

На правах рукописи



СКИТНЕВСКАЯ Анна Дмитриевна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНОЛА И МЕТАНТИОЛА
К АЛКИНАМ И АРИЛАЦЕТИЛЕНАМ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ KOH/DMSO**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2013

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Витковская Надежда Моисеевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Степанов Николай Федорович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, лаборатория строения и квантовой механики молекул, заведующий лабораторией;

доктор химических наук, профессор
Кушнарев Дмитрий Филиппович
Иркутский государственный университет, кафедра аналитической химии, заведующий кафедрой.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Защита диссертации состоится 13 ноября 2013 г. в 10 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 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 9 октября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.х.н., проф.

Л.Б. Белых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нуклеофильное присоединение спиртов и тиолов к ацетилену и его замещенным (винилирование) в суперосновных средах, таких как гидроксид калия – диметилсульфоксид (KOH/DMSO), является эффективным, атом-экономным способом получения виниловых эфиров и сульфидов [A1]. Современные достижения в изучении и развитии классических реакций ацетилена с использованием суперосновных катализаторов и реагентов основаны на работах, проводимых под руководством академика Б.А. Трофимова в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН [A2].

Известно, что реакции нуклеофильного присоединения к ацетиленовой тройной связи в присутствии сильных оснований отличаются высокой регионарностью и стереоселективностью, при этом структура продуктов, как правило, соответствует *транс*-искажению ацетиленового фрагмента в переходном состоянии [A1].

Использование суперосновных сред позволило существенно повысить эффективность известных реакций винилирования, избегая высоких температур и давлений, а также осуществить ряд новых реакций этого типа. В то же время, если регионарность реакций винилирования при переходе к суперосновному окружению сохраняется, то стереоселективность зачастую снижается. Так, соотношение образующихся *E*- и *Z*-стереоизомеров, например, в случае нуклеофильного присоединения к арилацетиленам, варьируется в значительных пределах в зависимости от природы нуклеофила и заместителя при атакуемом ацетиленовом фрагменте [A3, A4, A5], что позволяет предполагать наличие конкурирующих каналов протекания реакции.

Как известно из экспериментальных данных, температура, необходимая для осуществления реакций нуклеофильного присоединения к алкинам и арилацетиленам, зависит от типа нуклеофила и природы заместителя при ацетиленовом фрагменте. Так, реакции с участием тиолов осуществляются в более мягких условиях, чем реакции с участием спиртов. В то же время, наличие алкильного заместителя, соседствующего с тройной связью, связано с повышением температуры, необходимой для осуществления нуклеофильного присоединения, по сравнению с незамещенным ацетиленом, тогда как в случае арилацетиленов процесс осуществляется в более мягких условиях [A2].

Исследование факторов, определяющих зависимость регионарности, стереоселективности и условий осуществления реакций винилирования от природы нуклеофильной частицы и заместителя, соседствующего с ацетиленовым фрагментом, экспериментально затруднено за счет многокомпонентного состава суперосновных систем, многостадийности процессов и высокой скорости отдельных стадий реакций [A2], что и обуславливает актуальность представленного квантово-химического исследования.

Цель работы – исследование механизмов реакций нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к алкинам и арилацетиленам в суперосновной системе KOH/DMSO и выявление факторов, определяющих зависимость регионаправленности и стереоселективности данных реакций от природы заместителя при ацетиленовом фрагменте и нуклеофильного агента с использованием современных методов квантовой химии.

В ходе выполнения работы поставлены и решены следующие задачи:

1. Моделирование процесса формирования метоксид- и метантиолят-ионов при полном описании ближайшего сольватного окружения гидроксида калия из пяти молекул DMSO [A6] (пентакоординационная модель); оценка влияния сольватного окружения на возможность осуществления нуклеофильной атаки тройной связи ацетилена и этинилбензола.

2. Сопоставление особенностей взаимной координации молекул в составе реакционной системы при ее описании в рамках пентакоординационной и монокоординационной (явно включающей в расчет одну молекулу растворителя) моделей. Оценка надежности монокоординационной модели.

