

На правах рукописи

КАРИМОВА НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ
РЕАКЦИЙ АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СИСТЕМЕ МОН/DMSO:
ВИНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА И ЭТИНИЛИРОВАНИЕ
ФОРМАЛЬДЕГИДА

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск-2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего и профессионального образования «Иркутский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Витковская Надежда Моисеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Щеголева Людмила Николаевна

доктор химических наук,
профессор
Кривдин Леонид Борисович

Ведущая организация: Химический факультет,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 22 июня 2011 г. в 10 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом диссертации – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru/>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1. ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «_21_» _____ мая _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, _____ Л.Б. Белых
д.х.н. , проф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Ацетилен является одним из основных видов сырья для химического синтеза, это связано с высокой реакционной способностью тройной связи, что делает его участником разнообразных реакций, составляющих основу раздела органической синтетической и промышленной химии [1]. Развитие фундаментальных основ химии ацетилена, заложенных еще в начале века академиком А. Е. Фаворским [1-3], является актуальным и в настоящее время. На базе его работ в Иркутском Институте Химии СО РАН под руководством академика Б.А. Трофимова развивается новое направление – химия ацетилена в суперосновных средах [4]. Суперосновные катализаторы и реагенты стали надежным и признанным инструментом современного направленного органического синтеза [4]. Использование супероснований позволило не только на много порядков повысить скорости и, соответственно, улучшить показатели известных реакций ацетилена – винилирования и этинирования, но и осуществить ряд новых реакций, часть которых уже приобрела препаративное значение [1, 4].

Ацетилен в суперосновном окружении может выступать в качестве как электрофила в реакции нуклеофильного присоединения к тройной связи – винилирования, так и нуклеофила в реакции присоединения ацетилена по связи $C=O$ карбонильной группы – этинирования. Наиболее универсальной из суперосновных сред, и в тоже время одной из самых доступных, стабильных и удобных в обращении является система $KOH/DMSO$ [4, 5].

Высокая основность системы $KOH/DMSO$ традиционно связывается со специфической сольватацией катиона и наличием сравнительно слабо сольватированных анионов. В то же время следует принимать во внимание слабую растворимость и малую степень диссоциации KOH в диметилсульфоксиде. Это дает основание для рассмотрения наряду с традиционным анионным механизмом альтернативных каналов превращений с участием недиссоциированных молекул щелочи.

Экспериментальное изучение механизмов реакций в суперосновных средах затруднено вследствие сложного многокомпонентного состава смеси, многостадийности и высокой скорости протекания процесса. Поэтому весьма актуальным является проведение квантовохимических расчетов высокого уровня с последующим детальным совместным анализом их результатов и экспериментальных данных. Выбор в качестве объекта исследования механизмов активно изучаемых и широко используемых в

настоящее время реакций определяет **актуальность** представляемой работы.

Цель работы: моделирование механизмов реакций винилирования метанола и этинилирования формальдегида в суперосновных средах МОН/ДМСО современными методами квантовой химии.

В ходе выполнения работы поставлены и решены следующие задачи:

1. Выбор расчетной схемы на основе оценки парных взаимодействий в системе $C_2H_2/CH_3OH/MOH/DMSO$ ($M = Li, Na, K, Rb$);
2. моделирование строения координационной сферы гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде малыми кластерами $MOH \cdot nDMSO$ ($M = Li, Na, K, Rb; n=1 \div 5$);
3. оценка применимости кластерно-континуальных моделей различного уровня сложности для описания взаимодействий в системах $C_2H_2/MOH/DMSO$ и $C_2H_2/CH_3OH/KOH/DMSO$;
4. исследование сечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций винилирования метанола и этинилирования формальдегида в среде $KOH/DMSO$.

Научная новизна. Предложена новая модель механизмов винилирования и этинилирования в суперосновных средах на основе диметилсульфоксида с участием недиссоциированных гидроксидов щелочных металлов.

Впервые методами квантовой химии $MP2/6-311++G^{**}/MP2/6-31+G^*$ и $MP2/6-311++G^{**}/B3LYP/6-31+G^*$ исследованы малые кластеры $MOH \cdot nDMSO$ ($n = 1 \div 5; M = Li, Na, K, Rb$), моделирующие окружение гидроксида щелочного металла в суперосновной системе $MOH/DMSO$.

Показано, что формирование метоксид-иона, являющееся одной из ключевых стадий реакции винилирования, может быть осуществлено в координационной сфере гидроксидов щелочных металлов.

Предложено объяснение различий каталитической активности в ряду гидроксидов щелочных металлов.

Впервые рассмотрен полный цикл винилирования метанола и процесс этинилирования формальдегида в координационном окружении катиона щелочного металла, включающем молекулы растворителя.

Научная и практическая значимость исследования. Предложены модели для описания превращений ацетилена в суперосновных средах. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и дают фундаментальное представление о механизмах

осуществляемых в среде KOH/DMSO реакций винилирования и этинилирования, необходимое для проведения направленного синтеза.

Результаты данной работы могут быть использованы для дальнейшего исследования закономерностей протекания реакций ацетилен и его производных в суперосновных средах, например, в реакциях винилирования спиртов, тиолов и ацетоксимов, а также этинилирования разнообразных альдегидов и кетонов.

Данное исследование поддержано следующими грантами:

- **РФФИ** (№ 06-03-32397а) «Квантово-химическое моделирование механизмов реакций в суперосновных средах на основе диметилсульфоксида (ДМСО)» (2006-2008 г).
- **РФФИ** (№ 09-03-00618а) «Механизмы реакций нуклеофильного присоединения к тройной связи в суперосновных средах» (2009-2011г.).
- **ФЦП** (№ 113-10-075) «Исследование реакций нуклеофильного присоединения спиртов, тиолов и оксимов к ацетилену и его производным в среде KOH/DMSO неэмпирическими методами квантовой химии» (2010-2011гг).
- **грант поддержки НИР аспирантов и молодых сотрудников ИГУ** (№ 111-09-003/А5) «Неэмпирическое квантово-химическое исследование механизмов классических реакций ацетилен в суперосновных средах: винилирование метанола, этинилирование формальдегида» (2009-2010гг.).

Публикация и апробация работы. Всего по материалам диссертации опубликованы 21 печатных работ, из них 5 научных статей в центральных журналах из перечня ВАК и зарубежных изданиях и 15 тезисов докладов.

Результаты исследований были представлены на XI и XII сессиях Всероссийской школы-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока (Анапа-2007, Казань-2009), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск-2009), XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск-2009), Всероссийской молодежной конференции-школе «Идей и наследие А.Е.Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» (С.-Пб.-2010), Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе-2010) и на XIV Молодежной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург-2011).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 125 страницах, содержит 29 рисунков в тексте, 41 таблицу в тексте. Список цитируемой литературы включает 112 наименований.

*Тематика теоретических исследований, составивших основу данной работы, во многом определялась экспериментальными исследованиями, ведущимися в Иркутском институте химии СО РАН под руководством академика **Бориса Александровича Трофимова**, которому автор выражает искреннюю благодарность за неизменный доброжелательный интерес к работе и полезные советы.*

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обзору литературных данных, относящихся к экспериментальным исследованиям реакций ацетилен в суперосновных средах. В данной главе были рассмотрены концепция суперосновности и типы суперосновных систем. Особое внимание уделено применению суперосновных сред типа MOH/DMSO (MOH – гидроксид щелочного металла) в органическом синтезе для ускорения классических реакций ацетилен – винилирования и этинилирования.

Отмечено, что супероснования определяются как сольватно-разделенные ионные пары сильных оснований или их комплексы, как между собой, так и с более слабыми Льюисовскими основаниями, обладающие повышенной активностью анионов. Характер катализа супероснованиями связан не только с активностью образующихся анионов, но и с природой катиона щелочного металла и природой растворителя. Наиболее универсальной из суперосновных сред и в тоже время одной из самых доступных, стабильных и удобных в обращении является система KOH/DMSO.

