

УДК 539.196+547.314+544.353

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ  
АЦЕТИЛЕН—ГИДРОКСИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА—ДМСО**© 2009 Н.М. Витковская<sup>1</sup>, В.Б. Кобычев<sup>1\*</sup>, Е.Ю. Ларионова<sup>1</sup>, И.Л. Зайцева<sup>1</sup>,  
Б.А. Трофимов<sup>2</sup><sup>1</sup>Иркутский государственный университет<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 6 мая 2008 г.

В рамках неэмпирического подхода, а также с использованием метода функционала плотности исследовано формирование сольватных оболочек недиссоциированных гидроксидов щелочных металлов соответствующих катионов и гидроксид-иона в диметилсульфоксиде (ДМСО), а также комплексов, в которых окружение щелочного металла содержит, наряду с молекулами растворителя, координированную молекулу ацетилена. Показано, что координационное число гидроксид-иона в ДМСО равно четырем. Продемонстрировано, что сольватированные катионы щелочных металлов неспособны образовывать  $\pi$ -комплексы с молекулой ацетилена, тогда как внедрение молекулярного ацетилена в сольватную оболочку недиссоциированных NaOH и KOH возможно.

**Ключевые слова:** щелочные металлы, гидроксиды, катионы, гидроксид-ион, диметилсульфоксид, ацетилен, координация, сольватация, неэмпирические расчеты.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние три десятилетия наблюдается повышение интереса к сверхосновным средам вообще и их использованию в органическом синтезе на основе ацетилена в частности [1—3]. В таких средах осуществляются уникальные реакции, например, получение пирролов из кетоксимов и ацетилена в одну синтетическую стадию [4—6]. В ряде случаев реакции, традиционно проводящиеся при высоких температурах и давлениях, при использовании сред с повышенной основностью идут при атмосферном давлении и умеренных температурах [3].

Наиболее универсальной из суперосновных сред и в то же время одной из самых доступных, стабильных и удобных в обращении является система КОН/ДМСО. Повышенную основность этой системы традиционно связывают со специфической сольватацией катиона в среде, слабо сольватирующей анионы [7]. Это позволяет в первом приближении пренебречь присутствием катиона в реакционной среде при обсуждении и моделировании механизмов реакций. Подход к изучению механизмов реакций, осуществляющихся в суперосновных средах, на основании неэмпирических квантово-химических исследований поверхностей потенциальной энергии в предположении, что эти реакции происходят по анионному механизму, и учитывающий влияние растворителя в рамках континуальной модели IEFPCM [8, 9], был успешно применен при исследовании механизмов протонной миграции в алкенах и алкинах [10], взаимодействия анионов пирролов с сероуглеродом [11—13], превращений ненасыщенных соединений с двойной связью C=N [14], процессов винилирования метанола [15], пиррола и азопиррола [16].

В то же время природа катиона щелочного металла в ряде случаев оказывает существенное влияние на ход реакций, в частности, с участием ацетилена. На основании неэмпирических

\* E-mail: gimli@cc.isu.ru

квантово-химических расчетов для газовой фазы [17—19]  $\pi$ -координация катионом металла или недиссоциированной молекулой щелочи рассматривается как важная составляющая активации молекулы ацетилена по отношению к нуклеофильному агенту [3]. В этих работах на основании расчетов модельных соединений впервые было высказано предположение, что различие в способности катионов активировать молекулу ацетилена по отношению к нуклеофилам связано с различием в прочности их связей с молекулой ДМСО. То же, в сущности, объяснение предложено недавно [20] на основании исследования координации катионов натрия и калия с молекулами ДМСО в рамках RHF/6-31G\* и B3LYP/6-31G\*. При этом, однако, ни процесс замещения ДМСО молекулой ацетилена в координационной сфере катиона щелочного металла, ни строение образующихся сольватированных комплексов не изучались.

В данной работе проведено неэмпирическое квантово-химическое исследование координации молекулы ацетилена металлическим центром в среде, содержащей сольватированные в ДМСО гидроксиды щелочных металлов. С этой целью рассмотрено взаимодействие с молекулами диметилсульфоксида недиссоциированных гидроксидов, продуктов их диссоциации, а также комплексов, в которых окружение щелочного металла содержит, наряду с молекулами растворителя, координированную молекулу ацетилена. Расчеты проведены по программе GAUSSIAN-98 [21].

### СОЛЬВАТНЫЕ ОБОЛОЧКИ КАТИОНОВ И ГИДРОКСИД-ИОНА

Координация молекул ДМСО катионами металлов ранее уже была исследована в рамках методов RHF/6-31G\* и B3LYP/6-31G\* [20, 22]. Найдено, что координационные числа  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  равны 4, 5 и 6 соответственно.

