

УДК 539.194:547.314:541.124

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $C_2H_2/CH_3OH/KOH/DMCO$ © 2010 Е.Ю. Ларионова^{1*}, Н.М. Витковская¹, В.Б. Кобычев¹, Б.А. Трофимов²¹Иркутский государственный университет²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 23 июня 2009 г.

С доработки — 21 июля 2009 г.

Для газовой фазы (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*), а также с учетом влияния растворителя в рамках континуальной модели проведено неэмпирическое квантово-химическое исследование ряда возможных взаимодействий в системе ацетилен—гидроксид калия—диметилсульфоксид (ДМСО)—метанол. Показано, что ключевыми структурами в реакции винилирования являются комплексы метоксид-иона с молекулой гидроксида щелочного металла и молекулой ацетилена. Образование этих комплексов приводит к активации молекулы ацетилена и повышению нуклеофильности метоксид-иона. В реакционной системе $C_2H_2/CH_3OH/KOH/DMCO$ свободно осуществляется обмен протоном между молекулой ацетилена и анионным нуклеофилом ($[OH]^-$ и $[CH_3O]^-$) с образованием систем с этинид-ионами, тогда как термодинамически предпочтительный процесс образования винилового спирта или метилвинилового эфира связан с барьером 20 ккал/моль.

Ключевые слова: виниловые эфиры, винилирование, метоксид-ион, механизм, гидроксид калия, диметилсульфоксид, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

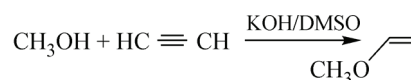
В последние годы возрос интерес к средам со сверхвысокой основностью. Их изучение и последовательное использование позволило как усовершенствовать главнейшие реакции ацетилена, так и разработать новые пути органического синтеза. Сверхосновные каталитические системы, состоящие из сильного основания и негидроксильного сильнополярного комплексообразующего растворителя, позволяют винилировать спирты, NH-кислоты, меркаптаны при атмосферном давлении и комнатной температуре. Суперосновные системы являются превосходными реагентами для образования анионов и осуществления различных реакций, что не удастся провести в обычных условиях [1].

Наиболее универсальной из суперосновных сред, доступной, стабильной и удобной в использовании, оказалась система $KOH/DMCO$ [2]. Система $KOH/DMCO$ обладает рядом особенностей. Во-первых, это двухфазная система и щелочь твердой фазы обладает сильным осушающим эффектом. Следовательно, при высоком общем содержании KOH в системе концентрация воды в системе очень низка. Во-вторых, основность данной системы неожиданно высока. Значение ее функции кислотности (H_-) на уровне 30 логарифмических единиц, при этом концентрация основания в жидкой фазе составляет менее 0,04 моль/л и не зависит от общего количества KOH в широком диапазоне [3].

Основной задачей данной работы являлось неэмпирическое квантово-химическое исследование механизмов возможных взаимодействий в системе ацетилен— KOH —диметилсульф-

* E-mail: lari555@mail.ru

фоксид(ДМСО)—метильный спирт, в том числе, механизма реакции нуклеофильного присоединения метанола к ацетилену в присутствии недиссоциированной молекулы КОН.



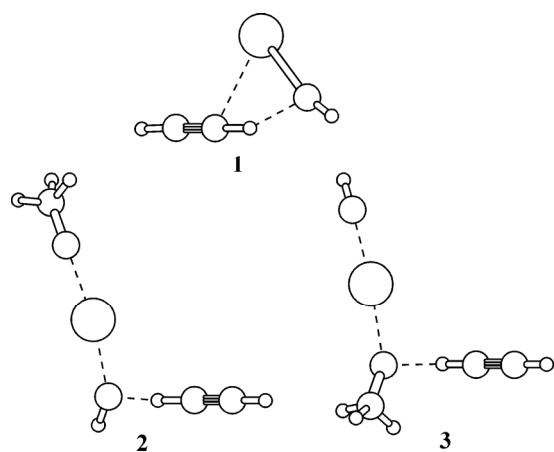
МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Предварительное исследование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для газовой фазы проводилось в рамках ограниченного метода Хартри—Фока с использованием базисного набора 6-31+G* и последующим уточнением энергии в приближении MP2/6-311++G**//RHF/6-31+G* средствами программ GAMESS [4] и GAUSSIAN-98 [5]. Для всех стационарных точек исследовали число отрицательных собственных значений матрицы Гессе, связь найденных переходных состояний с соответствующими минимумами на ППЭ доказывали спуском по координате реакции с использованием алгоритма Гонзалеса—Шлегеля [6]. Представляемые результаты с учетом эффектов сольватации получены с использованием комбинированной расчетной процедуры [7, 8]. Для полученных в газовой фазе стационарных точек в приближении RHF/6-31+G* определяли радиус сферической полости для последующих расчетов в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRF) Кирквуда—Онзагера [9, 10]. Дальнейшее уточнение геометрии как в газовой фазе, так и растворе ДМСО проводили в рамках метода функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [11, 12] и базиса 6-31+G*. Влияние растворителя на этой стадии расчета учитывали в рамках модели SCRF. В этом же приближении B3LYP/6-31+G* SCRF рассчитывали колебательные поправки. Далее энергию стационарных точек уточняли в расширенном базисе 6-311++G** с включением эффектов корреляции во втором порядке теории возмущений Меллера—Плессе (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*).