3. Исследование механизма нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к ряду углеводородов: ацетилен, проп-1-ин, бут-2-ин, этинилбензол и 1,4-диэтинилбензол, изучение факторов, определяющих зависимость регионаправленности и стереоселективности рассматриваемых реакций от природы нуклеофильного агента и заместителя при ацетиленовом фрагменте.

Научная новизна. Продемонстрировано, что ближнее окружение недиссоциированного гидроксида калия, включающее пять молекул DMSO, обуславливает специфичность взаимного расположения катиона металла, нуклеофильной частицы, молекулы ацетилена и образующейся молекулы воды. При учете обнаруженных закономерностей монокоординационная модель описания реакционной системы способна адекватно передавать энергетические характеристики исследуемых реакций винилирования.

Оценены энтальпии активации лимитирующей стадии катализируемых оснований реакций нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к ацетиленовой тройной связи в ряду углеводородов (ацетилен, проп-1-ин, бут-2-ин, этинилбензол и 1,4-диэтинилбензол) в сольватном окружении недиссоциированного гидроксида калия. Впервые исследована возможность изомеризации карбанионных интермедиатов реакций винилирования метанола и метантиола в суперосновной среде KOH/DMSO. Предложено объяснение наблюдаемых экспериментально различий в условиях винилирования, регионаправленности и стереоселективности рассмотренных реакций.

Научная и практическая значимость исследования. В рамках методов квантовой химии выявлены закономерности, позволяющие объяснить наблюдаемую регионаправленность нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к алкинам и арилацетиленам и различия в стереоизомерном составе продуктов. Полученные результаты формируют фундаментальное представление о механизме реакций винилирования в суперосновной среде KOH/DMSO. В практическом отношении использование кластерно-континуальных моделей различного уровня обеспечивает хорошее согласие с имеющимися эксперимен-

тальными данными и позволяет моделировать механизмы сложных многостадийных процессов, осуществляемых в суперосновных средах, а также прогнозировать вероятность образования тех или иных изомеров продуктов реакции.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературных данных; выполнении расчетов рассматриваемых реакционных систем в рамках квантово-химического подхода MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G* и с использованием кластерно-континуальных моделей; анализе и обработке полученных данных; интерпретации результатов; участии в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационной работы изложены в 20 печатных работах: из них 5 научных статей в журналах из перечня ВАК и 15 тезисов докладов.

Результаты исследований были представлены на: XLIII Международной научно-студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Химия (Новосибирск, 2005); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск, 2009); Юбилейной конференции к 150-летию со дня рождения А. Е. Фаворского «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» (Санкт-Петербург, 2010); XXII и XXIV Всероссийских симпозиумах «Современная химическая физика» (Туапсе, 2010, 2012); XIV Конференции по органической химии (Екатеринбург, 2011); VII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново 2012); XIII российской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013); Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2013», Симпозиуме «Химия ацетилена» (Санкт-Петербург 2013).

Работа выполнена в рамках госбюджетных тем:

- № 01200803057 «Исследование строения, свойств и реакционной способности молекул в основном и возбужденном состояниях в рамках неэмпирических методов квантовой химии», ФГБОУ ВПО «ИГУ»
- № 01201256009 «Разработка и применение неэмпирических методов и моделей квантовой химии для исследования строения, свойств и реакционной способности молекул в основном и возбужденном состояниях», ФГБОУ ВПО «ИГУ»

Данное исследование поддержано следующими грантами:

- РФФИ № 09-03-00618 «Механизмы реакций нуклеофильного присоединения к тройной связи в суперосновных средах»;
- ФЦП №14.740.11.0719 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы по теме «Исследование реакций нуклеофильного присоединения спиртов, тиолов и оксимов к ацетилену и его производным в среде КОН/ДМСО неэмпирическими методами квантовой химии»;
- РФФИ № 12-03-00912-а «Квантовохимическое моделирование регио- и стереоспецифических реакций ацетиленов».

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, приложения и списка использованных литературных источников. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка в тексте, 14 таблиц в тексте и 2 приложения. Список цитируемой литературы включает 151 наименование.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** представлен обзор литературы. Кратко охарактеризованы некоторые способы получения алкилвиниловых эфиров и сульфидов и перечислены основные сферы их применения. Приведены экспериментальные данные о регионаправленности, стереоселективности и условиях осуществления реакций нуклеофильного присоединения спиртов и тиолов к алкинам и арил-ацетиленам в суперосновных средах.