Рассчитанная нами в рамках метода RHF/6-31G\* энтальпия образования  $\text{M}^+ \cdot \text{DMSO}$  уменьшается в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  от  $-66,3$  в  $\text{Li}^+ \cdot \text{DMSO}$  до  $-46,7$  в  $\text{Na}^+ \cdot \text{DMSO}$  и  $-34,6$  ккал/моль в  $\text{K}^+ \cdot \text{DMSO}$ . Эти значения несколько выше приводимых авторами [20, 22] энергий образования соответствующих комплексов без учета колебательных поправок. С увеличением числа молекул растворителя в координационной сфере катиона энергия связывания каждой следующей молекулы ДМСО уменьшается. При формировании первой координационной сферы катиона натрия, состоящей из пяти молекул ДМСО, тепловой эффект  $\Delta H^{298}$  реакции



рассчитанный нами в приближении RHF/6-31G\*, составляет  $-46,4$ ,  $-37,6$ ,  $-24,9$ ,  $-19,5$  и  $-12,7$  ккал/моль для  $n = 1-5$ . В случае катиона калия, координационная сфера которого включает 6 молекул растворителя, эти значения составляют  $-34,6$ ,  $-27,0$ ,  $-20,3$ ,  $-14,4$ ,  $-13,8$  и  $-9,7$  ккал/моль для  $n = 1-6$  соответственно. Полученные нами значения энтальпии образования  $\text{K}^+ \cdot n\text{DMSO}$  последовательно возрастают с увеличением  $n$ , тогда как приводимые в [20] энергии образования без учета колебательных поправок предсказывают для пятой присоединяемой молекулы ДМСО бóльшую энергию связывания, чем для четвертой.

Легко видеть, что суммарная энергия образования комплексов  $\text{Na}^+ \cdot 5\text{DMSO}$  ( $-141,1$ ) и  $\text{K}^+ \cdot 6\text{DMSO}$  ( $-119,8$  ккал/моль) значительно превышают экспериментально определяемую энтальпию сольватации катионов натрия ( $-113,2$ ) и калия ( $-94,0$  ккал/моль) в диметилсульфоксиде [23], но их относительная разность передается вполне удовлетворительно. Завышение энергий взаимодействия, очевидно, не связано с ошибкой суперпозиции базисных наборов: переход к базису 6-311++G\*\* не изменяет энергии связывания  $\text{Na}^+ \cdot \text{DMSO}$  по сравнению с расчетом RHF/6-31G\*, а в случае  $\text{Na}^+ \cdot 2\text{DMSO}$  расширение базисного набора приводит даже к увеличению суммарной энергии связывания на  $1,6$  ккал/моль. Использование частично учитывающего эффекты электронной корреляции метода функционала плотности в варианте B3LYP/6-31G\* не приводит к существенному изменению энергии связывания  $\text{Na}^+ \cdot n\text{DMSO}$ , тогда как для  $\text{K}^+ \cdot n\text{DMSO}$  предсказывает бóльшую, чем метод RHF/6-31G\*, энергию связи третьей и последующих молекул ДМСО с катионом [20]. В результате метод функционала плотности в еще большей степени переоценивает взаимодействие катиона калия с растворителем: энергия обра-

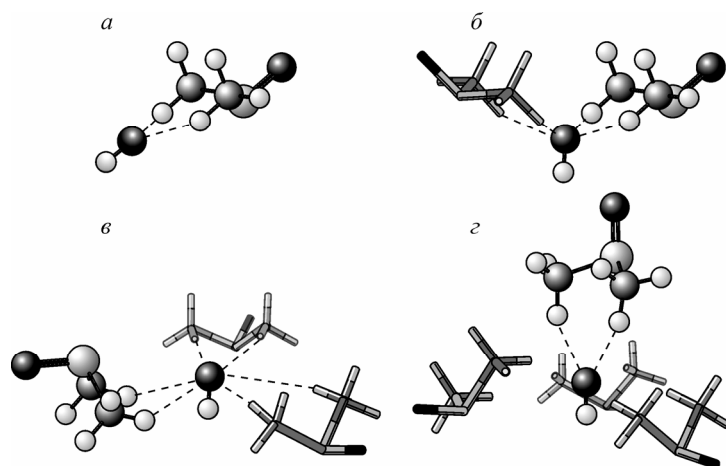


Рис. 1. Комплексы  $\text{OH}^- \cdot n\text{DMSO}$   
( $n = 1 - 4$ )

зования  $\text{K}^+ \cdot 6\text{DMSO}$  в методе  $\text{B3LYP/6-31G}^*$  достигает 126,6 ккал/моль и отличается от энергии образования  $\text{Na}^+ \cdot 5\text{DMSO}$  лишь на 11 ккал/моль.

Гидроксид-ион координирует молекулу диметилсульфоксида по типу Н-связи между атомом кислорода  $\text{OH}^-$  и двумя протонами метильных групп ДМСО (рис. 1, а).

В работе [24] энергия связывания в этом комплексе оценена в расчетах  $\text{RHF/6-31G}^*$  и  $\text{B3LYP/6-31G}^*$  в 38,4 и 51,2 ккал/моль соответственно. Эти оценки, однако, представляются сильно завышенными вследствие отсутствия в базисном наборе диффузных функций. Ошибка, возникающая, прежде всего, при описании гидроксид-иона, не может быть компенсирована ни дополнительным расщеплением функций валентной оболочки, ни введением поляризационных функций (табл. 1). Исследование влияния базисного набора на энергетические характеристики комплекса  $\text{OH}^- \cdot \text{DMSO}$  показывает, что базис  $6-31+\text{G}^*$  вполне достаточен для описания энергии взаимодействия гидроксид-иона с ДМСО: его расширение вплоть до  $6-311++\text{G}^{**}$  приводит к изменениям, не превышающим 0,5 ккал/моль как в расчетах  $\text{RHF}$ , так и при переходе ко второму порядку теории возмущений Меллера—Плессе ( $\text{MP2}$ ). Учет эффектов корреляции во втором порядке теории возмущений увеличивает энергию взаимодействия на 3—3,5 ккал/моль. Близкие значения энергии взаимодействия получены в рамках метода функционала плотности, при этом оценки, полученные с использованием базиса  $6-31+\text{G}^*$  для потенциала  $\text{B3LYP}$  ( $\Delta E = -29,8$  ккал/моль,  $\Delta H = -20,0$  ккал/моль) несколько ниже, а для потенциала  $\text{PW91}$  ( $\Delta E = -32,5$  ккал/моль,  $\Delta H = -32,2$  ккал/моль) — несколько выше, чем предоставляемые расчетом  $\text{MP2/6-31}+\text{G}^*$ .