Энергию сольватации в ДМСО рассчитывали в рамках модели поляризуемого диэлектрика в интегральной формулировке IEFPCM [13]. Для описания полости использовали рекомендованные [14] значения радиусов сфер для атомов С, О, Н и полученные на основании топологической модели объединенного атома (UATM) [15] радиусы 1,00 (Li), 1,25 (Na) и 1,60 (K) для атомов щелочных металлов с общим масштабирующим множителем 1,35 для ДМСО [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве ключевых интермедиатов в реакции нуклеофильного присоединения метанола к ацетилену часто рассматриваются комплексы ацетилена с гидроксидами щелочных металлов $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{MOH}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Предполагается, что при образовании таких структур происходит активация молекулы ацетилена — тройная связь становится более доступной для атаки нуклеофилом, присоединение которого происходит без активационного барьера [3, 17]. Нами ранее была изучена возможность образования $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{MOH}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в газовой фазе и растворе ДМСО [18].



Для газовой фазы были получены стабильные комплексы **1**, в которых атом щелочного металла координирован по углеродному атому молекулы ацетилена, а атом кислорода гидроксильной группы MOH — по атому водорода C_2H_2 (рис. 1). Энергии образования в **1** (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*) близки и сравнимы по величине для всего ряда щелочных металлов и составляют для Li, Na и K $-7,5$, $-9,6$, $-9,8$ ккал/моль соответственно. В растворе ДМСО

Рис. 1. Геометрическое строение предреакционных комплексов **1**, **2**, **3**

Т а б л и ц а 1

Относительная энергия (ΔE , ккал/моль) профилей реакций: I — присоединения гидроксид-иона к молекуле ацетилена, II — отрыва протона гидроксид-ионом от молекулы ацетилена, III — присоединения метоксид-иона к молекуле ацетилена, IV — отрыва протона метоксид-ионом от молекулы ацетилена в газовой фазе по результатам расчетов (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*)

Структура	Направление реакции			
	I	II	III	IV
[CH ₃ O] ⁻ + HCCH + КОН	0,0	0,0	0,0	0,0
[CH ₃ O] ⁻ + HCCH · КОН	-9,8	-9,8	-9,8	-9,8
[CH ₃ O] ⁻ · КОН + HCCH	-44,6	-44,6	-44,6	-44,6
Предреакционные комплексы (2, 3)	-56,2	-56,2	-56,1	-56,1
Переходные состояния (4, 6, 8, 10)	-36,0	-58,2	-40,4	-58,3
Послереакционные комплексы (5, 7, 9, 11)	-44,5	-59,2	-44,9	-58,0
Распад на изолированные молекулы	-5,6	-5,7	-8,2	-3,9

из всех рассмотренных комплексов ацетилена с гидроксидами щелочных металлов C₂H₂·МОН (М = Li, Na, K) термодинамически стабильным является только комплекс с КОН с энергией образования -3,7 ккал/моль [18]. Поэтому, учитывая данный факт, все дальнейшие превращения в системе ацетилен—диметилсульфоксид—метиловый спирт были рассмотрены для реакции с гидроксидом калия.