Показано, что присоединение к арилацетиленам в суперосновной среде KOH/DMSO зачастую осуществляется с низкой стереоселективностью, а соотношение изомеров *E*- и *Z*-строения в смеси продуктов реакции варьируется в зависимости от природы атакующего нуклеофила и арильного заместителя при ацетиленовом фрагменте [A3]. Так, реакция метанола с этинилбензолом в суперосновной среде KOH/DMSO осуществляется с образованием смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 5:2 [A3]; введение этинильного фрагмента в *пара*-положение фенильного кольца приводит к образованию в реакции с метанолом смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 1:2 [A4], тогда как при взаимодействии метантиола с этинилбензолом стереоселективность достаточно высока, и в реакции образуется всего 5% *E*-изомера продукта [A5].

Рассмотрена концепция суперосновности, в рамках которой супероснование характеризуется как комплекс сильно ионизированного основания (основания Бренстеда) с лигандом, специфически взаимодействующим с катионом этого основания (основанием Льюиса) в среде, слабо сольватирующей анионы (как правило, в среде полярного негидроксильного растворителя) [A1].

Для одной из наиболее универсальных суперосновных систем – KOH/DMSO представлены результаты теоретических исследований структуры раствора, выполненных различными авторами. Показано, что ближайшее окружение K^+ имеет псевдооктаэдрическую форму. Отмечено, что молекулы KOH слабо диссоциируют в DMSO ($K = 7,9 \times 10^{-4}$). В случае недиссоциированной молекулы KOH пять координационных мест при катионе занято атомами кислорода молекул DMSO, а шестое – гидроксид-ионом. Взаимодействие молекулы гидроксида калия с сольватным окружением связано со значительным увеличением расстояния K–O (на 0,45 Å) по сравнению с изолированной молекулой KOH в газовой фазе. Связь гидроксильной группы с катионным центром осла-

бевае по мере накопления молекул растворителя, и в системе KOH·5DMSO гидроксид калия предложено рассматривать как сольватно-разрыхленную ионную пару [A7]. Таким образом, активация гидроксид-ионов происходит без предварительной диссоциации молекулы KOH. Наличие таких форм соединений в растворе повышает его функцию основности. С учетом этого, в работе [A7] для квантово-химического моделирования реакционных процессов, осуществляющихся в суперосновной среде KOH/DMSO, предложены кластерно-континуальные модели различного уровня: пентакоординационная модель с полным учетом ближайшего сольватного окружения гидроксида калия из пяти молекул растворителя; и монокоординационная модель с включением единственной молекулы DMSO в состав рассчитываемой реакционной системы.

Показано, что в монокоординационной модели удается описать характерное разрыхление ионной пары катион – нуклеофил. Такой подход, одновременно эффективный и экономичный, открывает широкие возможности для моделирования механизмов реакций ацетиленовых углеводородов в суперосновной среде KOH/DMSO, экспериментальное изучение которых затруднено.

Вторая глава посвящена обоснованию используемых методов и подходов. Для решения поставленных в работе задач выбрана расчетная схема MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G* (I), в рамках которой оценивалось строение и энергия стационарных точек в газовой фазе, а неспецифические эффекты сольватации учитывались далее на уровне модели поляризуемого диэлектрика в интегральной формулировке IEF PCM.

Надежность выбранного квантово-химического подхода оценивалась при сопоставлении энергий отрыва протона для некоторых простых молекул в газовой фазе, рассчитанных по схеме I, с результатами расчетов MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* (II) и MP2/6-311++G**//MP2/6-311++G** (III). Полученные значения хорошо согласуются между собой и с данными эксперимента, что свидетельствует о надежности подхода I (табл. 1).