Использование суперосновных сред в органическом синтезе ведется в основном по двум направлениям: открытие большого количества новых реакций, и ускорение классических реакций органического синтеза, таких как винилирование спиртов и этинилирование альдегидов и кетонов. Условия протекания реакций винилирования и этинилирования в суперосновных средах значительно отличаются от традиционных. Используя данные системы, можно синтезировать различные виниловые эфиры, ацетиленовые спирты и гликоли с высоким выходом, без больших объемов растворителя и без давления, при температуре до 120°C.

Вторая глава посвящена выбору надежной и относительно экономичной расчетной схемы. Было проведено сравнение энергетических и

структурных характеристик полученных с использованием подходов RHF, V3LYP и MP2 в газовой фазе и растворе ДМСО для парных взаимодействий в системе $C_2H_2/CH_3OH/MOH/DMCO$ ($M = Li, Na, K, Rb$).

Продемонстрировано, что структурные и энергетические характеристики хорошо воспроизводятся во всех рассмотренных методах. В рамках подходов на основе MP2 и V3LYP различия в энергиях образования комплексов и барьерах не превышают ~ 1 ккал/моль, как в газовой фазе, так и в растворе ДМСО с учетом эффектов растворителя в рамках континуальных моделей.

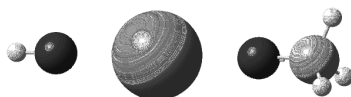
В системе MOH/C_2H_2 в растворе ДМСО процесс формирования этинид-иона при взаимодействии ацетилена с недиссоциированной щелочью возможен только в системе с гидроксидом калия и термодинамически невыгоден в случае гидроксидов лития и натрия.

В системе CH_3OH/MOH взаимодействие молекул спирта и щелочи приводит к образованию устойчивых комплексов $CH_3OH \cdot MOH$ и $CH_3OM \cdot H_2O$ как в газовой фазе, так и в растворе ДМСО. Образование $CH_3OH \cdot MOH$ предпочтительнее $CH_3OM \cdot H_2O$ на ~ 1 ккал/моль во всех рассмотренных методах.

В системе $C_2H_2/[CH_3O]^-$ возможны процесс присоединения метоксид-иона к тройной связи ацетилена и процесс переноса протона водорода с образованием этинид-иона и молекулы метанола. В рамках анионной модели присоединения метоксид-иона к тройной связи предложено объяснение стереоспецифичности нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену: образование термодинамически менее стабильного аниона *транс*-строения связано с более низким барьером активации (рис. 1).

В системе $C_2H_2/KOCH_3$ барьер присоединения метоксид-иона к ацетилену в присутствии катиона калия в растворе ДМСО, 17,6 ккал/моль, близок к барьеру активации 17,2 ккал/моль в анионной системе $C_2H_2/[CH_3O]^-$.

В системе $MOH/[CH_3O]^-$ ($M = Li, Na, K$) как в газовой фазе, так и в растворе ДМСО образуются устойчивые комплексы $MOH \cdot [CH_3O]^-$.



Энергии образования $MOH \cdot [CH_3O]^-$ в газовой фазе велики и изменяются от 44 до 60 ккал/моль, в растворе ДМСО значения энергий образования значительно уменьшаются и составляют 7-16 ккал/моль. Наименьшая энергия связывания получена для системы с гидроксидом калия.

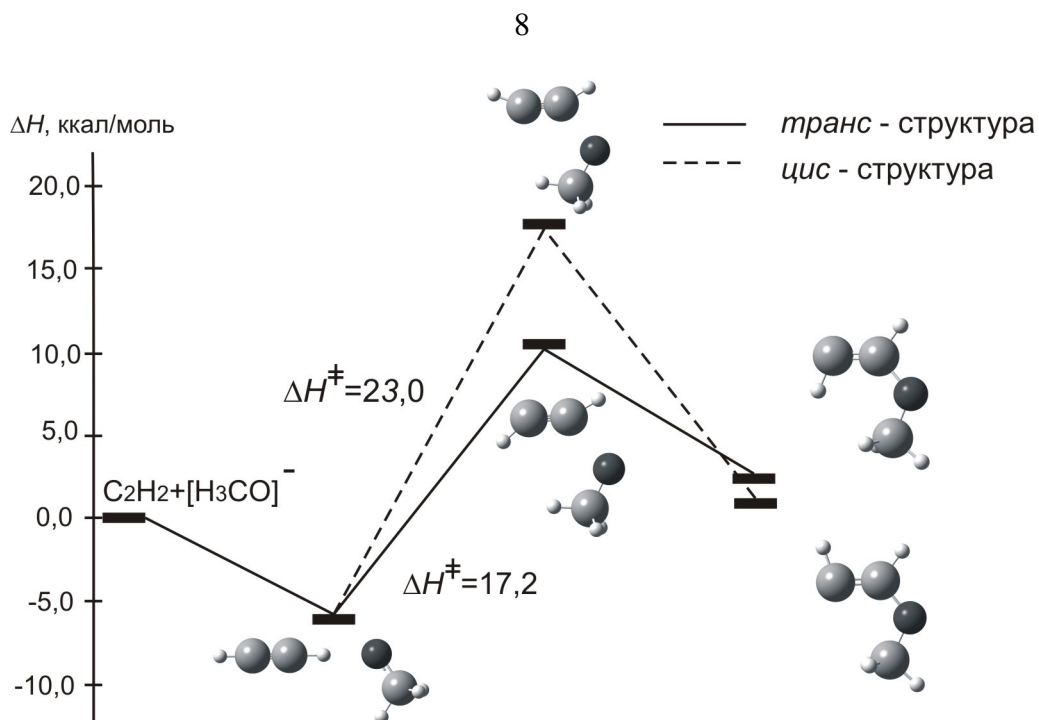


Рис. 1. Схематический профиль реакции $C_2H_2 + [CH_3O]^- \rightarrow [HC=CHOCH_3]^-$ образования *транс*- и *цис*-анионов метоксивинилового эфира в растворе ДМСО (MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*)

В системах DMSO/KOH, DMSO/KOCH₃, DMSO/C₂H₂, DMSO/CH₃OH в газовой фазе и в растворе ДМСО наиболее устойчивы комплексы молекулы диметилсульфоксида с гидроксидами и метоксидами щелочных металлов (рис. 2)

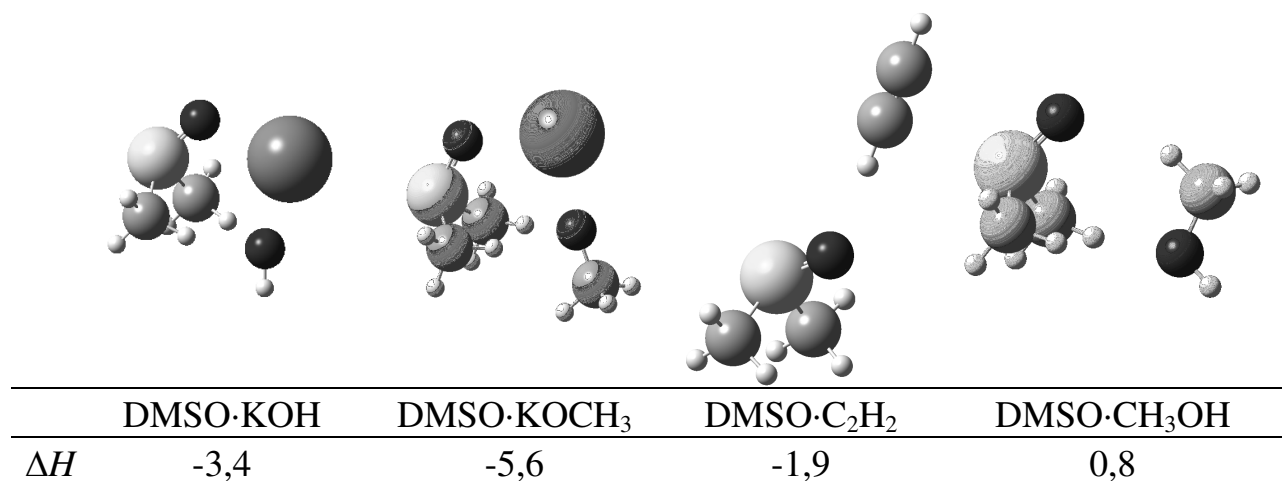


Рис. 2. Структуры комплексов и энтальпии их образований (ΔH , ккал/моль) в растворе ДМСО (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*).

