

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ТФП МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АРБУЗОВА ЭТИЛГАЛОГЕНИДОВ С ТРИМЕТОКСИФОСФИНОМ

© 2024 г. А. В. Филиппова^а, М. А. Сызганцева^б, А. П. Галицин^а, О. А. Сызганцева^{а,*}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Россия, 119992 Москва, Ленинские горы, 1с3

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет естественных наук,
кафедра физики, Россия, 125047 Москва, Миусская площадь, 9с3

*e-mail: osyzygantseva@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 20.05.2024 г.

В рамках теории функционала плотности (ТФП) с помощью программы MOLPRO впервые проведено исследование механизма реакции этилхлорида и этилбромидов с триметоксифосфином в неполярной ($\epsilon = 1$) и полярной среде (метанол, $\epsilon = 32.7$). Показано, что реакция проходит в 2 стадии: сначала происходит нуклеофильная атака фосфором атома углерода, за которой следует взаимодействие метила одной из метоксигрупп с галогенидом. Лимитирующей стадией во всех случаях является вторая стадия реакции, барьер которой примерно в 1.5 раза выше, чем барьер первой. Реакционные барьеры ниже для реакции этилбромидов, в то время как энергии стабилизации промежуточных комплексов и продуктов практически одинаковы для хлорида и бромидов. Температура в целом слабо влияет на реакционный профиль, за исключением энтропийной дестабилизации начального комплекса. В то же время использование полярного растворителя ускоряет реакционный процесс, понижая барьеры и стабилизируя интермедиаты, и может быть рекомендовано для проведения реакции.

Ключевые слова: образование связи C–P, теория функционала плотности, кинетика реакции, влияние растворителя, температурный эффект.

DOI: 10.31857/S0514749224080086 EDN: QZYEMW

ВВЕДЕНИЕ

Образование связи углерод–фосфор в реакции Арбузова является эффективным подходом для получения различных фосфорорганических соединений, однако кинетика данного процесса и физико-химические факторы, влияющие на нее, остаются малоизученными.

Методы образования связи углерод–фосфор ($C(sp^3)-P$) лежат в основе синтеза фосфорорганических соединений (ФОС), многие из которых являются биологически активными веществами и лигандами каталитически активных металлокомплексов [1–5]. Некоторые ФОС, в частности,

сложные эфиры фосфорных кислот, применяются в качестве высокоэффективных инсектицидов, например, хлорофос и другие. Кроме того, к ряду ФОС относятся активно используемые в сельском хозяйстве гербициды (глифосат [6, 7], глюфосинат аммоний [8] и пр.) (рис. 1).

В то же время в различных областях органического синтеза фосфиновые лиганды участвуют в каталитических реакциях от кросс-сочетания (реакция Соногаширы) до селективного гомогенного гидрирования (реакция с катализатором Уилкинсона) [9].

Эффективным методом синтеза, предполагающим использование ФОС, являются реакции Виттига [10,11] и Хорнера–Уодсворта–Эммонса [12–17], дающие возможность осуществить переход между различными классами органических веществ: от карбонильных соединений к алкенам.

Для создания прекурсоров вышеперечисленных реакций важное значение имеет реакция Михаэлиса–Арбузова, фактически ставшая удобным способом получения фосфонатов $R'-P(O)(OR)_2$ [18]. В классическом варианте реакция Арбузова (реакция Михаэлиса–Арбузова, перегруппировка Арбузова) представляет собой алкилирование триалкилфосфитов алкилгалогенидами с образованием диалкилфосфонатов (схема 1) [19].

В настоящее время ведутся попытки оптимизации технологии процессов получения прекурсоров по реакции Арбузова, для чего необходимо понимание физико-химических факторов, влияющих на кинетику превращения. Однако, несмотря на важность данного аспекта, систематических исследований кинетики данных реакций, включая влияние структуры и состава реагентов, растворителя и температуры, а также других физико-химических факторов, позволяющих изменять кинетику реакции, не проводилось. И только в одной из недавних статей были приведены расчетные данные для реак-

ции взаимодействия (2-хлор/бромэтил)бензола или метилхлорида/метилбромид с триметилфосфитом [20].

В данной работе проведено теоретическое исследование реакции этилхлорида/этилбромид с триметилфосфитом методами квантовой химии с целью анализа влияния природы галогена, растворителя и температуры на кинетику данной реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для теоретического исследования реакции этилхлорида и этилбромид с триметилфосфитом были построены соответствующие структурные модели, и в рамках теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP [21–23] проведено моделирование превращения реагентов в фосфонат и соответствующий метилгалогенид. Показано, что реакция протекает в 2 стадии. Атом фосфора, входящий в состав триметилфосфита, имеет неподеленную электронную пару, которая на первой стадии взаимодействия атакует субстрат — алкилгалогенид, в результате чего получает подвижность галогенид-ион, который становится хорошей уходящей группой. На второй стадии реакции происходит атака галогенид-ионом одной из метоксигрупп фосфониевой соли с образованием метилгалогенида и упрочнением связи между кис-