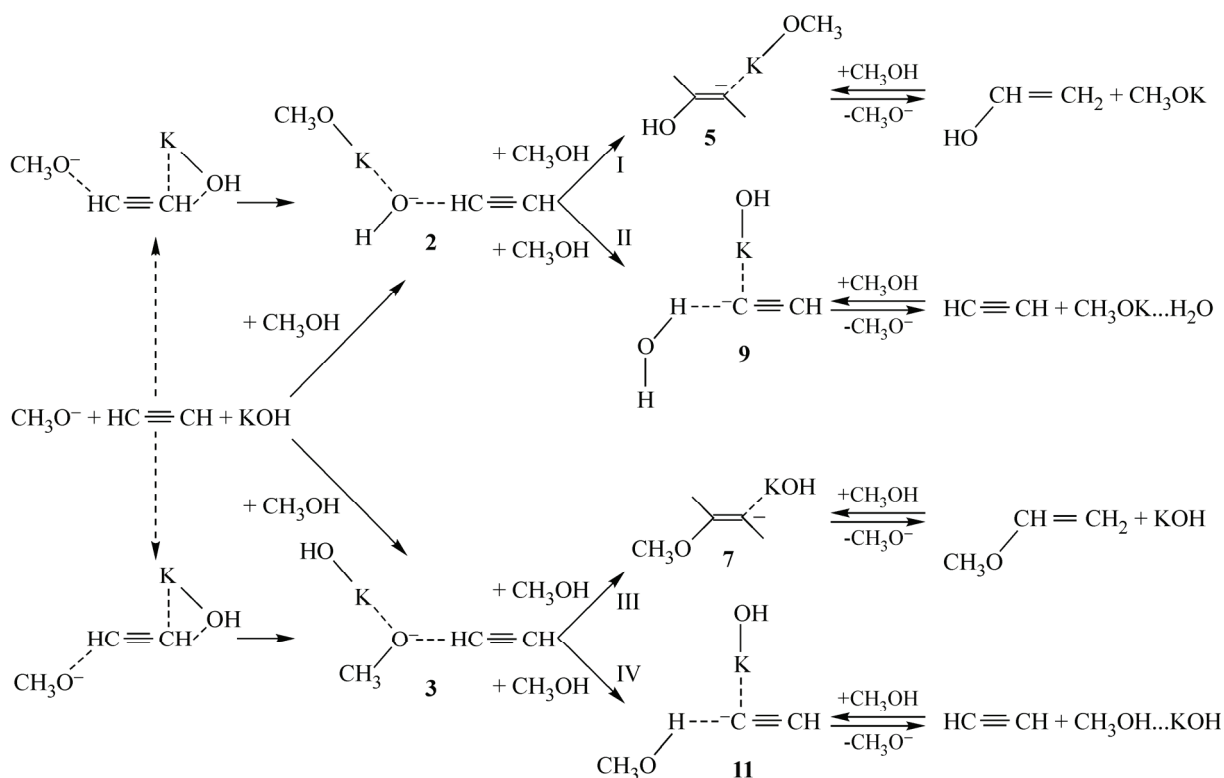
В ходе нуклеофильного присоединения метанола к ацетилену комплексы **1** могут быть атакованы нуклеофильной частицей (в данном случае метоксид-ионом), образованной при взаимодействии метанола с гидроксидами щелочных металлов. Данная реакция подробно рассмотрена в [19]. Показано, что взаимодействие CH₃OH и МОН в растворе приводит к образованию устойчивых комплексов CH₃OH·МОН и CH₃OM·Н₂O. Наибольшую устойчивость по отношению к диссоциации проявляют комплексы калия. Перенос протона от молекулы спирта к гидроксиду щелочного металла в системе МОН/ДМСО/CH₃OH (М = Li, Na, K) для всех катионов щелочных металлов осуществляется без активационного барьера.

В условиях эксперимента при введении в суспензию C₂H₂/МОН/ДМСО метилового спирта каталитический раствор сильно темнеет и гомогенизируется [17]. Расчеты показывают, что если в реакционной системе находится метоксид-ион, то происходит не его безбарьерное присоединение к C₂H₂, а образование новых интермедиатов — комплексов метоксид-иона с гидроксидом щелочного металла, координированных с молекулой ацетилена **2** и **3** (см. рис. 1). Образование структур **2** и **3** по данным (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*) сопровождается значительным дополнительным понижением энергии на величину до 46,4 ккал/моль (табл. 1). Необходимо отметить, что основной вклад в энергию образования **2** и **3** вносит взаимодействие метоксид-иона с гидроксидом калия [CH₃O]⁻·КОН (см. табл. 1). В растворе ДМСО образование комплексов [CH₃O]⁻·КОН также термодинамически выгодно и сопровождается понижением энергии системы до -7,3 ккал/моль.

Таким образом, можно предполагать, что ключевыми структурами в реакции винилирования являются комплексы метоксид-иона с молекулой гидроксида щелочного металла, координирующие молекулу ацетилена.