В **третьей главе** исследовано строение координационных оболочек гидроксидов щелочных металлов. Вследствие малой растворимости и низкой степени диссоциации гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде ($7,9 \cdot 10^{-4}$ для KOH и $2,0 \cdot 10^{-5}$ для NaOH), в реакционной системе наряду с сольватированными катионами металлов и гидроксид-ионами в системах MOH/DMSO следует ожидать присутствия значительной

доли недиссоциированных молекул MOH , окруженных молекулами растворителя. Поэтому было рассмотрено взаимодействие недиссоциированной молекулы щелочи с молекулами растворителя ДМСО.

Для моделирования окружения гидроксида щелочного металла в суперосновной системе MOH/DMSO использованы кластерно-континуальные модели различного уровня сложности $\text{MOH}\cdot n\text{DMSO}$ ($n = 1\div 5$; $M = \text{Li, Na, K, Rb}$).

Первая сольватная оболочка гидроксидов лития и натрия содержит 4 молекулы растворителя ДМСО, а в случае гидроксидов калия и рубидия в нее может входить до 5 молекул ДМСО (1 рис. 3), одна из которых легко переходит во вторую координационную сферу (2 рис. 3) с понижением энергии системы (табл. 1).

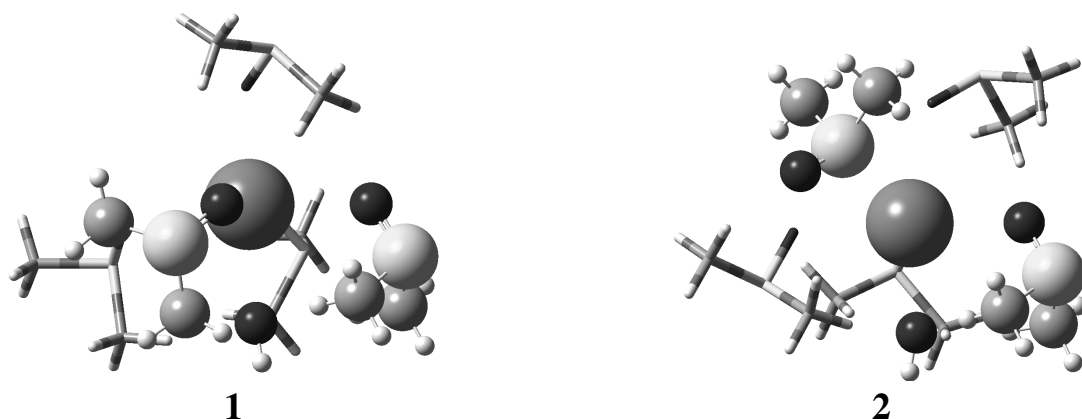


Рис. 3. Структура комплексов $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$

В комплексе $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ (1) все пять молекул растворителя ДМСО координированы своими кислородными атомами к атому щелочного металла. Средняя энергия связывания с гидроксидом калия, приходящаяся на одну молекулу растворителя, для структуры 1 оценивается в рамках различных методов в 17–21 ккал/моль. Для аналогичного комплекса гидроксида рубидия $\text{RbOH}\cdot 5\text{DMSO}$ рассчитанная в рамках метода $\text{MP2/LACVP//B3LYP/LACVP}$ средняя энергия связывания, приходящаяся на одну молекулу ДМСО, составила 20,8 ккал/моль и совпадает с рассчитанной в том же приближении величиной для $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ (табл. 1).

В комплексе 2 четыре молекулы ДМСО также координированы кислородом к атому щелочного металла, тогда как пятая молекула растворителя ориентирована к нему атомом серы (рис. 3). В случае $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ в рамках метода $\text{MP2/LACVP//B3LYP/LACVP}$ комплекс 2 на 7,2 ккал/моль энергетически стабильнее комплекса 1. Для $\text{RbOH}\cdot 5\text{DMSO}$ эта предпочтительность менее выражена: комплекс 2 лишь на 3,8 ккал/моль устойчивее 1 (табл. 1).

Энтальпия образования (ΔH , ккал/моль) и средняя энергия связывания ($\Delta H_{\text{ср.св.}}$, ккал/моль) одной молекулы ДМСО в комплексах $\text{MOH}\cdot 5\text{DMSO}$ (**1**) и (**2**)

Метод	М	ΔH		$\Delta H_{\text{ср.св.}}$	
		1	2	1	2
MP2/6-311++G** //B3LYP/6-31G*	K	-86,4	-94,9	-17,3	-19,0
MP2/LACVP //B3LYP/LACVP	K	-104,9	-112,0	-21,0	-22,4
	Rb	-104,1	-107,9	-20,8	-21,6

Ориентация одного из лигандов атомом серы к катионному центру, вообще говоря, нехарактерна для взаимодействия диметилсульфида с катионами щелочных металлов. При этом расстояния M-S достаточно велики (3,460 Å и 3,733 Å для комплексов KOH и RbOH , соответственно). По-видимому, устойчивость таких структур определяется межлигандным взаимодействием. Действительно, энергия системы из трех молекул ДМСО, сохраняющих то же взаимное расположение, что и три экваториальных лиганда в комплексах **2** калия и рубидия (рис. 4, а), выше суммарной энергии трех изолированных молекул ДМСО на 4,9 и 5,2 ккал/моль, соответственно, т.е. эти лиганды в комплексах **2** отталкиваются друг от друга. В то же время, взаимодействие молекулы ДМСО ориентированной атомом серы к атому металла, с двумя ближайшими соседями по окружению носит связывающий характер. Энергия системы с тем же взаимным расположением лигандов (рис. 4, б), что и в комплексах **2** KOH и RbOH , ниже суммарной энергии трех изолированных молекул диметилсульфида на 17,3 и 17,4 ккал/моль, соответственно.

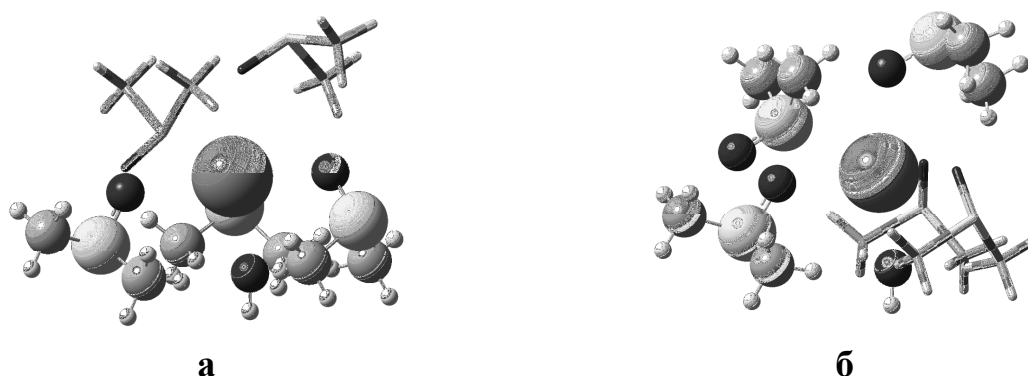


Рис. 4. Взаимодействующие лиганды в комплексе $\text{MOH}\cdot 5\text{DMSO}$

В комплексах обоих типов **1** и **2** расстояние между атомом металла и кислородом гидроксильной группы увеличено по сравнению с изолированной молекулой щелочи. В комплексах **1** расстояния K-O и Rb-O

увеличены на 0,456 и 0,450 Å в рамках метода MP2/LACVP//B3LYP/LACVP. В комплексах **2**, где с гидроксильной группой взаимодействуют лишь три молекулы ДМСО, этот эффект менее выражен, и длина связи К–О в **2** на 0,122 Å, а для Rb–О – на 0,101 Å, короче, чем в **1**.

Для всех полученных комплексов гидроксидов щелочных металлов характерна концентрация молекул растворителя вблизи катиона металла, тогда как гидроксильная группа, связь которой с катионным центром ослабевает по мере накопления молекул растворителя, остается доступной для электрофильной атаки, например, молекулой метанола.