Формирование ближней сольватной оболочки гидроксид-иона рассмотрено в рамках метода  $\text{RHF/6-31}+\text{G}^*$ . Теплота образования  $\Delta H$  комплекса  $\text{OH}^- \cdot \text{DMSO}$  в этом приближении составляет  $-26,7$  ккал/моль. Присоединение второй молекулы ДМСО приводит к комплексу симметрии  $\text{C}_{2v}$   $\text{OH}^- \cdot 2\text{DMSO}$  (см. рис. 1, б), теплота этой реакции равна  $-17,8$  ккал/моль, а энергия свя-

Т а б л и ц а 1

Изменение полной ( $\Delta E$ ) и внутренней ( $\Delta U = \Delta E + \Delta ZPE$ ) энергии, энтальпии ( $\Delta H$ ) и свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при образовании комплекса  $\text{OH}^- \cdot \text{DMSO}$  (ккал/моль) для различных базисных наборов

Параметр	6-31G*	6-31G**	6-31+G*	6-31++G**	6-311G	6-311G*	6-311+G*	6-311++G**
RHF								
$\Delta E$	-38,5	-39,6	-27,9	-28,3	-45,9	-41,4	-29,1	-28,5
$\Delta U$	-36,7	-37,7	-26,4	-26,8	-44,0	-39,6	-27,1	-26,4
$\Delta H$	-38,0	-38,5	-26,7	-27,2	-44,5	-40,1	-27,5	-27,1
$\Delta G$	-28,5	-29,5	-18,6	-19,0	-36,0	-31,9	-19,3	-18,2
MP2								
$\Delta E$	-47,7	-48,7	-31,4	-31,7	-54,6	-51,4	—	-31,9
$\Delta U$	-45,9	-46,8	-29,8	-30,2	-52,6	-49,5	—	-29,8
$\Delta H$	-47,1	-47,5	-30,2	-30,6	-53,2	-50,1	—	-30,5
$\Delta G$	-40,5	-38,6	-22,0	-22,5	-44,7	-41,9	—	-21,6

зывания, приходящаяся на одну молекулу ДМСО, составляет 22,3 ккал/моль. В комплексе симметрии  $C_{2v}$  сохраняется в целом структура фрагмента  $\text{OH}^- \cdot \text{DMSO}$ , изменяется лишь величина угла  $\text{HOS}$  и увеличивается расстояние между атомом серы и кислородным атомом гидроксид-иона.

Добавление следующей, третьей молекулы ДМСО с сохранением той же схемы координации должно приводить к комплексу симметрии  $C_{3v}$ , однако молекулы ДМСО при этом испытывают сильное взаимное отталкивание, и энергия присоединения третьей молекулы растворителя с образованием структуры  $C_{3v}$  составляет лишь  $-10,3$  ккал/моль. В то же время оказывается, что третью молекулу ДМСО можно разместить несколько иным способом, так, чтобы связь  $\text{S}=\text{O}$  занимала относительно связи  $\text{O}-\text{H}$  не *транс*-, как в одно- и двухкоординированном комплексах, а *цис*-положение (см. рис. 1, в). Энергия такого присоединения составляет  $-15,7$  ккал/моль и лишь на 2,1 ккал/моль меньше энергии диссоциации  $\text{OH}^- \cdot 2\text{DMSO}$  на  $\text{OH}^- \cdot \text{DMSO}$  и молекулу диметилсульфоксида.

Комплекс  $\text{OH}^- \cdot 4\text{DMSO}$  имеет пирамидальное строение (см. рис. 1, г). Энергия связывания лиганда, находящегося в вершине пирамиды, с анионным центром,  $-6,7$  ккал/моль, на 13,4 ккал/моль меньше энергии связывания, приходящейся на одну молекулу ДМСО в комплексе  $\text{OH}^- \cdot 3\text{DMSO}$ . Свободная энергия присоединения этого лиганда становится положительной. Пятая молекула ДМСО начинает формирование второй сольватной оболочки. Энергия ее присоединения к  $\text{OH}^- \cdot 4\text{DMSO}$  составляет лишь  $-2,3$  ккал/моль.

Выполненные расчеты показывают, что координационное число гидроксид-иона в ДМСО равно четырем. Для сравнения, расчеты  $\text{OH}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [25] показывают, что гидроксид-ион в водных растворах содержит в ближайшем окружении 4—5 молекул воды.