Учитывая сравнимую по величине кислотность метилового спирта и ацетилена в растворе диметилсульфоксида, далее можно рассматривать несколько направлений реакции (схема 1). Для структуры **2** возможна атака атома углерода молекулы ацетилена гидроксид-ионом, приводящая к образованию карбаниона винилового спирта (I). Второе направление (II) для той же структуры **2** — это атака гидроксид-ионом протона C₂H₂. Результат данной атаки — это отрыв протона от молекулы ацетилена и образование этинид-иона в исследуемой реакционной системе. Для предреакционного комплекса **3** возможны атака метоксид-ионом углеродного атома

ацетилена, что предполагает нуклеофильное присоединение к ацетилену (III), и отрыв протона от ацетилена с образованием молекулы метилового спирта и этинид-иона (IV).



Комплексу $\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)} \cdot [\text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)} \dots \text{K}^{(7)} \dots \text{O}^{(8)}\text{C}^{(9)}\text{H}_3]^-$ **2** соответствует энергия образования $\Delta H = -56,2$ ккал/моль (в газовой фазе) относительно изолированных KOH, C_2H_2 и $[\text{CH}_3\text{O}]^-$. Молекула гидроксида щелочного металла в **2** координирует кислородным атомом гидроксильной группы протон молекулы ацетилена, а метоксид-ион связан атомом кислорода с атомом калия (см. рис. 1). Координационное расстояние $\text{H}^{(4)} \dots \text{O}^{(5)}$ составляет $1,670 \text{ \AA}$. При образовании **2** наблюдается увеличение длины связи $\text{C}^{(3)}-\text{H}^{(4)}$ на $0,072 \text{ \AA}$ по сравнению с изолированной молекулой C_2H_2 . Молекула KOH утрачивает линейное строение, характерное для газовой фазы, значение валентного угла $\angle \text{K}^{(7)}\text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)}$ в **2** составляет $148,6^\circ$. Наблюдается и увеличение длины связи $\text{K}^{(7)}-\text{O}^{(5)}$ на $0,229 \text{ \AA}$ по сравнению с изолированной молекулой KOH. Координационное расстояние между катионом калия и метоксид-ионом составляет $2,426 \text{ \AA}$.

В комплексе $\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)} \cdot [\text{O}^{(5)}\text{C}^{(6)}\text{H}_3 \dots \text{K}^{(7)} \dots \text{O}^{(8)}\text{H}^{(9)}]^-$ **3** метоксид-ион координирует протон молекулы ацетилена и атом калия гидроксида щелочного металла (см. рис. 1). Энергия образования **3** близка к **2** ($\Delta H = -56,1$ ккал/моль в газовой фазе). При образовании **3** наблюдается увеличение длины связи $\text{C}^{(3)}-\text{H}^{(4)}$ на $0,065 \text{ \AA}$ по сравнению с изолированной молекулой C_2H_2 . Координационное расстояние $\text{H}^{(4)} \dots \text{O}^{(5)}$, как и в **2**, составляет $1,672 \text{ \AA}$. Молекула KOH сохраняет линейное строение, характерное для газовой фазы, однако при этом длина связи $\text{K}^{(7)}-\text{O}^{(8)}$ увеличивается на $0,130 \text{ \AA}$.

Образование комплексов **2** и **3** приводит к поляризации молекулы ацетилена. Одновременно наблюдается увеличение отрицательного заряда на удаленном атоме углерода $\text{C}^{(2)}$ на $0,13$ ат. ед. и уменьшение заряда на атоме $\text{C}^{(3)}$ на $0,02$ ат. ед. Образование **2** и **3** также сопровождается повышением отрицательного заряда на атоме кислорода метоксид-иона на $0,07$ ат. ед. Таким образом, образование структур **2** и **3** способствует активации молекулы ацетилена по отношению к электрофилу и повышению нуклеофильности атома кислорода метоксид-иона.

Перегруппировка системы **2** через переходное состояние $[\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)} \dots \text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)} \dots \text{K}^{(7)} \dots \text{O}^{(8)}\text{C}^{(9)}\text{H}_3]^-$ **4** (рис. 2) в комплекс аниона винилового спирта с мо-

лекулой гидроксида калия **5** происходит с достаточно высоким активационным барьером — 20,2 ккал/моль. В газовой фазе переходное состояние **4** имеет одну отрицательную частоту матрицы Гессе, значение которой составляет $\nu = 217,5 \text{ см}^{-1}$, а доминирующие вклады в переходный вектор вносят смещения атомов кислорода O⁽⁵⁾ и углерода C⁽³⁾, соответствующие образованию связи C—O, а также смещения атомов H⁽¹⁾, C⁽²⁾, H⁽⁴⁾, соответствующие изменению линейной структуры молекулы ацетилен. Координационное расстояние между атомом кислорода гидроксид-иона и углеродом атакованного ацетиленового фрагмента составляет 2,240 Å. В **4** длина связи C⁽²⁾—C⁽³⁾ в ацетиленовом фрагменте увеличивается на 0,028 Å по сравнению с изолированным ацетиленом. Изменяются значения валентных углов $\angle \text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}$ от 180,0 до 152,1° и $\angle \text{H}^{(4)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(2)}$ от 180,0 до 153,9° (см. рис. 2).