В **четвертой главе** изучен механизм реакции винилирования метанола ацетиленом, который может быть рассмотрен, как последовательная реализация трех стадий: образование метоксид-иона, его взаимодействие с молекулой ацетилена и последующее формирование конечного продукта.

На первой стадии рассмотрена возможность встраивания молекулы метанола в координационную сферу гидроксида калия, а также исследован процесс формирования активной нуклеофильной частицы при взаимодействии CH_3OH и KOH в окружении пяти молекул ДМСО. Показано, что молекула метанола одинаково легко встраивается в комплексы обоих типов **1** и **2**, с образованием устойчивых комплексов $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ (**3**) и (**4**), соответственно (рис. 5).

Комплекс **4**, образованный более устойчивым **2**, стабильнее **3** на 7,6 ккал/моль (MP2/6-311++G**//B3LYP6-31G*). При этом энергия связывания молекулы метанола с $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ в комплексе **3**, 17,2 ккал/моль, на 1,2 ккал/моль больше, чем в **4**. Энергия связывания метанола в комплексах **3** и **4** близка к энергии связывания для системы $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}$. Внедрение молекулы спирта в координационное окружение KOH практически не меняет взаимодействия с остальными лигандами.

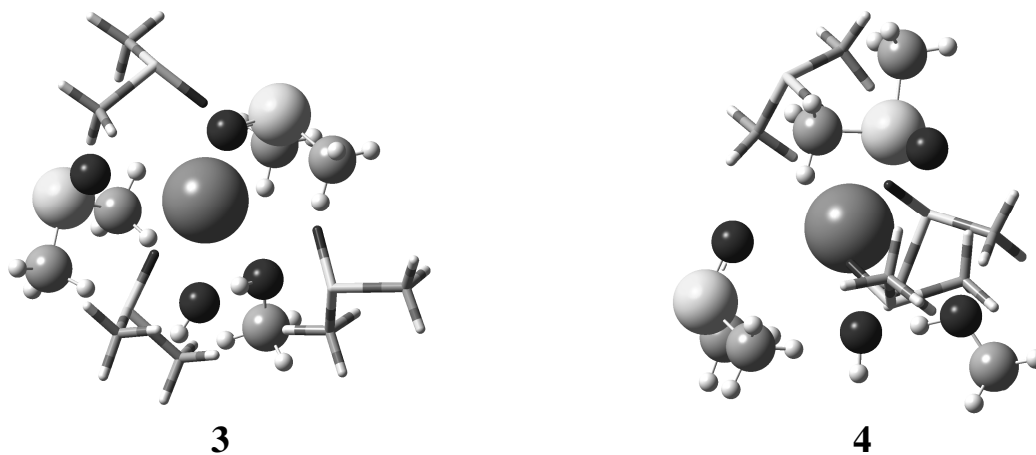


Рис. 5. Структура комплексов $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$.

Средняя энергия связывания одной из молекул диметилсульфоксида с фрагментом $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}$ в комплексах **3** и **4** на ~ 1 ккал/моль меньше, чем связывание с молекулой KOH в комплексах $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$.

Процесс переноса протона от метанола к гидроксильной группе осуществляется практически без активационного барьера с образованием комплексов $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ (**5**) и (**6**) (рис. 6), и сопровождается понижением энергии системы на 2,0 ккал/моль.

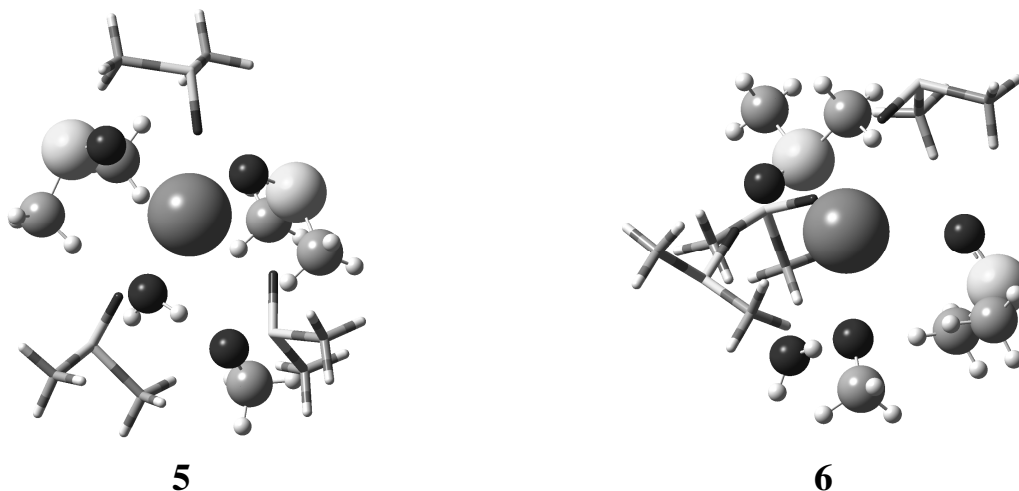


Рис. 6. Структура комплексов $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$

Образующаяся, из термодинамически более предпочтительного комплекса **4**, структура **6** энергетически выгоднее **5** на 7,8 ккал/моль. Метоксид калия в комплексе **6**, представлен контактной ионной парой $\text{CH}_3\text{O}^+\text{K}^-$, где расстояние $\text{CH}_3\text{O}^+\text{K}^-$ увеличено по сравнению с длиной связи $\text{K}-\text{O}$ в изолированной молекуле CH_3OK на 0,511 Å (рис. 6). Образованная частица CH_3OK способна к дальнейшему нуклеофильному присоединению по тройной связи молекулы ацетилена.

Поскольку непосредственное включение пяти молекул ДМСО в расчет связано со значительным увеличением необходимых вычислительных ресурсов, была рассмотрена модель с явным включением только одной молекулы диметилсульфоксида и описанием оставшейся части растворителя в рамках континуальной модели, учитывающей изменение геометрии в растворе на уровне модели SCRF Кирквуда-Онзагера с оценкой энергии сольватации по схеме IEFPCM.

Продемонстрировано, что данная модель способна передавать специфические эффекты сольватации, в первую очередь сказывающиеся на разрыхлении связи $\text{K}-\text{O}$ в исходном гидроксиде и образующемся метоксиде калия. Энергия связывания молекулы метанола с $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ в $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**7**) (рис. 7), $-20,9$ ккал/моль, хорошо воспроизводит энергию такого же взаимодействия в комплексах **3** и **4**. Энергия связывания молекулы диметилсульфоксида с $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}$, $-23,0$ ккал/моль, хорошо

передает среднюю энергию взаимодействия в комплексах с четырьмя или пятью молекулами ДМСО. Длины связей и координационные расстояния в **7** близки к соответствующим расстояниям в комплексах $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ **3** и **4**.

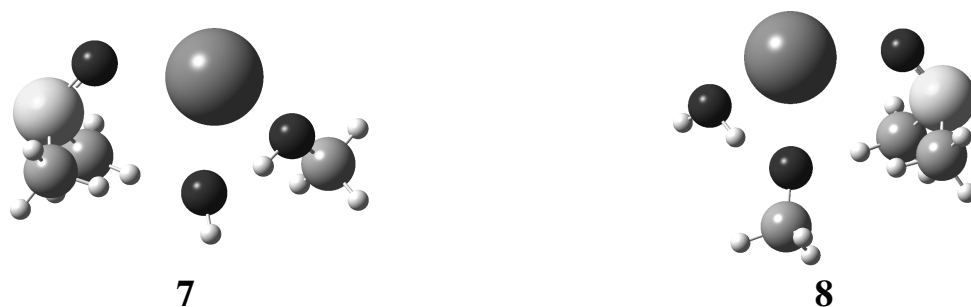


Рис. 7. Структура комплексов $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**7**) и $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**8**)

В системе $\text{CH}_3\text{OH}/\text{MOH}/\text{DMSO}$ образуются устойчивые комплексы $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{MOH}\cdot\text{DMSO}$ и $\text{CH}_3\text{OM}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$. Для системы с KOH данная модель предсказывает смещение термодинамического равновесия в сторону образования метоксида калия. В случае гидроксидов натрия и лития это равновесие существенно смещено в сторону комплексов $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{MOH}\cdot\text{DMSO}$.