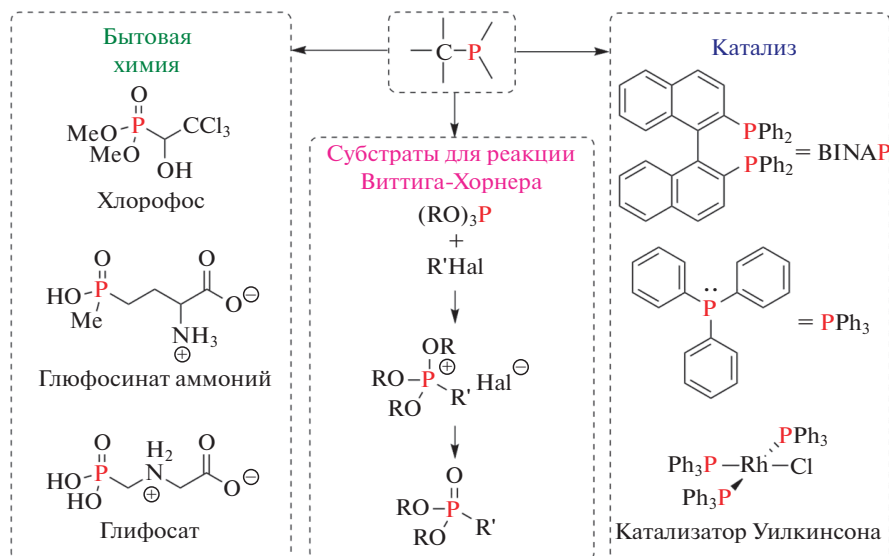
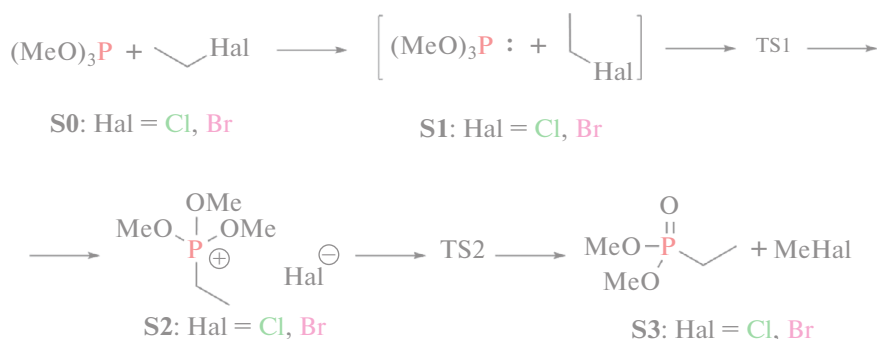


Рис. 1. Применение соединений, содержащих связь C–P, в прикладных областях органического синтеза и катализа, в агрохимии и бытовой химии

Схема 1. Стадии реакции Арбузова этилгалогенидов с триметилфосфитом.

лородом и фосфором (что является энергетически выгодным также по причине особого свойства фосфора — оксигенофильности) во втором ожидаемом продукте — фосфонате. Стадии изучаемой реакции представлены на схеме 1, а структура соответствующих реагентов, переходных состояний, продуктов и интермедиатов — на рис. 2.

Рассматриваемые реакции моделировали как в газовой фазе с диэлектрической постоянной $\epsilon = 1$, так и в сильно-поляризованной среде, представленной метанолом (в рамках модели COSMO [24]) как часто используемым для данной реакции растворителем с высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 32.7$. Реакцию в газовой фазе можно рассматривать также как реакцию в неполярной или малополярной среде, а реакцию в метаноле — как реакцию в сильнополярной органической среде. Кванто-

вохимические расчеты показывают, что схема реакции и структуры интермедиатов в неполярной и полярной средах очень схожи.

В структуре переходного состояния первой стадии реакции Арбузова происходит разрыв связи между атомом галогена и атомом углерода, координированным 3 заместителями — 2 атомами водорода и метильной группой. При этом образуется связь С–Р. На второй стадии реакции формируется связь между атомом галогена и атомом углерода, находящимся в окружении 3 атомов водорода и изначально принадлежащим триметилфосфиту. При этом происходит разрушение связи углерод–кислород. Связь атома фосфора с атомом кислорода становится более прочной. Интересно отметить, что длины связей между ключевыми реакционными атомами слабо зависят от полярности растворителя, замет-