Таблица 1 – Энтальпии отрыва протона в газовой фазе ($\Delta H (E + ZPE)$, ккал/моль)

Соединение	Расчетная схема			Эксперимент*
	I	II	III	
CH ₃ O–H	382,5	381,9	382,2	382,0 ± 1,0
CH ₃ S–H	359,8	359,6	359,4	357,6 ± 2,0
HC≡C–H	377,2	377,1	377,1	378,0 ± 0,5
CH ₃ C≡C–H	382,3	382,2	382,2	381,8 ± 2,3
PhC≡C–H	369,1	369,1	369,2	370,6 ± 2,3

* по данным <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Для реакций нуклеофильного присоединения метантиола к ацетилену и метанола к проп-1-ину, рассмотренных в системах C₂H₂/CH₃SH/KOH·DMSO и CH₃CCH/CH₃OH/KOH·DMSO, сопоставлены сечения ППЭ, полученные с использованием подходов I и II, при дополнительном учете неспецифических сольватационных эффектов в рамках IEF PCM. Различия в полученных энергиях стационарных точек на ППЭ не превышают 1,0 ккал/моль, в межатомных

расстояниях – 0,067 Å, а в валентных углах – 3,2°. Таким образом, для изучаемых систем отсутствие диффузных функций в составе базисного набора при оптимизации геометрии мало сказывается на структуре локализуемых комплексов и получаемых оценках кинетических и термодинамических параметров рассматриваемых реакций.

В главе 3 на примере реакций винилирования метанола и метантиола в системах $RCCH/CH_3XH/KOH \cdot nDMSO$ $R=H, Ph$; $X=O, S$; $n=1, 5$ проведено сравнение пентакоординационной ($n=5$) и монокоординационной ($n=1$) моделей, исследованы и сопоставлены особенности взаимного расположения образовавшейся нуклеофильной частицы, молекул ацетилен или этинилбензола и воды.

Для систем, рассматриваемых в рамках монокоординационной модели, характерна ненасыщенность координационной сферы катиона калия, что приводит к наличию вакантных координационных мест вокруг катионного центра и увеличивает число возможных взаимных ориентаций молекул реакционной системы. При этом выбор в пользу той или иной ориентации не может быть сделан на основании только данных самой монокоординационной модели. Взаимная ориентация реагентов в рамках монокоординационной модели, предложенная ранее в [A7], получена на основании анализа строения реакционной системы на стадии образования нуклеофильной частицы при полном описании ближайшего сольватного окружения катиона калия (в пентакоординационной модели) и без рассмотрения возможных вариантов координации молекулы ацетилен относительно комплекса $CH_3OK \cdot H_2O \cdot 5DMSO$.

Очевидно, что приложение монокоординационной модели к задачам описания регио- и стереоселективности, при рассмотрении реакций с участием замещенных ацетилен, требует дополнительного исследования надежности используемого расчетного подхода, в частности, анализа возможных взаимных координаций реагентов в составе рассматриваемой системы в сравнении с данными модели с полным описанием ближнего окружения катиона калия.

В системе $CH_3OH/KOH \cdot 5DMSO$ в рамках пентакоординационной модели нами рассмотрено образование нуклеофильной частицы – метоксид-иона, последовательно включающее: координацию молекулы CH_3OH комплексом $KOH \cdot 5DMSO$, перенос протона от молекулы спирта к гидроксид-иону и замещение координационного места при K^+ образовавшимся CH_3O^- ($\Delta H = -18,5$ ккал/моль). В ходе этого превращения пять координационных мест псевдооктаэдрического окружения K^+ занято атомами кислорода молекул $DMSO$, а шестое – последовательно гидроксид-ионом, молекулой воды и метоксид-ионом. Среднее координационное расстояние $K-O$ от K^+ до атомов кислорода лигандов составляет $\sim 2,800$ Å. Варьирование взаимного расположения метильных фрагментов молекул $DMSO$ слабо сказывается на энергии рассматриваемых систем и координационном расстоянии $K-O$ при сохранении псевдооктаэдрического окружения катиона калия.

Полученная система $CH_3OK \cdot H_2O \cdot 5DMSO$ представляет собой сольватно-разрыхленную ионную пару метоксида калия в координационном окружении молекул $DMSO$, удлинение связи $K-O$ в метоксиде калия составляет 0,526 Å.