В начале второй стадии реакции винилирования взаимодействие молекулы ацетилена с метоксид-ионом, координированным катионом калия, молекулами ДМСО и воды **8**, приводит к образованию комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**9**) (рис. 8). Энергия связывания молекулы ацетилена в **9** составляет $-3,1$ ккал/моль в газовой фазе; с учетом поправок на энергию нулевых колебаний и энергию сольватации в рамках IEFPCM общая энтальпия системы **9** становится выше суммарной энергии реагентов как в газовой фазе $\Delta H = 0,5$ ккал/моль, так и в растворе диметилсульфоксида $\Delta H = 4,2$ ккал/моль (MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*).

Следуя по координате реакции, комплекс **9** проходит через переходное состояние **10**. Барьер активации в MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G* составляет $21,3$ ккал/моль в газовой фазе и $\sim 23,9$ ккал/моль в растворе ДМСО (рис. 9).

В переходном состоянии **10** катион калия одновременно координирует метоксид-ион, ацетиленовый фрагмент, а также молекулы диметилсульфоксида и воды. Молекула ацетилена в **10** подвержена *транс*-искажению и полностью утрачивает линейную структуру. Координационное расстояние $\text{O}\cdots\text{C}$ между нуклеофилом и углеродом атакованного ацетиленового фрагмента составляет $1,850 \text{ \AA}$ (MP2/6-31+G*).

В **10** наблюдается переориентация молекулы воды, которая, не ослабляя взаимодействия с катионом калия, координируется одним из протонов по формирующемуся карбанионному центру.

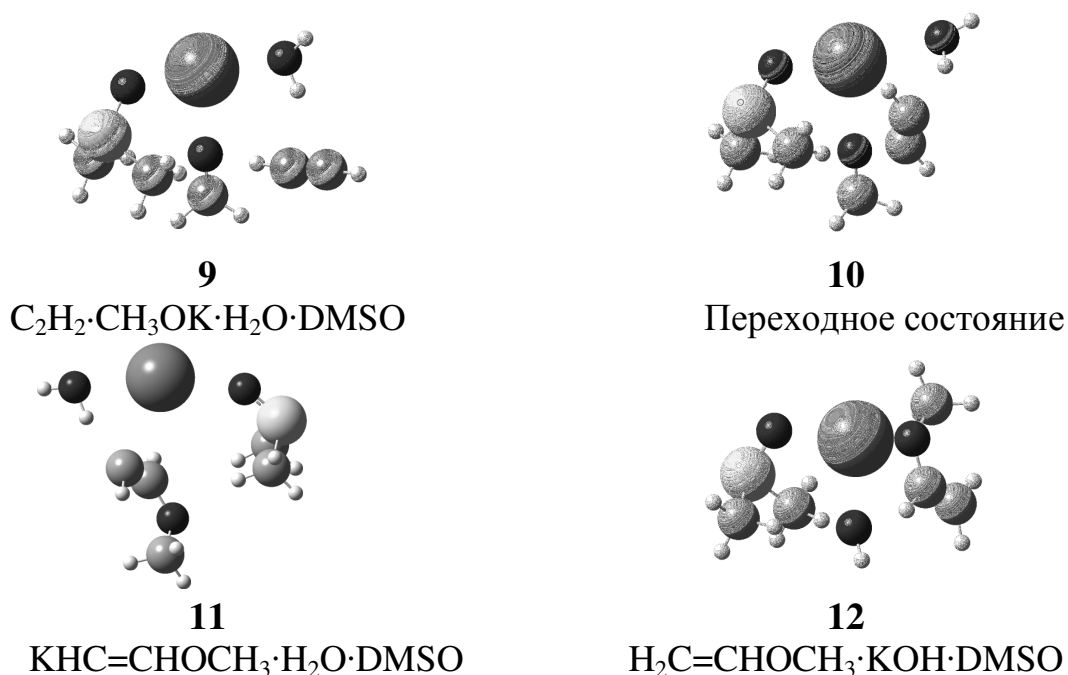


Рис. 8. Стационарные точки профиля реакции
 $CH_3OK \cdot H_2O \cdot DMSO + C_2H_2 \rightarrow H_2C=CHOCH_3 + KOH \cdot DMSO$

При спуске по координате реакции из переходного состояния **10** в сторону продуктов, на поверхности потенциальной энергии в рассматриваемой системе в приближении RHF/6-31+G* локализуется точка, соответствующая карбанионному интермедиату $KHC=CHOCH_3 \cdot H_2O \cdot DMSO$ (**11**). При переходе к методу MP2/6-31+G* минимум, соответствующий карбанионному интермедиату **11** не локализуется, и из переходного состояния **10** система, минуя стадию формирования **11**, перегруппировывается непосредственно в конечный комплекс $H_2C=CHOCH_3 \cdot KOH \cdot DMSO$ (**12**) продукта реакции – метоксиэтена, координированного системой DMSO·KOH (рис. 9).

Оценки теплового эффекта процесса формирования **12** $CH_3OK \cdot H_2O \cdot DMSO + C_2H_2 \rightarrow H_2C=CHOCH_3 \cdot KOH \cdot DMSO$ в газовой фазе и растворе ДМСО близки и составляют –16,1 и –14,6 ккал/моль, соответственно (MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*).

Диссоциация системы **12** на молекулу метоксиэтена и систему KOH·DMSO, как в газовой фазе, так и растворе ДМСО (рис. 9), связана с повышением энтальпии. Однако, оценка изменений свободной энергии Гиббса с учетом поправок на энергию сольватации показывает, что процесс диссоциации системы **12** сопровождается значительным дополнительным понижением свободной энергии Гиббса $\Delta G = -8,4$ ккал/моль и приводит к

формированию продукта реакции метоксиэтена и регенерации каталитической пары $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$.