Структура **3** через переходное состояние $[\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)} \dots \text{O}^{(5)}\text{C}^{(6)}\text{H}_3 \dots \text{K}^{(7)} \dots \text{O}^{(8)}\text{H}^{(9)}]$ **6** приходит в комплекс аниона метоксивинилового эфира с молекулой гидроксида калия **7**. Барьер присоединения метоксид-иона, оцененный для газовой фазы, ниже, чем барьер присоединения гидроксид-иона, и составляет 15,7 ккал/моль (см. табл. 1). Переходное состояние **6** в газовой фазе имеет одну отрицательную частоту матрицы Гессе, значение которой составляет $\nu = 257,4 \text{ см}^{-1}$. Доминирующие вклады в переходный вектор вносят смещения атомов кислорода O⁽⁵⁾ и углерода C⁽³⁾, отвечающие за присоединение метоксид-иона к ацетилену, и атомов H⁽¹⁾, C⁽²⁾, H⁽⁴⁾, описывающие изменение линейной геометрии структуры молекулы C₂H₂.

Расстояние между атомом кислорода метоксид-иона и атомом углерода атакованного ацетиленового фрагмента в **6** на 0,281 Å меньше, чем в **4**, и составляет 1,959 Å. Увеличение длины связи C⁽²⁾—C⁽³⁾ ацетиленового фрагмента в **6** больше, чем в **4**, и составляет 0,054 Å по сравнению с изолированным ацетиленом. Наибольшие изменения претерпевают в **6** значения валентных углов от 180,0 до 137,2° для $\angle \text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}$ и от 180,0° до 142,5° для $\angle \text{H}^{(4)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(2)}$ (см. рис. 2).

Таким образом, для переходного состояния реакции присоединения метоксид-иона характерны более выраженные увеличение длины тройной связи C≡C и *транс*-искажение структуры молекулы C₂H₂, чем при присоединении гидроксид-иона.

Из переходного состояния **4** система перегруппировывается в комплекс аниона винилового спирта с гидроксидом калия $[\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)}\text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)}] \cdot \text{K}^{(7)}\text{O}^{(8)}\text{C}^{(9)}\text{H}_3$ **5** (см. рис. 2), энергия которого выше **2** на 11,7 ккал/моль, при этом **5** остается на 44,5 ккал/моль ниже энергии изолированных реагентов. В **5** молекула метоксида калия ориентирована по терминальному атому углерода аниона винилового спирта, расстояние K—C составляет 2,887 Å. Молекула KOCH₃ имеет линейное строение, расстояние K⁽⁷⁾—O⁽⁸⁾ составляет 2,419 Å. В целом, реакция присоединения гидроксид-иона к ацетилену I в газовой фазе является экзотермической; тепловой эффект составляет $\Delta H = -5,6$ ккал/моль.

Из переходного состояния **6** реакционная система перегруппировывается в структуру **7**, строение которой соответствует комплексу аниона метоксивинилового эфира с молекулой КОН (см. рис. 2). В комплексе **7** молекула гидроксида калия координирована по терминальному углеродному атому аниона на расстоянии 2,904 Å, таком же, как и в **5**. Структура КОН сохраняет линейное строение. Общий тепловой эффект реакции присоединения метоксид-иона к молекуле ацетилен в присутствии гидроксида калия в газовой фазе больше, чем I и составляет 8,2 ккал/моль.

Атака гидроксид-ионом атома водорода молекулы ацетилен реакционной системы **2** через переходное состояние $[\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)} \dots \text{H}^{(4)} \dots \text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)} \dots \text{K}^{(7)} \dots \text{O}^{(8)}\text{C}^{(9)}\text{H}_3]$ **8** приводит к образованию системы **9** (рис. 3). В газовой фазе **8** имеет одну отрицательную частоту матрицы Гессе, значение которой составляет $\nu = 853,8 \text{ см}^{-1}$. Доминирующий вклад в переходный вектор вносит смещение атома водорода H⁽⁴⁾. Расстояния C⁽³⁾—H⁽⁴⁾ и H⁽⁴⁾—O⁽⁵⁾ равны и составляют 1,310 Å. Величина валентного угла $\angle \text{H}^{(4)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(6)}$ близка к величине угла в изолированной молекуле воды и составляет 109,5°. Термодинамически стабильная структура $[\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}] \cdot \text{H}^{(4)}\text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)} \cdot \text{K}^{(7)}\text{O}^{(8)}\text{C}^{(9)}\text{H}_3$ **9** по своему строению соответствует комплексу этинид-иона с молекулой воды и молекулой метоксида калия. Молекула воды в **9** координирована протоном по этинид-иону на расстоянии 1,727 Å, при этом длина связи H⁽⁴⁾—O⁽⁵⁾ увеличена на 0,070 Å по сравнению с изоли-