При переходе к монокоординационной модели ($\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$) удлинение связи $\text{K}-\text{O}$ в CH_3OK меньше, однако достаточно выражено и составляет $0,274 \text{ \AA}$. Введение каждой из четырех последующих молекул DMSO приводит к увеличению длины связи $\text{K}-\text{O}$ в среднем лишь на $0,060 \text{ \AA}$.

Рассмотрены способы координации молекулы ацетиленов при подходе к $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ в различных направлениях. Локализованы комплексы **1**, **2**, **3** состава $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ (рис. 1), в которых сохраняется псевдооктаэдрическое окружение катиона, включающее пять молекул растворителя и метоксид-ион. Во всех трех случаях молекулы ацетиленов и воды координированы по атому кислорода нуклеофила без замещения координационного места при K^+ .

Устойчивость систем **1**, **2**, **3**, оцененная с учетом неспецифических эффектов сольватации в IEF PCM, близка, различия не превышают $2,0 \text{ ккал/моль}$. Молекула ацетиленов встраивается в координационную оболочку K^+ , не нарушая лигандного окружения. В **1**, **2**, **3** среднее координационное расстояние от K^+ до атомов кислорода лигандов сохраняется на уровне $\sim 2,800 \text{ \AA}$.

В реакциях с участием замещенных ацетиленов возможна атака нуклеофильной частицы – по α - и β -углеродным атомам при тройной связи. При рассмотрении координации молекулы этинилбензола к системе $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ получены стационарные точки на ППЭ **4** и **5** (рис. 2), соответствующие комплексам, с которых может начинаться нуклеофильное присоединение по β - и α -положению соответственно. Понижение энергии системы при образовании **4** оценено в $14,6 \text{ ккал/моль}$, а **5** в $13,2 \text{ ккал/моль}$. В обоих комплексах сохраняется псевдооктаэдрическое окружение катиона, включающее пять молекул растворителя и метоксид-ион, при этом молекулы воды и этинилбензола координированы по анионному центру без замещения координационного места при K^+ .

В системе $\text{CH}_3\text{SH}/\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ рассмотрено образование метантиолятиона. В отличие от метанола, метантиол не образует комплекс состава $\text{CH}_3\text{SH}\cdot\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$, что совпадает с результатами, полученными ранее в рамках монокоординационной модели [3]. Взаимодействие метантиола с фрагментом супероснования $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ приводит непосредственно к формированию разрыхленной ионной пары метантиолята калия в составе: $\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ с изменением энтальпии системы в $-26,3 \text{ ккал/моль}$, что на $\sim 10 \text{ ккал/моль}$ больше, чем при образовании метоксида калия. Удлинение связи $\text{K}-\text{S}$ в метантиоляте калия, в составе $\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$, по сравнению с изолированной молекулой CH_3SK составляет $\sim 0,349 \text{ \AA}$. Тогда как, в монокоординационной модели в составе $\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ увеличение длины связи $\text{K}-\text{S}$, относительно изолированной молекулы CH_3SK , составляет $0,181 \text{ \AA}$, таким образом, включение каждой из оставшихся четырех молекул DMSO увеличивает длину связи $\text{K}-\text{S}$ в среднем на $0,042 \text{ \AA}$.