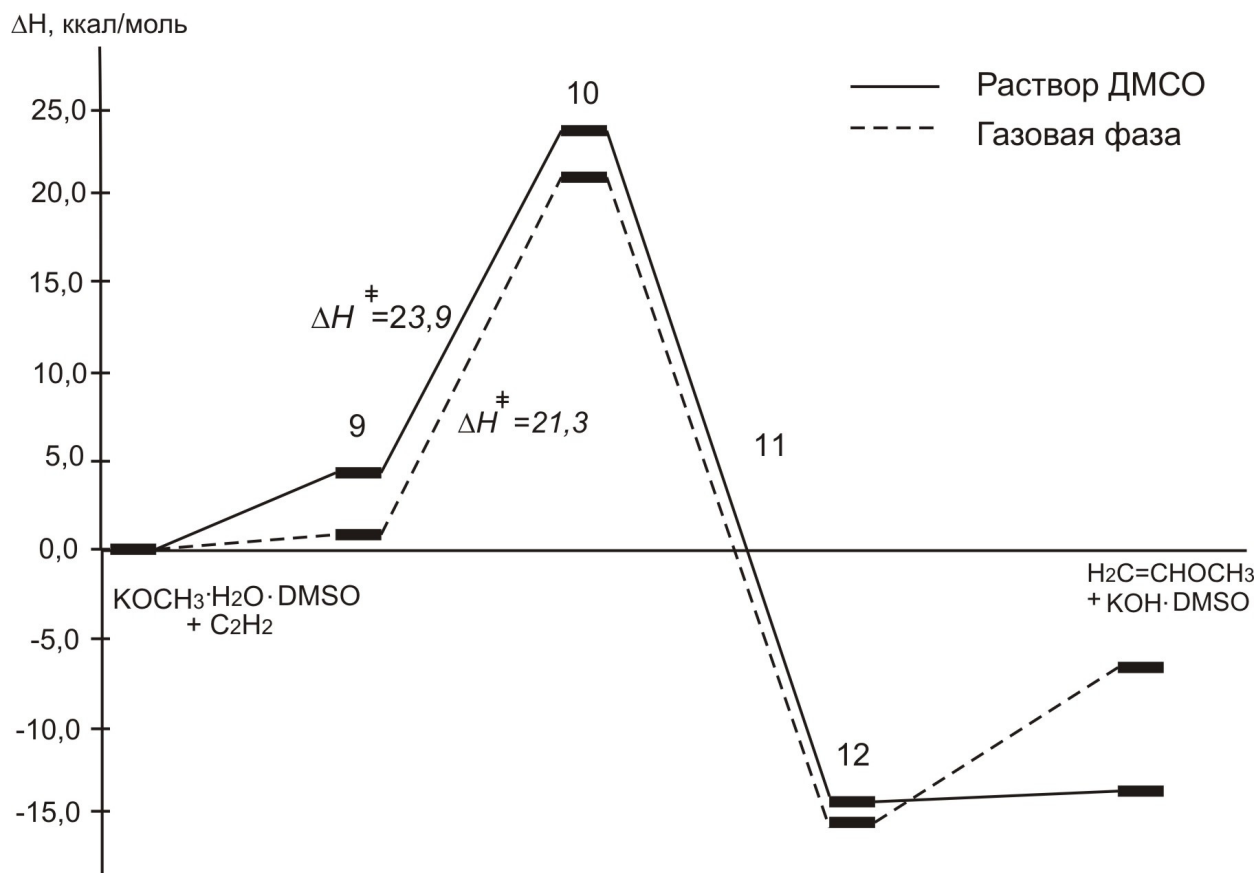


Рис. 9. Сечение ППЭ реакции
 $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}_3 + \text{KOH}\cdot\text{DMSO}$
 (MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*)

Таким образом, полный цикл реакции винилирования метанола, включающий формирование активной нуклеофильной частицы, ее присоединение к ацетилену и образование конечного продукта с регенерацией каталитической пары $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ может осуществляться в координационной сфере катиона щелочного металла.

В пятой главе механизм реакции этинирования формальдегида рассмотрен как последовательная реализация трех стадий: формирование этинид-иона, его присоединение к молекуле формальдегида и последующее протонирование образующегося алкоголята ацетиленового спирта.

Как было показано в главе 2, предшественниками образования этинид-ионов являются комплексы ацетилена с гидроксидами щелочных металлов $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{MOH}$. При взаимодействии молекулы ацетилена с $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ в растворе диметилсульфоксида образуется комплекс $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (13) (рис. 10), в котором энергия связывания ацетилена в

растворе ДМСО составляет $-2,3$ ккал/моль (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*).

Комплекс **13** легко перегруппировывается в устойчивый комплекс $\text{HCCK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**14**) ацетиленида калия, включающий координированные молекулы воды и растворителя (рис. 10). Этот процесс сопровождается понижением энтальпии системы на $1,7$ ккал/моль (MP2/6-311++G**// B3LYP/6-31+G*). Отщепление молекулы воды от **14** сопровождается понижением свободной энергии Гиббса $\Delta G = -2,4$ ккал/моль, свидетельствуя о предпочтительности диссоциированной формы. В целом для процесса $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KOH}\cdot\text{DMSO} \rightarrow \text{HCCK}\cdot\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -0,2$ ккал/моль.



Рис. 10. Структура комплексов $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**13**) и $\text{HCCK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**14**)

Дальнейшее взаимодействие молекулы формальдегида с этинидом калия, представленным контактной ионной парой HCCK^+ , рассмотрено как в отсутствие молекулы воды, так и с ее включением в расчет как возможного протонирующего агента.

Взаимодействие молекулы формальдегида с комплексом $\text{HCCK}\cdot\text{DMSO}$ без активационного барьера приводит к образованию комплекса алкоголята калия пропаргилового спирта, координированного молекулой диметилсульфоксида $\text{HCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO}$ (**15**) (рис. 11). Тепловой эффект данной стадии реакции $\text{KCCCH}\cdot\text{DMSO} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO}$ составляет $\Delta H = -20,6$ ккал/моль, а изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = -8,7$ ккал/моль.

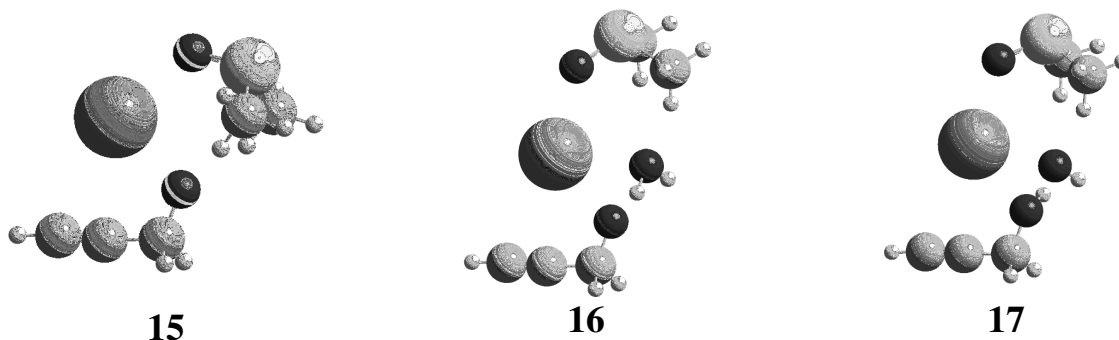


Рис. 11. Структура комплексов $\text{HCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO}$ (**15**), $\text{HCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**16**) и $\text{HCCH}_2\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**17**)

В присутствии молекулы воды присоединение формальдегида к $\text{KCCN}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**14**) с образованием комплекса алкоголята калия пропаргилового спирта $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**16**) также осуществляется без активационного барьера с тепловым эффектом $\Delta H = -24,2$ ккал/моль ($\Delta G = -11,6$ ккал/моль).

Для завершения реакции этинилирования и формирования продукта реакции, 2-пропин-1-ола, необходима стадия протонирования образовавшегося аниона пропаргилового спирта.

Рассмотрение в качестве протонодонорного агента молекулы воды в составе комплекса $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**16**), показывает, что перенос протона в **16**, с образованием комплекса $\text{HCCCH}_2\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**17**) (рис. 11) в растворе ДМСО связан, согласно оценке MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*, с повышением свободной энергии системы на 1,5 ккал/моль, а на пути протонной миграции отсутствует активационный барьер. Диссоциация комплекса **17** на молекулу пропаргилового спирта и $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ связана с дальнейшим повышением свободной энергии системы на 3,4 ккал/моль.

Ацетилен в растворе ДМСО обладает несколько большей кислотностью, чем вода, поэтому его участие в качестве протонирующего агента представлялось вполне вероятным. Взаимодействие **15** с молекулой ацетилена приводит к образованию комплекса $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{DMSO}$ (**18**) (рис. 12), с энергией связывания молекулы ацетилена 2,9 ккал/моль. Однако, как и в случае **16**, перенос протона в **18** от молекулы ацетилена к аниону пропаргилового спирта с образованием комплекса $\text{HCCCH}_2\text{OH}\cdot\text{KCCN}\cdot\text{DMSO}$ (**19**) связан с повышением свободной энергии системы на 1,6 ккал/моль. В целом процесс $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCCCH}_2\text{OH} + \text{KCCN}\cdot\text{DMSO}$ сопровождается повышением свободной энергии системы на 4,2 ккал/моль.

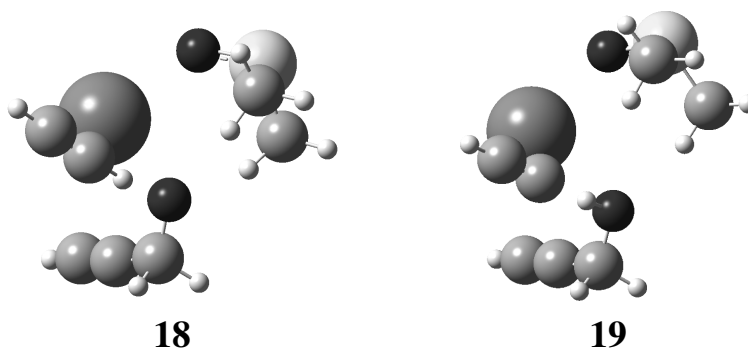


Рис. 12. Структура комплексов $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{DMSO}$ (**18**) и $\text{HCCCH}_2\text{OH}\cdot\text{KCCN}\cdot\text{DMSO}$ (**19**)

Таким образом, ни вода, ни ацетилен, присутствующие в системе, не могут выступать в качестве источника протонов. В условиях эксперимента реакционную смесь обрабатывают водой и углекислым газом.