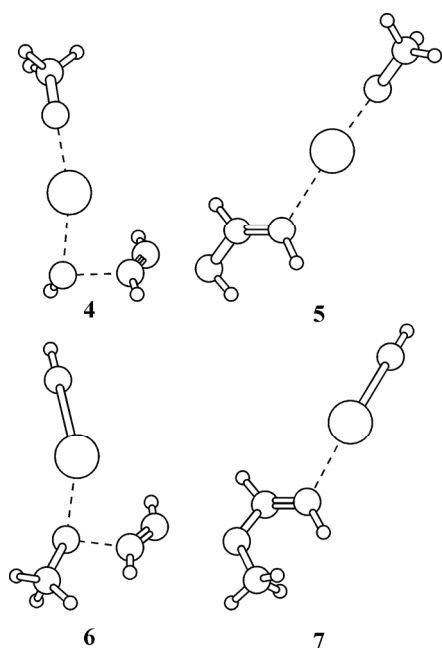


Рис. 2. Геометрическое строение стационарных точек профилей реакций: I — присоединения гидроксид-иона к молекуле ацетилена (4, 5), III — присоединения метоксид-иона к молекуле ацетилена (6, 7)

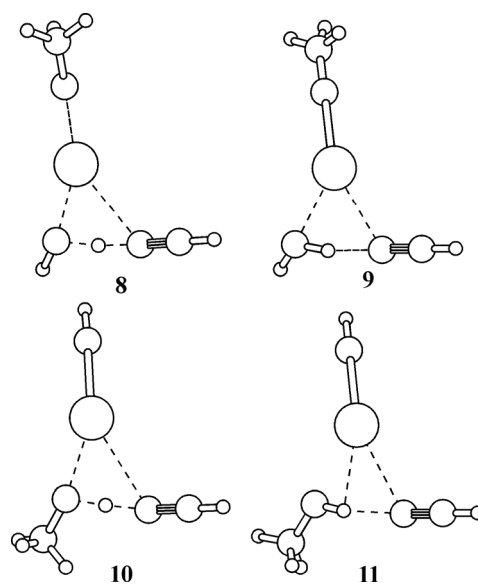


Рис. 3. Геометрическое строение стационарных точек профилей реакций: II — отрыва протона гидроксид-ионом от молекулы ацетилена (8, 9), IV — отрыва протона метоксид-ионом от молекулы ацетилена (10, 11)

рованной молекулой воды. Молекула метоксида калия сохраняет линейное строение, при этом увеличение длины связи $K^{(7)}-O^{(8)}$ составляет $0,129 \text{ \AA}$. Образование **9** выгоднее образования **2** на $3,0$ ккал/моль и образования **5** на $14,7$ ккал/моль.

Атака метоксид-ионом атома водорода молекулы ацетилена реакционной системы **3** через переходное состояние $[H^{(1)}C^{(2)}C^{(3)} \dots H^{(4)} \dots O^{(5)}C^{(6)}H_3 \dots K^{(7)}O^{(8)}H^{(9)}]$ **10** с единственной отрицательной частотой матрицы Гессе $\nu = 878,5 \text{ см}^{-1}$ приводит к образованию структуры **11** (см. рис. 3). Доминирующий вклад в переходный вектор вносит смещение атома водорода $H^{(4)}$. В **10** протон $H^{(4)}$ расположен ближе к кислородному атому метоксид-иона, расстояния $C^{(3)}-H^{(4)}$ и $H^{(4)}-O^{(5)}$ составляют $1,336$ и $1,252 \text{ \AA}$ соответственно. Молекула КОН сохраняет линейное строение, длина связи $K^{(7)}-O^{(8)}$ увеличена на $0,122 \text{ \AA}$ относительно изолированной молекулы.

