфосфина с 1,1,1,2,2-пентафтор-4-иодбутаном по сравнению с образованием продукта реакции трифенилфосфина с 1-йодперфторбутаном с отщеплением атома фтора. Оценка возможности протекания реакции трифенилфосфина с 1-йодперфторбутаном по тримолекулярному механизму позволила установить, что в случае его реализации может образовываться устойчивая пентакоординированная структура в форме тригональной бипирамиды, не соответствующая ни одному из предполагаемых механизмов; рассчитанная величина энергии активации такого процесса – 518.3 кДж/моль крайне высока. Для взаимодействия трифенилфосфина с 1-йодперфторбутаном установлена возможность образования комплекса трифенилфосфин-галогеналкан в первой стадии реакции. Низкая энергия активации образования комплекса – 44.6 кДж/моль подтверждает возможность реализации такого процесса. Путем моделирования второй стадии реакции трифенилфосфина с 1-йодперфторбутаном – взаимодействия комплекса трифенилфосфин-1-йодперфторбутан с молекулой 1-йодперфторбутана, показано, что образование продуктов данной стадии в соответствии со схемой механизма требует крайне жестких условий, так как рассчитанная энергия активации процесса составляет ~790 кДж/моль. Выдвинуто предположение об участии во второй стадии реакции двух комплексов трифенилфосфин-1-йодперфторбутан и предложен новый вариант ее механизма.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Колотаев А.В., Хачатрян Д.С. Механизмы реакций трифенилфосфина с галогеналканами: квантово-химическое исследование. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.73. №2. С.33-43. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-2-33

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Колотаев А.В., Хачатрян Д.С. Механизмы реакций трифенилфосфина с галогеналканами: квантово-химическое исследование. *Бутлеровские сообщения А*. 2023. Vol.5. No.1. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-RA/23-5-1-7.