Взаимодействие $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ **16** с молекулой CO_2 в растворе ДМСО приводит к образованию устойчивого комплекса $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{DMSO}$ (**20**) (рис. 13), энергия связывания молекулы углекислого газа в рамках метода MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* составляет $-0,8$ ккал/моль.

Перенос протона в **20** осуществляется через переходное состояние **21** с образованием комплекса **22** (рис. 13). Полученное переходное состояние имеет одну отрицательную частоту матрицы Гессе, значение мнимой частоты в растворе ДМСО составляет $304,2\text{ см}^{-1}$. С учетом колебательных поправок энергия переходного состояния **21** совпадает с энергией предреакционного комплекса $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{DMSO}$ (**20**) (для **21** и **20** $\Delta H = -0,8$ ккал/моль), перегруппировка **20** в комплекс $\text{HCCCH}_2\text{OH}\cdot\text{KHCO}_3\cdot\text{DMSO}$ (**22**, рис. 13) происходит без активационного барьера с тепловым эффектом $\Delta H = -5,4$ ккал/моль.

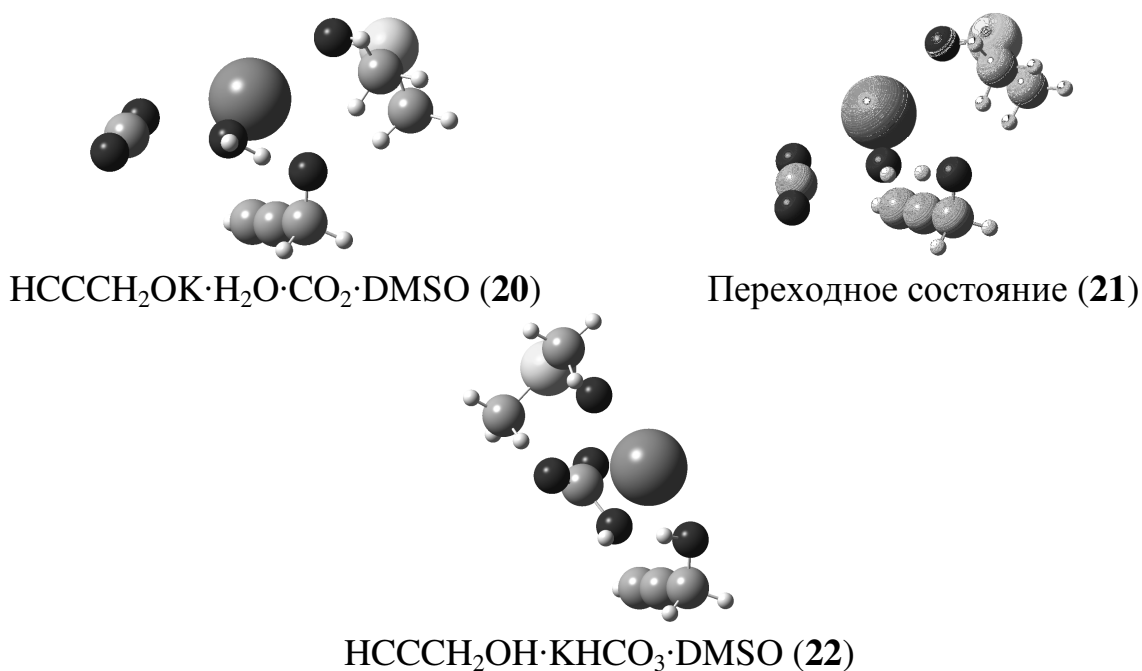


Рис. 13. Стационарные точки профиля реакции
 $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCCCH}_2\text{OH} + \text{KHCO}_3\cdot\text{DMSO}$

Диссоциация системы $\text{HCCCH}_2\text{OH}\cdot\text{KHCO}_3\cdot\text{DMSO}$ (**22**) на молекулу пропаргилового спирта и комплекс $\text{KHCO}_3\cdot\text{DMSO}$ термодинамически выгодна ($\Delta G = -9,9$ ккал/моль). Тепловой эффект реакции $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCCCH}_2\text{OH} + \text{KHCO}_3\cdot\text{DMSO}$ оценен в

$\Delta H = -6,5$ ккал/моль, изменение свободной энергии Гиббса рассматриваемого процесса $\Delta G = -11,2$ ккал/моль.

Таким образом, присутствие в реакционной системе углекислого газа способствует переносу протона от молекулы воды к аниону пропаргилового спирта с образованием продукта реакции. Ключевая стадия реакции этинилирования не является лимитирующей: присоединение молекулы формальдегида к карбанионному центру осуществляется без активационного барьера, со значительным экзотермическим эффектом.

Вся последовательность реакционных стадий реакции этинилирования – формирование нуклеофильной частицы, взаимодействие этинида щелочного металла с формальдегидом и образование продукта реакции, – осуществляется в координационной сфере щелочного металла. При этом заключительная стадия реакции требует разрушения исходной суперосновной системы.

В **заклЮчении** кратко излагаются основные результаты работы и формулируются сделанные на их основе выводы.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модель реакционной системы нуклеофил/ C_2H_2 /МОН/ДМСО с явным включением в расчет одной молекулы растворителя в сочетании с континуальной моделью РСМ, обеспечивающая адекватное описание как специфических, так и неспецифических эффектов сольватации.
2. Предложены новые механизмы винилирования и этинилирования в суперосновных средах на основе ДМСО с участием недиссоциированных гидроксидов, алкоксидов и этинидов щелочных металлов.
3. Ближнее окружение гидроксидов лития и натрия содержит 4 молекулы ДМСО, гидроксидов калия и рубидия – до 5 молекул ДМСО.
4. Молекула метанола легко встраивается в координационное окружение гидроксида калия, активная нуклеофильная частица – метоксид-ион в составе контактной ионной пары $CH_3O^-K^+$ – образуется внутрисферно без активационного барьера.
5. Пониженная по сравнению с КОН активность LiOH и NaOH в реакциях этинилирования и винилирования связана с затрудненностью образования соответствующих этинидов и метоксидов.
6. Вся последовательность реакционных стадий реакции этинилирования – формирование нуклеофильной частицы, взаимодействие этинида щелочного металла с формальдегидом и образование продукта реакции, –

осуществляется в координационной сфере щелочного металла. При этом ключевая стадия реакции, – присоединение молекулы формальдегида к карбанионному центру, не является лимитирующей и осуществляется без активационного барьера со значительным экзотермическим эффектом. Заключительная стадия реакции требует разрушения исходной суперосновной системы.

7. Полный цикл реакции винилирования метанола, включающий формирование нуклеофильной частицы, ее присоединение к ацетилену, минуя стадию образования карбанионного интермедиата, и образование конечного продукта с регенерацией каталитической пары $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ может осуществляться в координационной сфере катиона щелочного металла.
8. Стереоспецифичность винилирования метанола определяется энергетической предпочтительностью *транс*-искаженного переходного состояния лимитирующей стадии реакции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А. Некоторые аспекты химии ацетилена/ Б.А. Трофимов// Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 31, № 9. – С. 1368–1387.
2. Фаворский А.Е. К вопросу о простых виниловых эфирах/ А.Е. Фаворский, М.Ф. Шостаковский // Журн. общ. химии. – 1943. – Т. 13. – С. 1–20.
3. Шостаковский М.Ф. Метод синтеза и свойства замещенных простых виниловых эфиров и замещенных винилсульфидов/ М.Ф. Шостаковский, Е.П. Грачева, Н.К. Кульбовская // Успехи химии. – 1961. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 493–515.
4. Трофимов Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы/ Б.А. Трофимов// Современные проблемы органической химии. – 2004. – Вып. 14. – С. 131–175.
5. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Лавров В.И., Паршина Л.Н. // Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах VII.* Винилирование низших спиртов** – Журн. орган. химии. – 1995. – вып.5. – т.31. – С. 647–650.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Methanol vinylation mechanism in the $\text{KOH}/\text{DMSO}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_2$ system/ N.M. Vitkovskaya, E.Yu. Larionova V.B. Kobychев, N.V. Kaempф, B.A. Trofimov // Int. J. Quantum Chem. – 2011. – V.111. – P. 2519-2524.
2. Неэмпирическое квантово–химическое исследование механизма реакции образования этинид–иона в системе $\text{C}_2\text{H}_2/\text{MOH}/\text{DMCO}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