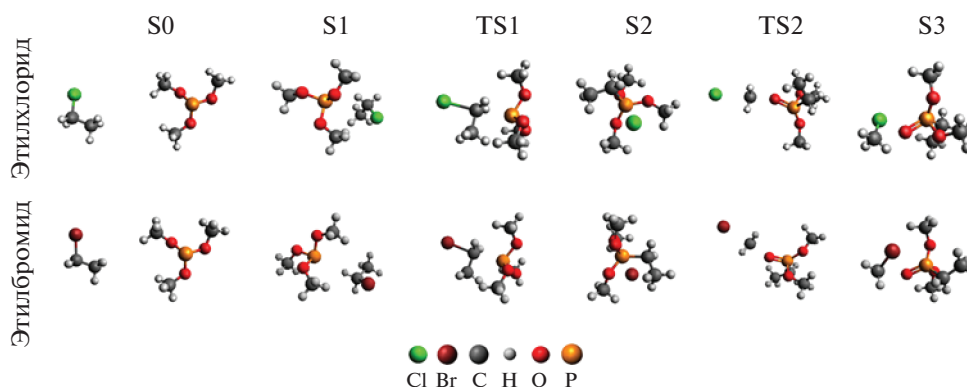


Рис. 2. Структура интермедиатов, переходных состояний и продуктов реакции образования фосфоната и метилгалогенидов по реакции Арбузова: **S0** — изолированные реагенты, **S1** — комплекс реагентов, **TS1** — первое переходное состояние, **S2** — комплекс-интермедиат, **TS2** — второе переходное состояние, **S3** — продукты реакции

но сказывается полярность только на длине связи $P=O$. Длины связей между ключевыми атомами в оптимизированных структурах исходных веществ, предложенных интермедиатов и продуктов представлены на рис. 3.

В преактивационном комплексе **S1**, по сравнению с изолированными реагентами, длины связи $C-Hal$ больше в случае проведения реакции в растворителе – метаноле. При этом, как правило, более длинные связи легче подвергаются разрыву. Длины связей $C-P$ в интермедиате **S2**, полученном как из хлорэтана, так и из бромэтана, имеют схожие значения и, следовательно, имеют прочность одного порядка и в газовой фазе, и в метаноле.

При переходе от газовой фазы к растворителю связь $C-P$ в продукте **S3** становится короче на 0.3–0.4 Å. Вероятно, полярный продукт сольватируется полярным метанолом, и связь $C-P$ упрочняется по сравнению со связью в газовой фазе, что делает более выгодным формирование продукта реакции.

Связанные с атомами кислорода метильные группы предположительно испытывают взаимное

отталкивание и способны к вращению, что делает эквивалентные связи $P-O$ неодинаковыми, в результате чего изолированный триметилфосфит **S0**, а также интермедиат **S2** приобретают несимметричное строение. Этим можно объяснить и различные длины связи $P-O$ в структуре продукта **S3**. Связь $P=O$ в продукте **S3** ожидаемо является более короткой и более прочной, чем связь $P-O$.

Во всех рассматриваемых случаях переходные состояния имеют тригонально-бипирамидальное строение, что характерно для реакций нуклеофильного замещения. Структуры переходных состояний и соответствующие им мнимые частоты колебаний представлены на рис. 4.

Проведенный нами квантово-механический расчет в предположении предложенного механизма свидетельствует о том, что энергия нулевых колебаний (ZPE) оказывает слабое влияние как на энергетические барьеры обеих стадий реакции Арбузова, так и на стабильность интермедиатов и продуктов. Электронная энергия при 0 К с учетом ZPE, а также значения термодинамических функций, получен-