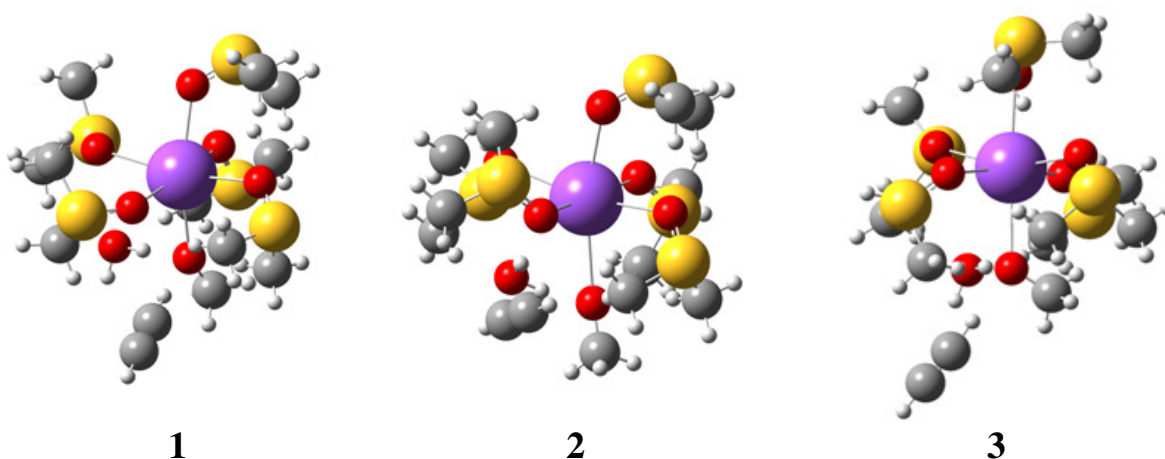


Рисунок 1 – Структуры комплексов $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot\text{KOCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$

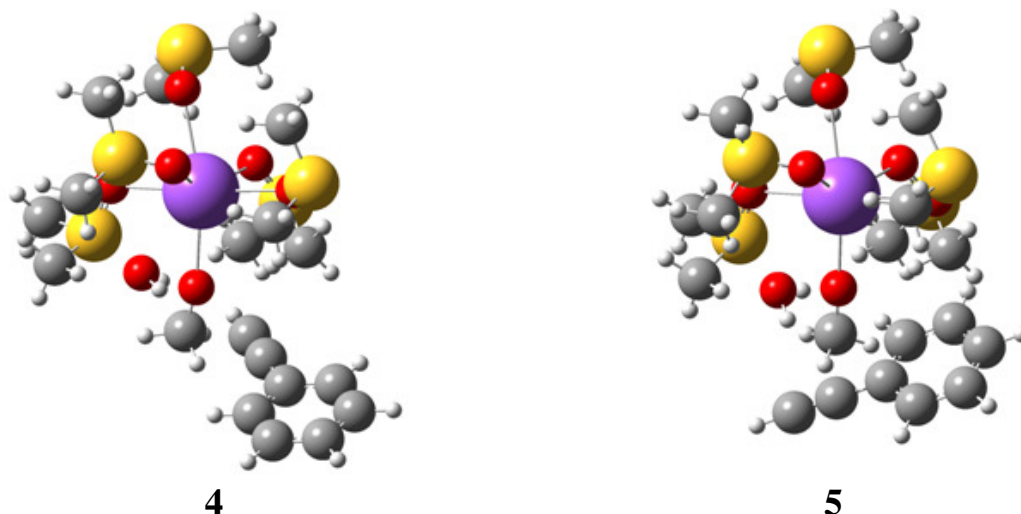


Рисунок 2 – Структуры комплексов $\text{PhC}\equiv\text{CH}\cdot\text{KOCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$

Различные направления координации молекулы ацетилена к $\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$ приводят к комплексам $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{DMSO}$, близким по энергии, в каждом из которых сохраняется псевдооктаэдрическое окружение катиона, а молекулы ацетилена и воды координированы по гетероатому нуклеофила и удалены от K^+ , как и в системах с метоксидом калия.

Использование пентакоординационной модели позволило адекватно описать взаимное расположение взаимодействующих частиц и учесть специфические сольватационные эффекты. Однако исследование сечений ППЭ, в рамках таких подходов, сопряжено с серьезными трудностями при поиске переходных состояний вследствие наличия множественных близких по энергии минимумов на ППЭ, различающихся взаимной ориентацией лигандов, и, соответственно, множественных переходных состояний, не связанных с химическими превращениями системы. Использование монокоординационной модели в качестве компромиссного подхода позволяет ограничить количество вариантов взаимной координации молекул в системе и при этом описать сольватное разрушение ионной пары катион – нуклеофил.

Для корректного описания взаимодействий в реакционной системе при учете одной молекулы DMSO вместо пяти важно сохранить координацию мо-

лекул воды и ацетилена (или его замещенного) по анионному центру, наблюдаемую для комплексов, полученных в рамках пентакоординационной модели.