- Е.Ю. Ларионова, Н.М. Витковская В.Б. Кобычев, **Н.В. Кэмпф**, А.Д. Скитневская, Б.А. Трофимов // Журн. структур. химии.– 2009.– Т. 50, № 1, С. 33–39
3. A theoretical study of methanol vinylation reaction mechanism/ N.M. Vitkovskaya, E.Yu. Larionova V.B. Kobychhev, **N.V. Kaempf**, B.A. Trofimov // Int. J. Quantum Chem. – 2008. – Vol. 108, No. 14.– P. 2630–2635.
 4. Неэмпирическое квантовохимическое исследование механизма образования метоксид иона в системах МОН/ДМСО/СН₃ОН (М=Li, Na, К) метанола/ Е.Ю. Ларионова, Н.М. Витковская, В.Б. Кобычев, **Н.В. Кэмпф**, Б.А. Трофимов // Журн. структур. химии. – 2008. – Т.49, № 4. – С. 623–627.
 5. Ларионова Е.Ю. Теоретическое изучение комплексов гидроксидов щелочных металлов, их катионов, гидроксидиона с молекулами диметилсульфоксида/ Е.Ю. Ларионова, И.Л. Зайцева, **Н.В. Кэмпф** // Вестник ИрГТУ.–2008. – № 2. – С. 87–92.
 6. Неэмпирическое квантовохимическое исследование механизмов реакций в суперосновных средах. Некаталитическое винилирование метанола/ Е.Ю. Ларионова, Н.М. Витковская, В.Б. Кобычев, **Н.В. Шевченко**, Б.А. Трофимов // Журн. структур. химии. –2007. – Т.48, приложение. – С. S101–S106.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

1. Ларионова Е.Ю. Этинирование формальдегида ацетиленом / Е.Ю.Ларионова, **Н.В. Кэмпф** // XIV Молодежной школе–конференции по органической химии, Екатеринбург, 2011. – С. 151–153.
2. Неэмпирическое квантово–химическое исследование формирования анионных нуклеофилов в координационной сфере гидроксидов щелочных металлов МОН (М=Li, Na, К, Rb) в среде диметилсульфоксида/ Е.Ю.Ларионова, А.Д.Скитневская, **Н.В. Кэмпф**, С.А.Пивоварова // Всероссийская молодежная конференция–школа «Идей и наследие А.Е.Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», 23–26 марта. – С.-Пб., 2010. – С.79.
3. Ларионова Е.Ю. Сравнительное исследование механизма реакции винилирования метанола и метилтиола в среде КОН/DMSO неэмпирическими квантово–химическими методами/ Е.Ю. Ларионова, А.Д.Скитневская, **Н.В.Кэмпф** // Всероссийская молодежная конференция–школа «Идей и наследие А.Е.Фаворского в органической и

- металлоорганической химии XXI века», 23–26 марта. – С.-Пб., 2010. – С.103.
4. Ларионова Е.Ю. Неэмпирическое квантово–химическое исследование механизма реакции нуклеофильного присоединения метанола к ацетилену/ Е.Ю. Ларионова, А.Д.Скитневская, **Н.В.Кэмпф** // Всероссийская молодежная конференция–школа «Идей и наследие А.Е.Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», 23–26 марта. – С.-Пб., 2010. – С.35.
 5. **Кэмпф Н.В.** Неэмпирическое квантово–химическое исследование механизмов классических реакций ацетилена в среде диметилсульфоксида. Этилирование формальдегида ацетиленом/ **Н.В.Кэмпф**, Е.Ю.Ларионова // Всероссийская молодежная конференция–школа «Идей и наследие А.Е.Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», 23–26 марта. – С.-Пб., 2010. – С.78.
 6. Ларионова Е.Ю. Неэмпирическое квантово–химическое исследование строения ближних сольватных оболочек в системе $\text{MOH}\cdot n\text{DMSO}$ ($n=1,5$; $M= \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) / Е.Ю. Ларионова, **Н.В. Кэмпф**, С.А. Пивоварова // Всероссийская молодежная конференция–школа «Идей и наследие А.Е.Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», 23–26 марта. – С.-Пб., 2010. – С.80.
 7. Неэмпирическое квантово–химическое исследование механизмов реакций нуклеофильного присоединения спиртов, оксимов и тиолов к ацетилену в среде KOH/DMSO / Е.Ю. Ларионова, Н.М. Витковская, В.Б. Кобычев, **Н.В. Кэмпф**, А.Д. Скитневская, В.Б. Орел, С.А. Пивоварова, Б.А. Трофимов // Современная химическая физика. – Материалы всероссийского симпозиума. – Туапсе, 2010. – С.45.
 8. Квантово–химическое исследование образования активных нуклеофилов в системах RH/MOH/DMSO ($\text{R} = \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{CNO}, \text{CH}_3\text{S}$; $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) / Н.М. Витковская, Е.Ю. Ларионова, В.Б. Кобычев, **Н.В. Кэмпф**, А.Д. Скитневская, В.Б. Орел, С.А. Пивоварова, Б.А. Трофимов // Современная химическая физика. – Материалы всероссийского симпозиума. – Туапсе, 2010. – С.65.
 9. **Кэмпф Н.В.** Неэмпирическое квантовохимическое исследование механизма винилирования метанола в среде диметилсульфоксида (ДМСО) / **Н.В. Кэмпф**, Е.Ю. Ларионова, А.Д. Скитневская // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования:

сборник статей Межд. научно–практич. конф. (19–21 мая 2009 г.) в 2 ч. Ч.1.– Курск. гос. техн. ун–т: Курск, 2009.– С. 125–128.

10. **Кэмпф Н.В.** Неэмпирическое квантовохимическое исследование механизма реакции этинилирования формальдегида в среде диметилсульфоксида / **Н.В. Кэмпф**, Е.Ю. Ларионова // XV Международная научно–практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» / Сборник трудов в 3–х томах. Т. 3. – Томск: Изд–во Томского политехнического университета, 2009. – С. 68–70.
11. Allylpropargyl ether isomerization mechanism involving hydroxide ion: a theoretical study / N.M.Vitkovskaya, E.Yu. Larionova V.B. Kobychев, **N.V. Kaempф**, B.A. Trofimov // 12–th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry Kazan, 19–23 October 2009.– Kazan, 2009.– P. 1602.
12. Methanol vinylation mechanism in the KOH/DMSO/methanol/acetylene system/ N.M.Vitkovskaya, E.Yu. Larionova V.B. Kobychев, **N.V. Kaempф**, B.A. Trofimov // 12–th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry Kazan, 19–23 October 2009.– Kazan, 2009.– P. – 1601.
13. Sulfur vs oxygen in interaction with acetylene in the KOH/DMSO medium / N.M.Vitkovskaya, E.Yu. Larionova V.B. Kobychев, **N.V. Kaempф**, A.D.Skitnevskaya, B.A. Trofimov // 12–th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry Kazan, 19–23 October 2009.– Kazan, 2009. – P. – 1595.
14. A theoretical study of methanol vinylation reaction mechanism involving nondissociated MOH (M=Li, Na, K) molecules / N.M.Vitkovskaya, E.Yu. Larionova V.B. Kobychев, **N.V. Shevchenko**, B.A. Trofimov // 11–th Session of the V.A.Fock Meeting on Quantum and Computation Chemistry Anapa, 1–5 October 2007. – Anapa, 2007. – [1534–A].
15. A theoretical study of methanol vinylation reaction mechanism / N.M.Vitkovskaya, E.Yu. Larionova V.B. Kobychев, **N.V. Shevchenko**, B.A. Trofimov // 11–th Session of the V.A.Fock Meeting on Quantum and Computation Chemistry Anapa, 1–5 October 2007. – Anapa, 2007. – [1535–A].

В связи со сменой фамилии Шевченко – Кэмпф – Каримова одно лицо.