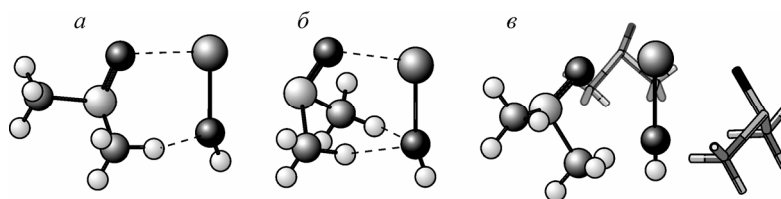
#### НЕДИССОЦИИРОВАННЫЕ ГИДРОКСИДЫ МОН В ОКРУЖЕНИИ ДМСО

Гидроксиды щелочных металлов в достаточно малой степени диссоциируют в диметилсульфоксиде. Действительно, экспериментально определяемая [26] константа диссоциации составляет  $7,9 \times 10^{-4}$  для  $\text{KOH}$  и лишь  $2,0 \times 10^{-5}$  для  $\text{NaOH}$ . Вследствие этого, наряду с сольватированными катионами металлов и гидроксид-ионами в системах  $\text{MON}-\text{DMSO}$  следует ожидать присутствия значительной доли недиссоциированных молекул  $\text{MON}$ , окруженных молекулами растворителя.

Координация молекул ДМСО недиссоциированными гидроксидами металлов исследована в рамках методов  $\text{RHF}/6-31+\text{G}^*$  и  $\text{MP2}/6-311++\text{G}^{**}/\text{B3LYP}/6-31\text{G}^*$ .

Для монокомплексов  $\text{MON} \cdot \text{DMSO}$  оба подхода предсказывают существование двух минимумов, соответствующих различным способам координации молекулы ДМСО молекулой щелочи (см. рис. 2, а и б). Атом щелочного металла в обоих случаях ориентирован по кислородному атому диметилсульфоксида, тогда как кислородный атом гидроксигруппы взаимодействует с протонами только одной (тип 1) или обеих метильных групп (тип 2) молекулы диметилсульфоксида. В расчетах  $\text{RHF}/6-31+\text{G}^*$  комплексы типа 2 предпочтительнее комплексов типа 1 на 2,3 ккал/моль для всего ряда гидроксидов металлов  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ . Еще более выраженной оказывается предпочтительность координации по типу 2 в расчете  $\text{MP2}/6-311++\text{G}^{**}/\text{B3LYP}/6-31\text{G}^*$ : разность энергий образования комплексов  $\text{MON} \cdot \text{DMSO}$  различного строения возрастает до 2,9 ккал/моль в случае  $\text{KOH}$  и достигает 3,3 ккал/моль в случае  $\text{NaOH}$  (табл. 2). Энтальпия образования комплексов  $\text{MON} \cdot \text{DMSO}$ , рассчитанная в приближении  $\text{RHF}/6-31+\text{G}^*$ , уменьшается в ряду  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$  ( $-29,6$ ,  $-26,0$  и  $-20,1$  ккал/моль соответственно). В более точ-

Рис. 2. Ориентация молекул ДМСО в комплексах: а —  $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ , тип 1, б —  $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ , тип 2, в —  $\text{KOH} \cdot 3\text{DMSO}$ , структура (2,2,1)



Энергия ( $\Delta E$ , ккал/моль) и энтальпия ( $\Delta H$ , ккал/моль) присоединения молекулы ДМСО к  $\text{MOH} \cdot n\text{DMSO}$  (MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\*)

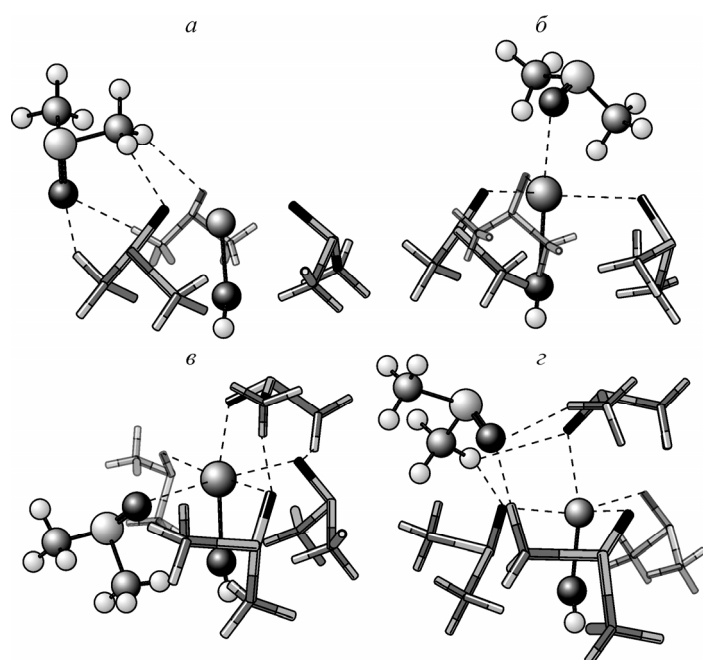
$n$	Тип образующейся структуры *	NaOH		KOH		$n$	Тип образующейся структуры *	NaOH		KOH	
		$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta E$	$\Delta H$			$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta E$	$\Delta H$
0	(1)	-27,6	-26,2	-22,5	-21,5	2	(2,2,1)	-18,0	-16,6	-16,9	-15,5
0	(2)	-30,9	-29,2	-25,4	-24,1	3	(2,2,1,0)	-14,0	—	-15,9	-14,6
1	(2,1)	-21,0	-19,7	-19,1	-17,7	4		-11,3	—	-13,1	-11,8
1	(2,2)	-22,6	-21,1	-20,8	-19,2	4	(4+1)	-12,8	—	—	—

\* Обозначения в тексте.