Присоединение нуклеофила по углеродному атому $C^{(2)}$ приводит к еще большей поляризации ацетиленового фрагмента. В переходных состояниях **4** и **6** отрицательный заряд на $C^{(2)}$ увеличивается на $0,26$ и $0,24$ ат. ед., а на $C^{(3)}$ уменьшается на $0,18$ и $0,09$ ат. ед. соответственно. Напротив, в переходных состояниях **8** и **10** наблюдается одновременное повышение отрицательного заряда как на атоме $C^{(2)}$, так и на $C^{(3)}$. Таким образом, при отрыве протона от молекулы поляризация ацетиленового фрагмента снижается.

Строение структуры $[H^{(1)}C^{(2)}C^{(3)}]^- \cdot H^{(4)}O^{(5)}C^{(6)}H_3 \cdot K^{(7)}O^{(8)}H^{(9)}$ **11** с энергией образования в газовой фазе $58,0$ ккал/моль соответствует комплексу этинид-иона с молекулой метанола и молекулой гидроксида калия, что выгоднее образования **3** на $1,9$ ккал/моль. В **11** молекула CH_3OH координирована по анионному центру протоном гидроксильной группы на расстоянии $1,703 \text{ \AA}$, молекула гидроксида калия сохраняет линейное строение, длина связи $K^{(7)}-O^{(8)}$ увеличена на $0,119 \text{ \AA}$. Образование **11** выгоднее образования **5** на $14,7$ ккал/моль.

В газовой фазе активационные барьеры переноса протона при образовании как **9**, так и **11** малы, и при учете энергии нулевых колебаний и поправок второго порядка не превышают 1 ккал/моль (см. табл. 1).

Таким образом, для газовой фазы образование этинид-ионов термодинамически выгодно и осуществляется без активационного барьера.

Т а б л и ц а 2

Относительная энергия (ΔE , ккал/моль) профилей реакций: I — присоединения гидроксид-иона к молекуле ацетилена, II — отрыва протона гидроксид-ионом от молекулы ацетилена, III — присоединения метоксид-иона к молекуле ацетилена, IV — отрыва протона метоксид-ионом от молекулы ацетилена в присутствии гидроксида в растворе диметилсульфоксида

Структура	Направление реакции			
	I	II	III	IV
[CH ₃ O] ⁻ + HCCH + КОН + CH ₃ OH	0,0	0,0	0,0	0,0
[CH ₃ O] ⁻ + HCCH · КОН + CH ₃ OH	-3,4	-3,4	-3,4	-3,4
[CH ₃ O] ⁻ · КОН + HCCH + CH ₃ OH	-7,3	-7,3	-7,3	-7,3
Предреакционные комплексы (2, 3)	-9,1	-9,1	-11,2	-11,2
Переходные состояния (4, 6, 8, 10)	11,0	-9,7	9,6	-12,5
Послереакционные комплексы (5, 7, 9, 11)	3,4	-11,0	-1,5	-13,2
Распад на изолированные молекулы	-20,4	-3,1	-22,4	0,0

В растворе диметилсульфоксида с учетом эффектов сольватации образование **2** становится выгоднее **3** на 2,1 ккал/моль. Геометрическое строение **2** и **3** в растворе ДМСО близко к их строению в газовой фазе. Для присоединения гидроксид-иона к молекуле ацетилена через переходное состояние **4** в растворе сохраняется внутренний активационный барьер 20,1 ккал/моль, однако энергия **4** в растворе, в отличие от газовой фазы, выше энергии реагентов на 11,0 ккал/моль. С учетом влияния растворителя образование **5** становится термодинамически невыгодным и сопровождается повышением общей энергии реакционной системы на 3,4 ккал/моль (см. табл. 2).

Внутренний активационный барьер присоединения метоксид-иона к молекуле ацетилена через переходное состояние **6** в растворе ДМСО увеличивается до 20,7 ккал/моль. Образование комплекса аниона метоксивинилового эфира с КОН термодинамически выгодно, общее понижение энергии системы составляет -1,5 ккал/моль. Геометрическое строение **7** в растворе ДМСО отличается от его строения в газовой фазе. В растворе ДМСО анион метоксивинилового эфира имеет АС-строение, молекула КОН координирована по π -системе двойной связи (см. рис. 3).

Итак, процесс присоединения метоксид-иона к ацетилену термодинамически выгоден, но сопряжен с активационным барьером.

Перенос протона от молекулы ацетилена к метоксид- или гидроксид-ионам с образованием **9** и **11** в растворе ДМСО осуществляется безбарьерно, тепловой эффект составляет -11,0 или -13,2 ккал/моль соответственно.