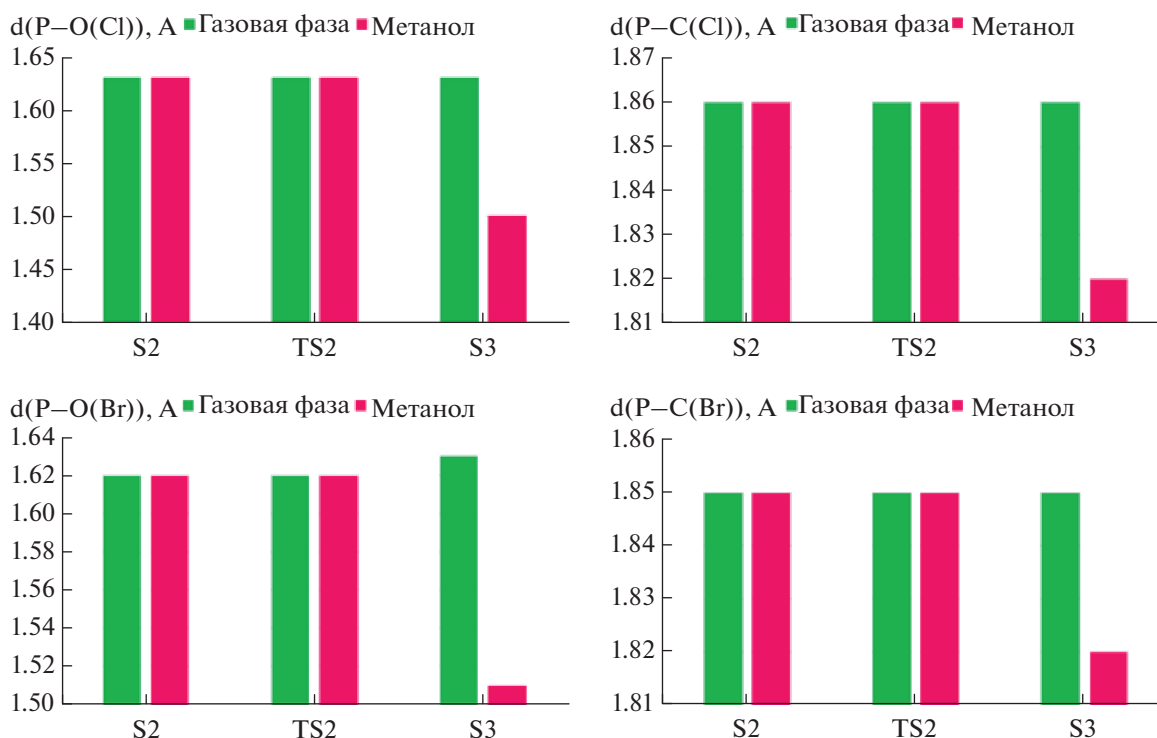


Рис. 3. Длины связей $C-P$ и $P-O$ в ключевых интермедиатах и продуктах реакции в газовой фазе и метаноле

ные квантово-химическими методами для реакции в газовой фазе (рис. 5) и растворителе (рис. 6) при температуре 298.15 К и давлении 1 атм, представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Расчеты показывают, что предложенный преактивационный комплекс **S1**, по сравнению с изолированными реагентами, стабилен только при рассмотрении электронной энергии (ΔE), электронной энергии с учетом поправки на нулевые колебания ($\Delta E + ZPE$) и энтальпии (ΔH), в то время как именно энтропийный вклад дестабилизирует его. Практически это может означать, что повышение температуры понижает устойчивость преактивационного комплекса и повышает барьер первой стадии реакции, который в этом случае должен рассчитываться по отношению к триметилфосфиту **S0**. В газовой фазе и в растворителе барьер первой стадии реакции повышается примерно на 10 и 13 ккал/моль, соответственно. Таким образом, снижение подвижности молекул реагентов в среде или по возможности умеренное повышение температуры (нагрев в любом случае необходим для преодоления барьеров реакции) может благоприятно сказываться на проведении первой стадии реакции. Кроме того, для данной стадии может быть особенно важно использование катализатора как в целях обще-

го снижения барьера реакции, так и для фиксации исходных реагентов вблизи друг друга в рамках преактивационного комплекса.

В газовой фазе основное отличие между реакциями с хлорэтаном и бромэтаном оказывается в энергиях переходных состояний, в то время как энергии реагентов **S0** и стабильных интермедиатов **S2** для хлорэтана и бромэтана практически идентичны. Переходные состояния **TS1** и **TS2**, образующиеся в процессе реакции Арбузова, а также конечные продукты **S3**, в случае хлорпроизводных обладают более высокой энергией, чем в случае бромпроизводных. Энергии активации каждой из 2 стадий при введении в виртуальную реакцию бромэтана оказались ниже, чем для системы с хлорэтаном в качестве реагента. Возможное объяснение состоит в том, что реакции нуклеофильного замещения брома протекают легче, чем хлора, поскольку в газовой фазе бром менее нуклеофилен и более мягок, по сравнению с хлором, и поэтому является более хорошей уходящей группой.

В то же время энергетические барьеры реакции, проводимой с использованием растворителя, в обоих случаях оказались ниже, чем реакции, осуществляемой в газовой фазе. В целом, это ожидаемый результат, так как в процессе реакции происходит разрыв и образование полярных связей. В этой ситуации полярная среда благоприятствует стабилизации интермедиатов. Особенно интересно, что полярный метанол значительно стабилизирует промежуточный продукт реакции Арбузова — **S2**. Поэтому реальное понижение энергетического барьера второй стадии реакции не так значительно и составляет около 10 ккал/моль для хлорида и 4 ккал/моль для бромида, что также ожидаемо в связи с меньшей полярностью бромсодержащих интермедиатов. Интересно, что фосфонат **S3**, в отличие от интермедиата **S2**, практически одинаково стабилизирован и в газовой фазе, и в метаноле для хлорэтана и бромэтана. Таким образом, можно сделать вывод о том, что повышение температуры данных реакций слабо влияет на термодинамику процесса и необходимо только для преодоления кинетических барьеров. В то же время использование полярных сред улучшает кинетику реакции, снижая соответствующие реакционные барьеры и значительно стабилизируя промежуточный комплекс **S2**. Кроме того, подходы,