В рамках монокоординационной модели рассмотрены различные варианты ориентации молекулы ацетилена к метоксид-иону в системе $C_2H_2/CH_3OK \cdot H_2O \cdot DMSO$ и локализованы комплексы **6**, **7**, **8** и **9** (рис. 3). В комплексах **6**, **7** и **8** молекулы ацетилена и воды ориентированы по анионному центру, как это необходимо согласно пентакоординационной модели. Структура комплекса **9** не отвечает этому требованию и не подходит для моделирования нуклеофильного присоединения.

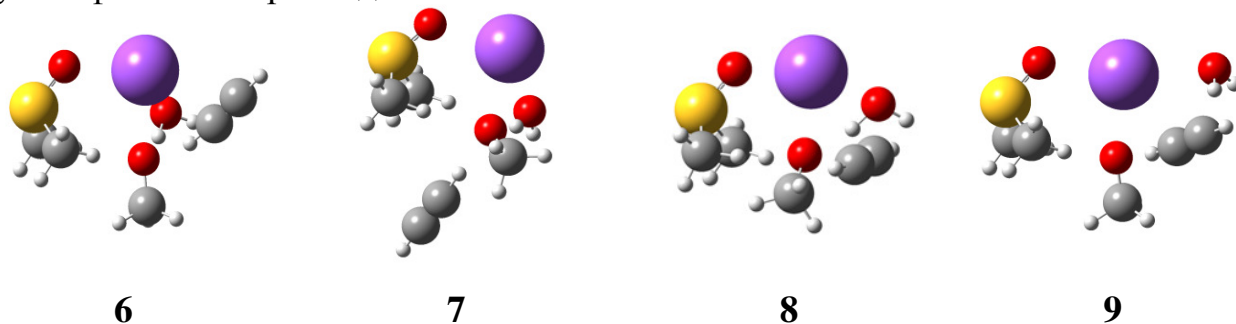


Рисунок 3 – Структуры комплексов $HC \equiv CH \cdot CH_3OK \cdot H_2O \cdot DMSO$

Полученные сечения ППЭ, соответствующие преобразованию **6**, **7** и **8** в продукт нуклеофильного присоединения метоксиэтен, координированный парой $KOH \cdot DMSO$, характеризуются близкими значениями активационных барьеров, различия не превышают 3,2 ккал/моль.

При рассмотрении возможных вариантов координации молекулы ацетилена к метантиолят-иону в системе $C_2H_2/CH_3SK \cdot H_2O \cdot DMSO$ получен только один комплекс с ориентацией молекул ацетилена и воды по анионному центру, аналогичный по своему строению **6**. Структуры типа **6** удалось также локализовать при координации всех замещенных ацетиленов как к метоксид-иону, так и к метантиолят-иону.

При моделировании механизмов нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к замещенным ацетиленом проп-1-ину, бут-2-ину, этинилбензолу и 1,4-диэтинилбензолу при монокоординационном описании реакционного центра представляется оправданным выбор сходных ориентаций реагентов для всех рассматриваемых ППЭ.

В главе 4 рассмотрены сечения ППЭ реакций нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к тройной связи молекул: ацетилена, проп-1-ина, бут-2-ина, этинилбензола и 1,4-диэтинилбензола. Исследованы факторы, влияющие на регионаправленность нуклеофильного присоединения и зависимость стереоизомерного состава продуктов реакции от природы нуклеофила и заместителя при ацетиленовом фрагменте.

Для систем $C_2H_2 \cdot CH_3XK \cdot H_2O \cdot DMSO$ ($X=O, S$) в рамках метода NBO (Natural bond orbital method, метод натуральных орбиталей связей) с использованием расчетного подхода $MP2/6-311++G^{**}/MP2/6-31+G^*$ выполнен анализ зарядового распределения и энергий граничных орбиталей стационарных точек се-

чений ППЭ реакций нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к молекуле ацетилена.

В составе полученных предреакционных комплексов и переходных состояний рассмотрены занятая МО, соответствующая одной из трех неподеленных пар атома кислорода или серы, и вакантная МО, соответствующая одной из двух π^* -МО молекулы ацетилена (рис. 4), взаимодействие между которыми обеспечивает образование σ связи X–C между гетероатомом и винильным фрагментом в виниловом эфире или сульфиде.