ном расчете MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\* энтальпия образования  $\text{NaOH} \cdot \text{DMSO}$  и  $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$  возрастает до 29,2 и 24,1 ккал/моль соответственно (см. табл. 2).

Предпочтительность координации по типу 2 сохраняется и при переходе к комплексам  $\text{MOH} \cdot 2\text{DMSO}$ : структуры (2,2), в которых обе молекулы ДМСО координированы таким образом, устойчивее изомерных структур (2,1), в которых одна из молекул растворителя координируется по типу 1 (см. табл. 2). В комплексах  $\text{MOH} \cdot 3\text{DMSO}$  по крайней мере две молекулы ДМСО координированы по типу 2, координация третьей молекулы по типу 1 (см. рис. 2, в) ослабляет ее связывание с  $\text{MOH}$ , но уменьшает отталкивание с двумя другими молекулами ДМСО. Энергия комплексов  $\text{NaOH} \cdot 3\text{DMSO}$ ,  $\text{KOH} \cdot 3\text{DMSO}$  практически не зависит от способа координации третьей молекулы, для  $\text{LiOH} \cdot 3\text{DMSO}$  рассчитанные в приближении RHF/6-31+G\* энергии (2,2,2) и более предпочтительной (2,2,1) структур различаются на 3,9 ккал/моль.

Четвертая молекула растворителя оказывается связанной только с атомом щелочного металла. В приближении RHF такая координация в случае  $\text{LiOH} \cdot 4\text{DMSO}$  оказывается менее выгодной по сравнению с конфигурацией, в которой четвертая молекула ДМСО занимает положение во второй координационной сфере. Для  $\text{NaOH} \cdot 4\text{DMSO}$  переход одной из молекул растворителя во вторую координационную сферу (рис. 3, а) связан с понижением энергии менее чем на 0,5 ккал/моль. В случае  $\text{KOH} \cdot 4\text{DMSO}$  наиболее устойчива структура, в которой все четыре координируемые молекулы располагаются в непосредственной близости от молекулы щелочи (см. рис. 3, б), однако и в этом случае перегруппировка с выходом одной из молекул ДМСО во вторую координационную сферу связана с повышением энергии лишь на 0,5 ккал/моль. Энергия связывания этой молекулы оценивается в приближении RHF/6-31+G\* в -7,2 ккал/моль.



Иную оценку устойчивости  $\text{KOH} \cdot 4\text{DMSO}$  предоставляет подход MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\*: полученная

Рис. 3. Ориентация молекул ДМСО в комплексах: а —  $\text{NaOH} \cdot 4\text{DMSO}$ , б —  $\text{KOH} \cdot 4\text{DMSO}$ , в —  $\text{KOH} \cdot 3\text{DMSO}$ , г —  $\text{NaOH} \cdot 5\text{DMSO}$ , структура (4+1)

энергия связывания для четвертой молекулы ДМСО в ней близка к энергии присоединения третьей молекулы диметилсульфоксида к  $\text{KOH} \cdot 2\text{DMSO}$  (см. табл. 2).

В приближении  $\text{B3LYP/6-31G}^*$  удается локализовать минимумы, в которых атомы натрия и калия непосредственно связаны с четырьмя и пятью молекулами диметилсульфоксида (см. рис. 3, в), однако в случае  $\text{NaOH} \cdot 5\text{DMSO}$  такая структура неустойчива: выход одной из молекул растворителя во вторую координационную сферу (см. рис. 3, г) сопровождается понижением энергии на 1,5 ккал/моль. В то же время для  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO}$  энергия присоединения пятой молекулы ДМСО сравнима по величине с энергиями связывания третьей и четвертой молекул растворителя (см. табл. 2).

Отметим, что при наращивании координационной сферы наблюдается сосредоточение молекул растворителя только вблизи катионного центра, тогда как гидроксильная группа участвует в координации лишь с молекулами ДМСО, связанными с атомом щелочного металла. В то же время расширение координационной сферы сопровождается монотонным увеличением расстояния  $\text{Na—OH}$  от 1,967 Å в свободном  $\text{NaOH}$  до 2,262 Å в  $\text{NaOH} \cdot 4\text{DMSO}$  и  $\text{NaOH} \cdot 5\text{DMSO}$ . Еще более выражено это изменение в случае гидроксида калия: от 2,223 Å в свободном  $\text{KOH}$  до 2,679 Å в  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO}$ . Таким образом, гидроксид калия проявляет большую склонность к диссоциации в ДМСО, что согласуется со значительным различием констант диссоциации  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$ .

#### КООРДИНАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА

Образование  $\pi$ -комплексов ацетилена с катионами металлов часто рассматривается в качестве фактора, способствующего его активации по отношению к нуклеофильной атаке.