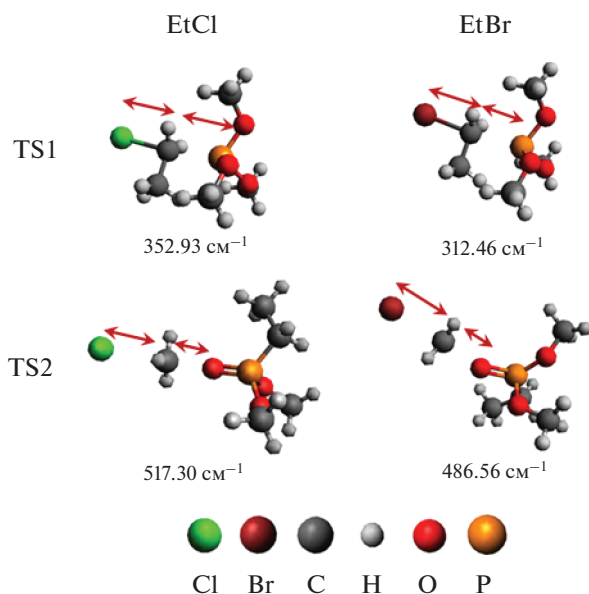


Рис. 4. Переходные состояния, величины и направления мнимых частот колебаний, соответствующих переходным состояниям

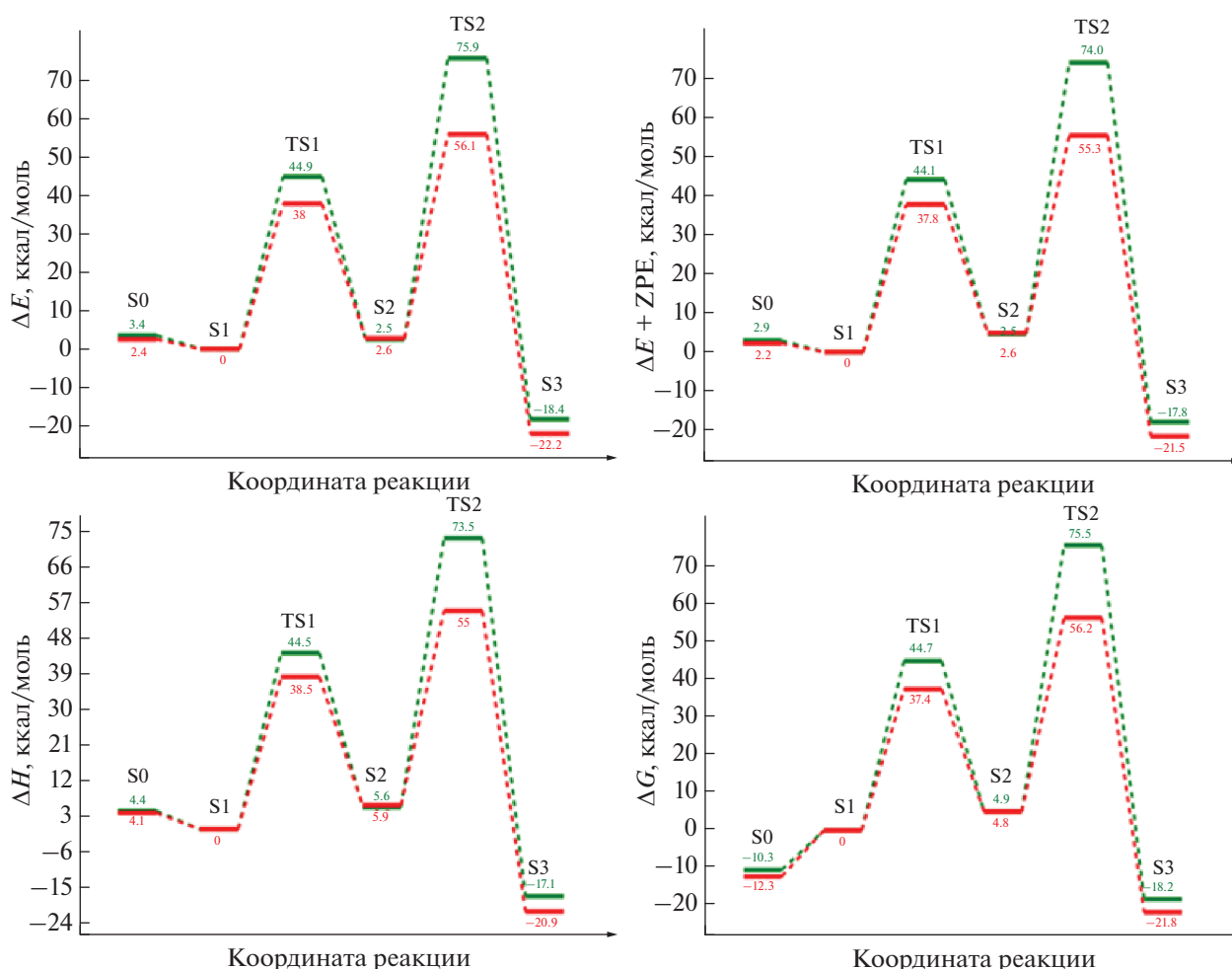


Рис. 5. Энергетические профили реакции Арбузова, осуществляемой в газовой фазе. Здесь и на рис. 6 зеленым цветом обозначен реакционный путь для хлорэтана, красным — для бромэтана