Таким образом, в системе C₂H₂/CH₃OH/КОН/ДМСО термодинамически и кинетически предпочтительно формирование этинид-ионов, тогда как процесс присоединения метоксид-иона к ацетилену осуществляется с активационным барьером, а образование карбаниона винилового спирта в растворе ДМСО термодинамически невыгодно.

В растворе ДМСО наблюдается подвижное равновесие между протонированной и анионной формой молекулы ацетилена. Распад реакционной системы на изолированные продукты в реакции II сопровождается понижением энергии системы на 3,1 ккал/моль. Общий тепловой эффект реакции IV равен нулю (рис. 4).

Протонирование карбанионов винилового спирта и метоксиэтена и распад образующихся молекулярных систем на сольватированные виниловый спирт и метоксид калия, а также метоксивиниловый эфир и гидроксид калия в растворе диметилсульфоксида термодинамически предпочтительно, общий тепловой эффект реакций I и III составляет -20,4 и -20,7 ккал/моль соответственно.

В исследованной реакционной системе C₂H₂/CH₃OH/КОН/ДМСО свободно осуществляется обмен протоном между молекулой ацетилена и анионным нуклеофилом ([ОН]⁻ и [СН₃О]⁻)

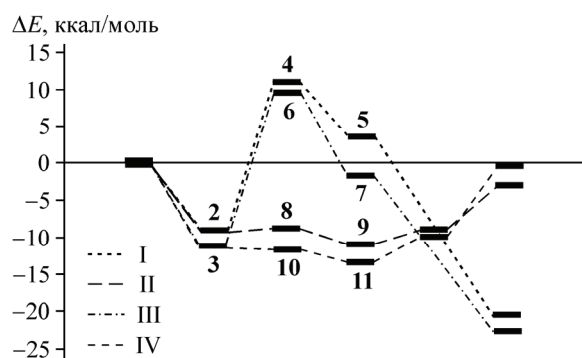


Рис. 4. Профили реакции в растворе диметилсульфоксида: I — присоединения гидроксид-иона к молекуле ацетилена; II — отрыва протона гидроксид-ионом от молекулы ацетилена; III — присоединения метоксид-иона к молекуле ацетилена; IV — отрыва протона метоксид-ионом от молекулы ацетилена

20 ккал/моль. В отсутствие электрофильного агента предпочтительным направлением реакции является винилирование метилового спирта. Присутствие в системе электрофильного агента, например, альдегида, способно направить реакцию по альтернативному пути с участием этинид-ионов.

с образованием систем с этинид-ионами, тогда как термодинамически предпочтительный процесс образования винилового спирта или метилвинилового эфира связан с барьером

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32397а и № 09-03-00618-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. — 1995. — **31**, № 9. — С. 1368 — 1387.
2. Трофимов Б.А. // Современные проблемы органической химии. — СПб, 2004. — вып. 14. — С. 131 — 175.
3. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. — 1986. — **22**, № 9. — С. 1991 — 2006.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupius M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. — 1993. — **14**. — P. 1347 — 1363.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
6. Gonzalez C., Schlegel H.B. // J. Phys. Chem. — 1990. — **94**. — P. 5523 — 5527.
7. Кобычев В.Б. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 1. — С. 22 — 30.
8. Кобычев В.Б. Квантово-химическое исследование изомерных превращений ненасыщенных гетероорганических соединений с участием анионов: Дисс. ... докт. хим. наук. — Иркутск: Иркутский государственный университет, 2004.
9. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1936. — **58**. — P. 1486 — 1493.
10. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. — 1934. — **2**. — P. 351 — 361.
11. Tapia O., Goscinski O. // Mol. Phys. — 1975. — **29**. — P. 1653 — 1661.
12. Becke A.D. // J. Chem. Phys. — 1993. — **98**. — P. 5648 — 5652.
13. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. — 1988. — **37**. — P. 785 — 789.
14. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). — 1999. — **464**. — P. 211 — 226.
15. Almerindo G.I., Tondo D.W., Pliego J.R. Jr. // J. Phys. Chem. A. — 2004. — **108**. — P. 166 — 171.
16. Barone V., Cossi M., Tomasi J. // J. Chem. Phys. — 1997. — **107**. — P. 3210 — 3221.
17. Trofimov B.A. // Current Organic Chemistry. — 2002. — **6**, N 13. — P. 1121 — 1162.
18. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 1. — С. 33 — 39.
19. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др. // Там же. — 2008. — **49**, № 4. — С. 623 — 627.
20. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И., Паришина Л.Н. // Журн. орган. химии. — 1995. — **31**, № 5. — С. 647 — 650.