В газовой фазе энтальпия образования катионных  $\pi$ -комплексов ацетилена (рис. 4, а–в) с катионами щелочных металлов, оцененная в рамках  $\text{MP2/6-311++G}^{**}/\text{B3LYP/6-31G}^*$ , убывает в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  (–20,5, –12,7 и –8,4 ккал/моль соответственно). В приближении  $\text{RHF/6-31G}^*$  энергия образования  $\pi$ -комплексов  $\text{M}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  в случае  $\text{Na}^+$  составляет –14,9 ккал/моль, что лишь на 2,2 ккал/моль превышает рассчитанную в том же приближении для  $\text{Na}^+ \cdot 5\text{DMSO}$  энергию связывания последней, пятой, молекулы ДМСО в ближайшей координационной сфере катиона. Для катиона  $\text{K}^+$  энергия связывания  $\pi$ -комплекса (8,4 ккал/моль) даже меньше, чем энергия связывания последней молекулы ДМСО, завершающей построение первой координационной сферы катиона (9,7 ккал/моль). Замещение молекулы растворителя молекулой ацетилена, таким образом, представляется маловероятным. Действительно, даже в комплексе  $\text{Na}^+ \cdot 4\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  (рис. 5) энергия связывания молекулы ацетилена составляет лишь 2,5 ккал/моль, и процесс замещения молекулы ДМСО

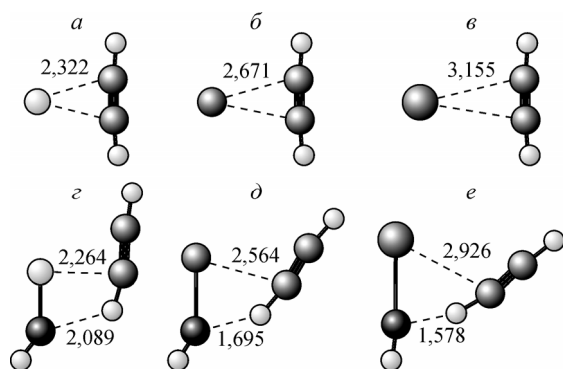


Рис. 4.  $\pi$ -Комплексы ацетилена с катионами щелочных металлов: а —  $\text{Li}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , б —  $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , в —  $\text{K}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  и молекулами гидроксидов щелочных металлов: г —  $\text{LiOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , д —  $\text{NaOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , е —  $\text{KOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ . Межатомные расстояния (Å) по данным  $\text{B3LYP/6-31G}^*$

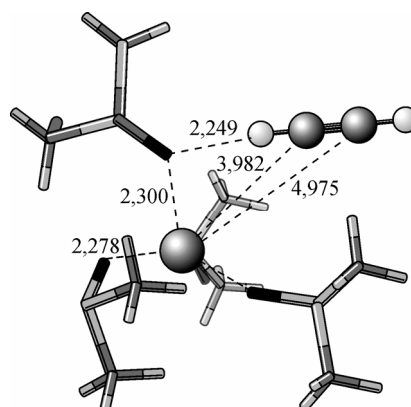
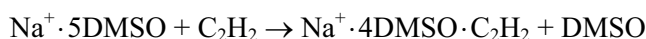


Рис. 5. Катионный комплекс  $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ . Межатомные расстояния (Å) по данным  $\text{RHF/6-31G}^*$

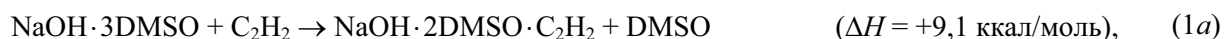


оказывается существенно эндотермичным ( $\Delta H = +10,2$  ккал/моль). Кроме того, строение комплекса  $\text{Na}^+ \cdot (\text{DMSO})_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  показывает, что  $\pi$ -координация молекулы ацетилена катионом металла в нем отсутствует. Углеродные атомы удалены от катиона натрия на 3,985 и 4,975 Å, угол NaCC составляет 142,0°. По-видимому, в данном случае следует говорить о координации молекулы ацетилена к одной из молекул ДМСО: расстояние от ацетиленового атома водорода до кислородного атома одного из лигандов составляет лишь 2,249 Å.

Таким образом, в растворе ДМСО катионы щелочных металлов, прочно связанные сольватным окружением, не способны координировать молекулу ацетилена. В качестве альтернативы нами рассмотрена возможность взаимодействия молекулы ацетилена с недиссоциированными молекулами NaOH и KOH в окружении диметилсульфоксида.

В отличие от катионных комплексов, энтальпия образования комплексов  $\text{MOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , рассчитанная в рамках MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\*, возрастает при переходе от LiOH к NaOH и KOH (–8,4; –10,8; –10,8 ккал/моль соответственно). Отметим, однако, что единственному минимуму на поверхности потенциальной энергии соответствует вовсе не T-образная, а планарная структура, в которой кислородный атом MOH взаимодействует с атомом водорода молекулы ацетилена (см. рис. 4, *z–e*). Анализ естественных орбиталей связей (NBO) [27] показывает, что это взаимодействие вносит доминирующий вклад в стабилизацию  $\text{MOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ . В то же время следует отметить, что расстояние от атома металла до одного из углеродных атомов в этих комплексах меньше соответствующих расстояний в  $\pi$ -комплексах соответствующих катионов.