связанные с понижением мобильности реагентов, например, за счет повышения вязкости растворителя при сохранении достаточной скорости диффузии или фиксации реагентов, могут быть благоприятны для проведения первой стадии реакции. Наконец, использование катализатора может быть рекомендовано как для снижения кинетических барьеров реакции, так и для пространственной фиксации реагентов в непосредственной близости друг от друга на первой стадии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование механизмов реакции Арбузова между этилхлоридом/этилбромидом и триметилфосфитом проводили в рамках теории функционала плотности (ТФП) с помощью программного

пакета MOLPRO [25] с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [21–23], часто применяемого для исследований в области органической химии ввиду качественного описания геометрических и энергетических параметров систем. Для описания волновой функции использовали атомный двухэкспоненциальный базисный набор cc-pVDZ [26]. Для нахождения механизма реакции проводили оптимизацию геометрии структур с поиском минимумов, соответствующих интермедиатам, и седловых точек, соответствующих переходным состояниям. Для подтверждения типа стационарных состояний и нахождения соответствующих термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса) при температуре 298.15 К и давлении 1 атм проводили

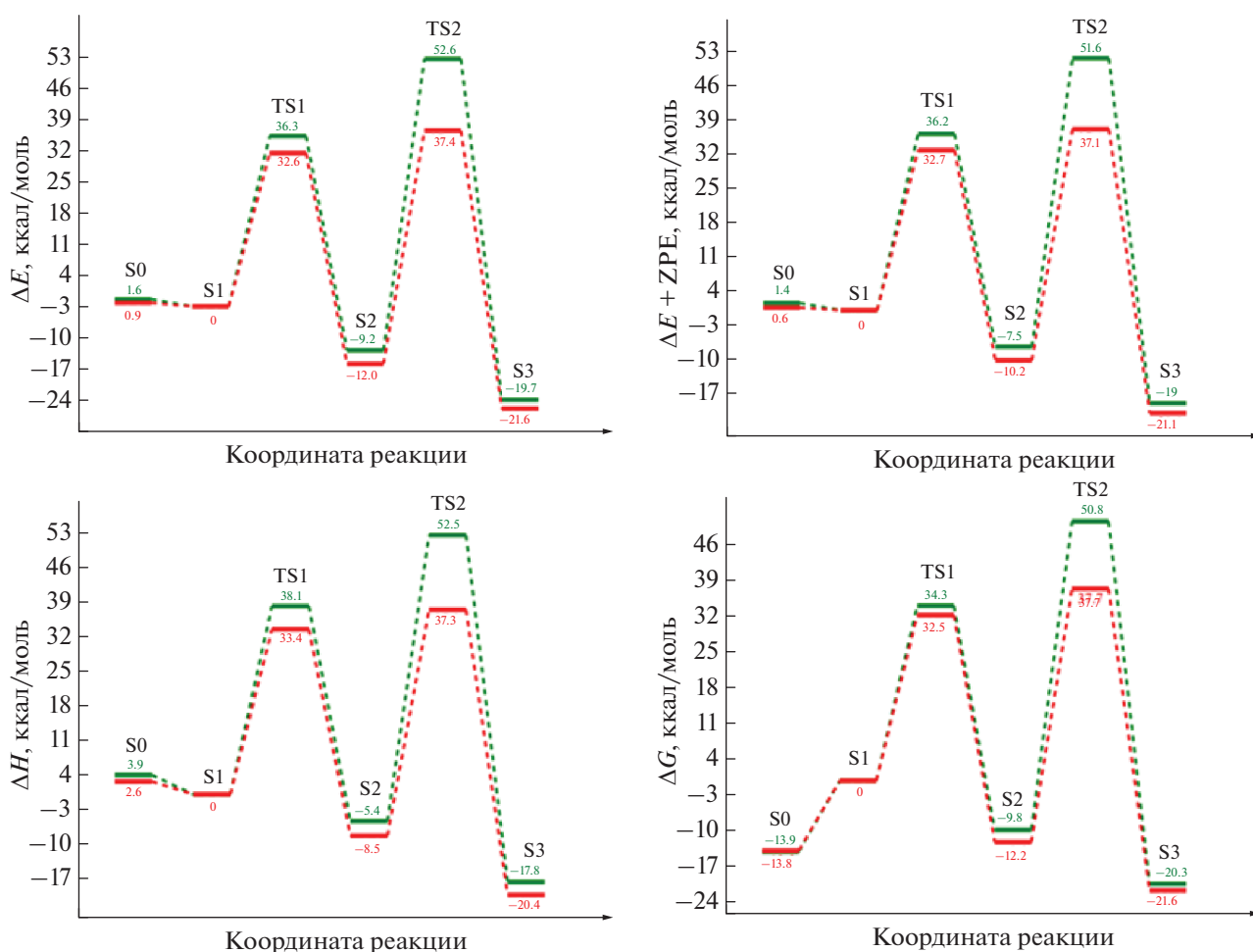


Рис. 6. Энергетические профили реакции Арбузова, осуществляемой в полярной среде – метаноле