Последовательное включение в координационную сферу двух и трех молекул ДМСО (рис. 6, *a* и *b*) незначительно уменьшает теплоту образования  $\text{KOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  (табл. 3) и в несколько большей степени —  $\text{NaOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  (см. рис. 6, *b* и *z*). В то же время энергии связывания молекулы ацетилена, занимающей третье или четвертое координационное место в координационной сфере MOH, значительно меньше, чем с соответствующей молекулой растворителя, и процессы замещения ДМСО ацетиленом



оказываются энергетически невыгодными, а равновесие целиком смещено влево, особенно в случае NaOH. Этого можно было ожидать, поскольку даже в свободных  $\text{KOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{NaOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  молекула ацетилена связана слабее, чем завершающая построение сольватной оболочки  $\text{NaOH} \cdot 4\text{DMSO}$  или  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO}$  молекула диметилсульфоксида. При этом, однако, следует учесть, что замещение ацетиленом молекулы ДМСО вовсе не обязательно должно сопровождаться ее удалением на бесконечность, как это предполагается уравнениями (1a)—(1c); гораздо более вероятным, по крайней мере, для газовой фазы представляется переход вытесненной из ближнего сольватного окружения молекулы растворителя во вторую координационную сферу. Энергия  $\Delta E$  взаимодействия внешнесферной молекулы ДМСО с ближней сольватной оболочкой  $\text{NaOH} \cdot 4\text{DMSO}$  (см. табл. 2) составляет –12,8 ккал/моль, и переход молекулы растворителя во вторую координационную сферу сопровождается понижением энергии на 1,5 ккал/моль. Можно ожидать, что аналогичное взаимодействие внешнесферной молекулы с окружением  $\text{KOH} \cdot 4\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  будет описываться близким значением энергии связывания, и для  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO}$  энергия перегруппировки в структуру (4+1) может быть оценена в +0,3 ккал/моль. С учетом этого обстоятельства процесс вытеснения одной из молекул ДМСО во вторую координационную сферу молекулой ацетилена



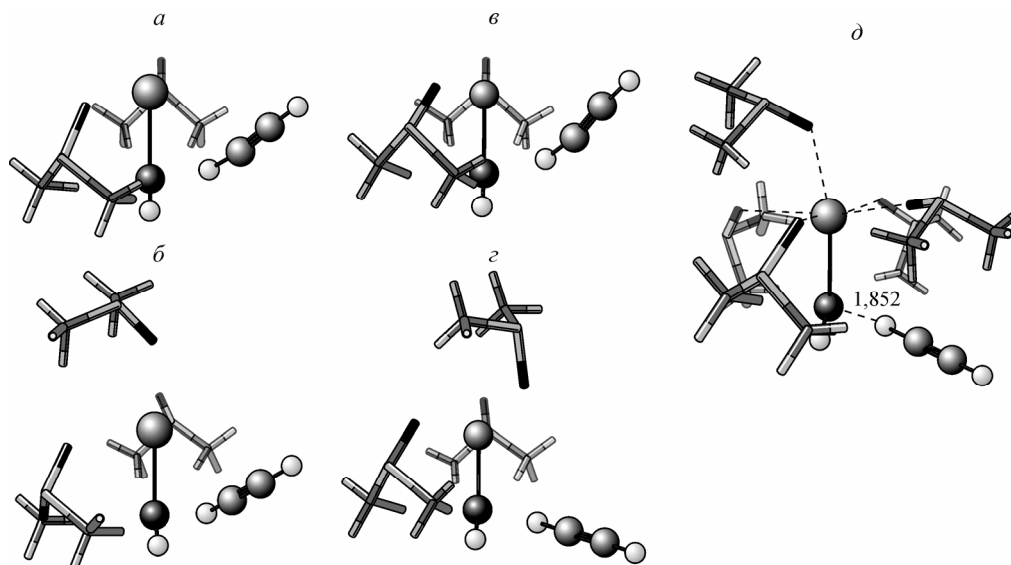


Рис. 6. Комплексы ацетилена с молекулами гидроксидов щелочных металлов в окружении ДМСО: *a* —  $\text{KOH} \cdot 2\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , *б* —  $\text{KOH} \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , *в* —  $\text{NaOH} \cdot 2\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , *г* —  $\text{NaOH} \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ , *д* —  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$

становится экзотермичным уже при энергии связывания ацетилена в  $\text{KOH} \cdot 4\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  2—3 ккал/моль. Учитывая, что наращивание координационной сферы достаточно мало влияет на энергию связывания молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$ , составляющую в  $\text{KOH} \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  8,9 ккал/моль, образование комплексов ацетилена с недиссоциированным гидроксидом калия в растворе ДМСО представляется весьма вероятным.

Существует еще одна возможность образования комплексов ацетилена с сольватированными  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  — встраивание достаточно компактной молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  в уже заполненную сольватную оболочку. Можно ожидать, что молекула ацетилена с большей легкостью будет присоединяться к более объемному атому калия. Действительно, введение двух молекул ДМСО в окружение  $\text{KOH}$  мало изменяет энергию его взаимодействия с ацетиленом, а включение третьей молекулы растворителя приводит к изменению энергии связывания менее чем на 0,5 ккал/моль (см. табл. 3).

Комплекс  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  устойчив ( $\Delta H = -7,0$  ккал/моль) относительно распада на  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , однако при равновесной геометрии молекула ацетилена оказывается выведенной из взаимодействия с металлическим центром (см. рис. 6, *д*). Изменение полной энергии системы (без учета колебательных поправок) при образовании  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  в используемом приближении MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\* составляет -10,7 ккал/моль. Рассчитанная при сохранении равновесной для  $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  геометрии энергия взаимодействия ацетилена с пятью молекулами лигандного окружения составляет -3,6 ккал/моль. Оставшаяся энергия связывания обусловлена взаимодействием одного из водородных атомов молекулы ацетилена с кислородным атомом щелочи. Такого рода координация не связана с активацией тройной связи по отношению к нуклеофилам, но может способствовать протеканию реакций с образованием этинид-иона.

Отметим, что в случае  $\text{NaOH}$  этот способ координации становится предпочтительным уже для  $\text{NaOH} \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  (см. рис. 6, *г*). При этом энергия связывания

Т а б л и ц а 3

Энергия ( $\Delta E$ , ккал/моль) и энтальпия ( $\Delta H$ , ккал/моль) присоединения молекулы ацетилена к  $\text{MOH} \cdot n\text{DMSO}$  (MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\*)

<i>n</i>	NaOH		KOH	
	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta E$	$\Delta H$
0	-11,7	-10,8	-11,5	-10,8
2	-8,7	-7,5	-10,0	-8,8
3	-6,9	-6,2	-8,9	-8,4
5	—	—	-10,7	-7,0



молекулы ацетилен в комплексе оказывается ниже, чем в случае даже полностью насыщенной координационной оболочки КОН (см. табл. 3). Тепловой эффект реакции (2) с образованием  $\text{NaOH} \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  можно оценить величиной  $-5,5$  ккал/моль.

Возможно, именно большая устойчивость ацетиленовых комплексов обоих типов обеспечивает повышенную активность КОН по сравнению с NaOH в реакциях с использованием суперосновных сред на основе ДМСО.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 06-03-32397а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А., Амосова С.В., Михалева А.И. и др. В сб.: Фундаментальные исследования. Химические науки. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. – 1977. – С. 174 – 178.
2. Tedeschi R.J. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. Vol. 1. – San Diego: Acad. Press Inc., 1992. – P. 27 – 65.
3. Trofimov B.A. // Curr. Org. Chem. – 2002. – 6, N 13. – P. 1121 – 1162.
4. Тарасова О.А., Коростова С.Е., Михалева А.И. и др. // Химия гетероцикл. соед. – 1983. – 2. – С. 279.
5. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-винилпирролы. – Новосибирск: Наука, 1984.
6. Bean G.P. The synthesis of 1H-pyrroles // In: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Part. 2; Pyrroles / Ed. R.A. Jones. – N. Y.: Wiley, 1992. – 48. – P. 105 – 130.
7. Трофимов Б.А. // В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 14. – СПб.: ВВМ, 2004. – С. 131 – 175.
8. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1999. – 464. – P. 211 – 226.
9. Almerindo G.I., Tondo D.W., Pliego J.R. Jr. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – 108. – P. 166 – 171.
10. Кобычев В.Б. // Журн. структур. химии. – 2004. – 45, № 1. – С. 22 – 30. [Kobychev V.B. // J. Struct. Chem. – 45, N 1. – P. 20 – 27].
11. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Зайцева И.Л. и др. // Журн. структур. химии. – 2001. – 42. – С. 645 – 653. [Kobychev V.B., Vitkovskaya N.M., Zaytseva I.L. et al. // J. Struct. Chem. – 2004. – 45, N 4. – P. 536 – 543].
12. Kobychev V.B., Vitkovskaya N.M., Zaytseva I.L. et al. // Int. J. Quant. Chem. – 2002. – 88. – P. 542 – 548.
13. Kobychev V.B., Vitkovskaya N.M., Zaytseva I.L., Trofimov B.A. // Ibid. – 2004. – 100. – P. 360 – 366.
14. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Трофимов Б.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – 49. – С. 230 – 237.
15. Vitkovskaya N.M., Larionova E.Yu., Kobychev V.B. // Int. J. Quantum Chem. – 2008. – 108. – in press (DOI: 10.1002/qua.21639)
16. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Шмидт Е.Ю. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, Прилож. – С. S107 – S116.
17. Витковская Н.М., Московская Т.Э., Трофимов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1982. – С. 891 – 895.
18. Витковская Н.М., Московская Т.Э., Бернштейн В.Г., Трофимов Б.А. // Там же. – С. 1474 – 1476.
19. Витковская Н.М., Дубникова Ф.С., Долгуничева О.Ю. и др. // Журн. общ. химии. – 1990. – 60. – С. 411 – 413.
20. Гучик И.В., Фролов Ю.Л., Шагун В.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – 45. – С. 44 – 49.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
22. Фролов Ю.Л., Гучик И.В., Шагун В.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – 44. – С. 1005 – 1010.
23. Lange E., Mishenko K.P. // Z. Phys. Chem. A. – 1930. – 149. – S. 1 – 41.
24. Фролов Ю.Л., Гучик И.В., Шагун В.А., Ващенко А.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – 46. – С. 1019 – 1024.
25. Vegiri A., Shevkunov S. // J. Chem. Phys. – 2000. – 113. – P. 8521 – 8530.
26. Васильцов А.М., Амосова С.В., Трофимов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – С. 1785 – 1791.
27. Carpenter J.E., Weinhold F. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1988. – 169. – P. 41 – 62.