дили расчеты колебательных частот в гармоническом приближении. Реакцию моделировали в газовой фазе ($\epsilon = 1$) и в метаноле ($\epsilon = 32.7$) как одним из наиболее полярных растворителей, используемых для данной реакции, с применением сольватационной модели COSMO [24]. Квантово-механические расчеты проводили на суперкомпьютере “Ломоносов-2” [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен механизм реакции Арбузова на примере взаимодействия хлор- и бромэтана с триметилфосфитом. Данная реакция представляет собой последовательное двойное нуклеофильное замещение с образованием соответствующих тригонально-бипирамидальных переходных состояний. Установлено, что температура не оказывает сильного влияния на энергетические барьеры и стабильность. Про-

межуточный продукт S_2 реакции в газовой фазе дестабилизирован по сравнению с комплексами S_1 и S_3 . В то же время при проведении реакции в метаноле за счет полярности растворителя происходит сольватация полярного соединения S_2 и понижение его энергии относительно предактивационного комплекса S_1 и реагентов S_0 . Предактивационный комплекс S_1 может дестабилизироваться по сравнению с изолированными реагентами S_0 из-за энтропийного вклада, поэтому рекомендуется снижение подвижности реагентов и использование умеренных температур. Также может быть рекомендовано использование катализатора не только для понижения непосредственно реакционных барьеров, но и для фиксации исходных реагентов в предактивационном комплексе. В газовой фазе бром менее нуклеофилен и, являясь более хорошей уxo-

Таблица 1. Термодинамические характеристики интермедиатов и продуктов реакции Арбузова в газовой фазе. За уровень отсчета в каждом случае принят комплекс **S1**

Субстрат	Стационарная точка	ΔE , ккал/моль	$\Delta E + \text{ZPE}$, ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
EtCl	S0	3.44	2.94	4.42	−10.53
	S1	0.00	0.00	0.00	0.00
	TS1	44.90	44.14	44.50	44.66
	S2	2.47	4.62	5.55	4.85
	TS2	75.86	74.04	73.54	75.53
	S3	−18.35	−17.81	−17.09	−18.23
EtBr	S0	2.43	2.16	4.07	−12.26
	S1	0.00	0.00	0.00	0.00
	TS1	37.99	37.77	38.54	37.41
	S2	2.63	4.88	5.93	4.82
	TS2	56.11	55.25	55.03	56.19
	S3	−22.21	−21.50	−20.89	−21.76

Таблица 2. Термодинамические характеристики интермедиатов и продуктов реакции Арбузова в метаноле. За уровень отсчета в каждом случае принят комплекс **S1**

Субстрат	Стационарная точка	ΔE , ккал/моль	$\Delta E + \text{ZPE}$, ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
EtCl	S0	1.64	1.39	3.91	−13.85
	S1	0.00	0.00	0.00	0.00
	TS1	36.33	36.23	38.05	34.30
	S2	−9.17	−7.49	−5.37	−9.82
	TS2	52.62	51.55	52.48	50.75
	S3	−19.71	−19.00	−17.78	−20.31
EtBr	S0	0.93	0.64	2.57	−13.84
	S1	0.00	0.00	0.00	0.00
	TS1	32.55	32.67	33.35	32.51
	S2	−11.96	−10.20	−8.53	−12.24
	TS2	37.39	37.12	37.25	37.66
	S3	−21.62	−21.05	−20.37	−21.60

дующей группой по сравнению с хлором, обладает большей подвижностью. В метаноле характеристики интермедиатов для хлора и брома сближаются за исключением переходного состояния **TS2**, также наблюдается общее понижение барьеров реакции и интермедиатов. Таким образом, использование полярного растворителя способствует протеканию реакции и может быть рекомендовано для ее ускорения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Филиппова Анастасия Викторовна

Сызганцева Мария Алексеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8070-104X>

Галицин Александр Павлович

Сызганцева Ольга Алексеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0270-4621>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glueck D.S., *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, *31*, 65–100. doi 10.1007/978-3-642-12073-2_4
2. Abakumov G.A., Piskunov A.V., Bochkarev M.N., Dzhe-milev U.M., Fedushkin I.L., Egorov M.P., Ananikov V.P., Averin A.D., Beletskaya I.P., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H., Burilov A.R., Gordeev E.G., Muzafarov A.M., Karasik A.A., Trofimov B.A., Cherkasov V.K., Trifonov A.A., Mironov V.F., Andreev M.V., Syroeshkin M.A., Gusarova N.K., Eremin D.B., Dyakonov V.A., Vereshchagin A.N., Jouikov V.V., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononevich Yu.N., Temnikov M.N., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Amosova S.V., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., *Russ. Chem. Rev.*, **2018**, *87*, 393. doi 10.1070/RCR4795
3. Beletskaya I.P., Kazankova M.A., *Russ. J. Org. Chem.*, **2002**, *38*, 1391–1430. doi 10.1023/A:1022685801622
4. Schwan A.L., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 218–224. doi 10.1039/B307538A
5. Selikhov A.N., Plankin G.S., Cherkasov A.V., Shavyrin A.S., Louyriac E., Maron L., Trifonov A.A., *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 5325–5334. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b00490
6. Потапов Р., *Химия, изменившая мир*, Издательские решения, **2018**.
7. Кузнецова Е.М., Чмиль В.Д., *Современные проблемы токсикологии*, **2010**, *1*, 87–95. ISSN 1609-0446
8. Schwartz D., Berger S., Heinzelmann E., Muschko K., Welzel K., Wohlleben W., *Appl. Environ. Microbiol.*, **2004**, *70*, 7093–7102. doi 10.1128/AEM.70.12.7093-7102.2004
9. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П., *Органическая химия в 4-х частях*, Москва: Лаборатория знаний, **2022**.
10. Maryanoff B.E., Reitz A.B., *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 863–927. doi 10.1021/cr00094a007
11. Byrne P.A., Gilheany D.G., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 6670–6696. doi 10.1039/c3cs60105f
12. Wadsworth W., *Org. React.*, **1977**, *25*, 73–253. doi 10.1002/0471264180.or025.025
13. Horner L., Hoffmann H.M.R., Wippel H.G., *Ber.*, **1958**, *91*, 61–63. doi 10.1002/cber.19580910113
14. Horner L., Hoffmann H.M.R., Wippel H.G., Klahre G., *Ber.*, **1959**, *92*, 2499–2505. doi 10.1002/cber.19590921017
15. Wadsworth W.S., Jr., Emmons W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 1733. doi 10.1021/ja01468a042
16. Wadsworth W.S., Jr., Emmons W.D., *Org. Synth.*, **1973**, *5*, 547. doi 10.15227/orgsyn.045.0044
17. Wadsworth W.S., Jr., Emmons W.D., *Org. Synth.*, **1965**, *45*, 44. doi 10.15227/orgsyn.045.0044
18. Ferao A.E., *J. Phys. Chem.*, **2017**, *121*, 6517–6522. doi 10.1021/acs.jpca.7b06262
19. Michaelis A., Kaehne R., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1898**, *31*, 1048–1055. doi 10.1002/cber.189803101190
20. Toupay T., Monbaliu J.-C.M., *Org. Process Res. Dev.*, **2022**, *26*, 467–478. doi 10.1021/acs.oprd.1c00472
21. Becke A.D., **1988**, *38*, 3098–3100. doi 10.1103/physrev.38.3098

22. Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G., *Phys. Rev.*, **1988**, 37, 785–789.
doi 10.1103/physrevb.37.785
23. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M., *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200–1211.
doi 10.1139/P80-159
24. Klamt A., Schüürmann G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1993**, 799–805.
doi 10.1039/P29930000799
25. Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, 242–253.
doi 10.1002/wcms.82
26. Dunning T., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007.
doi 10.1063/1.456153
27. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Y., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A., *Supercomput. Front. Innov.*, **2019**, 6, 4–11.
doi 10.14529/jsfi190201

Theoretical Study by DFT Method of the Arbuzov Reaction Mechanism Between Ethyl Halogenides and Trimethoxyphosphine

A. V. Filippova^a, M. A. Syzgantseva^b, A. P. Galitsin^a, and O. A. Syzgantseva^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Russia, 119992 Moscow, Leninskie Gory, 1 building 3*

^b*Mendelev University of Chemical Technology, Department of Physics, Russia, 125047 Moscow, Miusskaya Ploshchad, 9 building 3*

*e-mail: osygzantseva@gmail.com

Received April 18, 2023; Revised May 15, 2023; Accepted May 20, 2023

The mechanism of the reaction between ethyl chloride or ethyl bromide with trimethoxyphosphine in a non-polar ($\epsilon = 1$) and polar medium (methanol, $\epsilon = 32.7$) was studied within the density functional theory (DFT) using MOLPRO program. It was shown that the reaction occurs in 2 stages: first, a nucleophilic attack of the carbon atom by phosphorus occurs, followed by the interaction of methyl of one of the methoxy groups with the halide. The limiting stage in all cases is the second stage of the reaction, the barrier of which is approximately 1.5 times higher than the barrier of the first. The reaction barriers are lower for the reaction of ethyl bromide, while the stabilization energies of the intermediate complexes and products are almost the same for chloride and bromide. Temperature in general has little effect on the reaction profile, with the exception of entropic destabilization of the initial complex. At the same time, the usage of a polar solvent accelerates the reaction process, lowering the barriers and stabilizing the intermediates, and can be recommended for carrying out the reaction.

Keywords: formation of C–P bond, density functional theory, reaction kinetics, solvent effect, temperature effect