МО	Предреакционный комплекс		Переходное состояние	
	НЭП CH_3X^-	$\pi^* \text{C}_2\text{H}_2$	НЭП CH_3X^-	$\pi^* \text{C}_2\text{H}_2$
X=O				
Е (ат. ед.)	-0,37	0,31	-0,48	0,27
Заселенность	1,90	0,00	1,70	0,18
X=S				
Е (ат. ед.)	-0,29	0,30	-0,25	0,19
Заселенность	1,92	0,00	1,51	0,38

Рисунок 4 – Заселенности и энергии МО предреакционных комплексов и переходных состояний в системах $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot\text{CH}_3\text{XK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (X=O, S)

Энергетический зазор между рассмотренными МО в системе с метантиолом меньше, чем с метанолом, на 0,09 ат. ед. в предреакционных комплексах и на 0,31 ат. ед. в переходных состояниях (рис 4).

В переходных состояниях винилирования метанола и метантиола заряд на ацетиленовом фрагменте $-0,27$ ат.ед. и $-0,44$ ат.ед., а общий заряд нуклеофильной частицы $-0,69$ и $-0,48$ ат.ед. соответственно. Заряд на атоме кислорода в CH_3O^- близок к единице ($-0,95$ ат.ед.), а на атоме серы в CH_3S^- составляет всего $-0,38$ ат.ед.. Данное зарядовое распределение характеризует большую поляризацию атома серы по сравнению с атомом кислорода в атакующем анионе, что проявляется и в большей заселенности π^* -МО ацетиленового фрагмента в переходном состоянии системы с метантиолом (рис 4). Перечисленные факторы могут способствовать облегчению нуклеофильного присоединения к ацетилену метантиола по сравнению с метанолом.

Нуклеофильное присоединение метанола к ацетилену в системе $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ осуществляется через предреакционный комплекс **6**, связанный по координате реакции с переходным состоянием **10**, в котором ацетиленовый фрагмент *транс*-искажен. Спуск по координате реакции из **10** в до-

лину продуктов приводит к образованию *E*-карбаниона метоксиэтена в составе **11**. Активационный барьер оценен в $\Delta H^\ddagger_1 = 23,7$ ккал/моль (рис. 5, табл. 2).

Аналогичное преобразование **6** через переходное состояние с *цис*-искажением молекулы ацетилена, ведущее к образованию энергетически более устойчивого *Z*-карбаниона в составе **11а**, связано с большим активационным барьером $\Delta H^\ddagger = 26,1$ ккал/моль (рис. 5), что определяет предпочтительность образования *E*-карбаниона в ходе лимитирующей стадии реакции.

Протонирование карбанионного интермедиата в составе **11** или **11а** термодинамически выгодно и может осуществляться любым протодонорным агентом, например присутствующей в системе молекулой воды с образованием продукта реакции и восстановлением пары KOH·DMSO в составе **12**. Диссоциация **12** на метоксиэтен и KOH·DMSO также связана с выделением энергии (рис. 5).

Нарушение стереоселективности некоторых реакций нуклеофильного присоединения к замещенным ацетиленам предположительно может происходить за счет *E-Z*-изомеризации локализованных на ППЭ промежуточных карбанионных интермедиатов.

Возможность такой *E-Z*-изомеризации рассмотрена из *E*-карбаниона метоксиэтена **11** (*E*-[CH₃OC'H=CH']⁻K⁺·H₂O·DMSO) в *Z*-карбанион **11а** (рис. 5). Процесс этой изомеризации может быть описан увеличением угла $\angle C'CH'$, который в исходном карбанионе **11** составляет 110°.

При значении угла $\angle C'CH'$ равном 155° энергия системы увеличивается на 12 ккал/моль, что больше барьера обратной реакции (ΔH^\ddagger_2 , рис. 5, табл. 2) на 2 ккал/моль. Дальнейшее увеличение этого угла приводит к разрыву связи O–C' и система возвращается в предреакционный комплекс **6** (рис. 5, табл. 2). Локализовать переходное состояние изомеризации *Z*-метоксиэтенид иона **11а** (рис. 5) в *E*-форму **11** также не удалось.

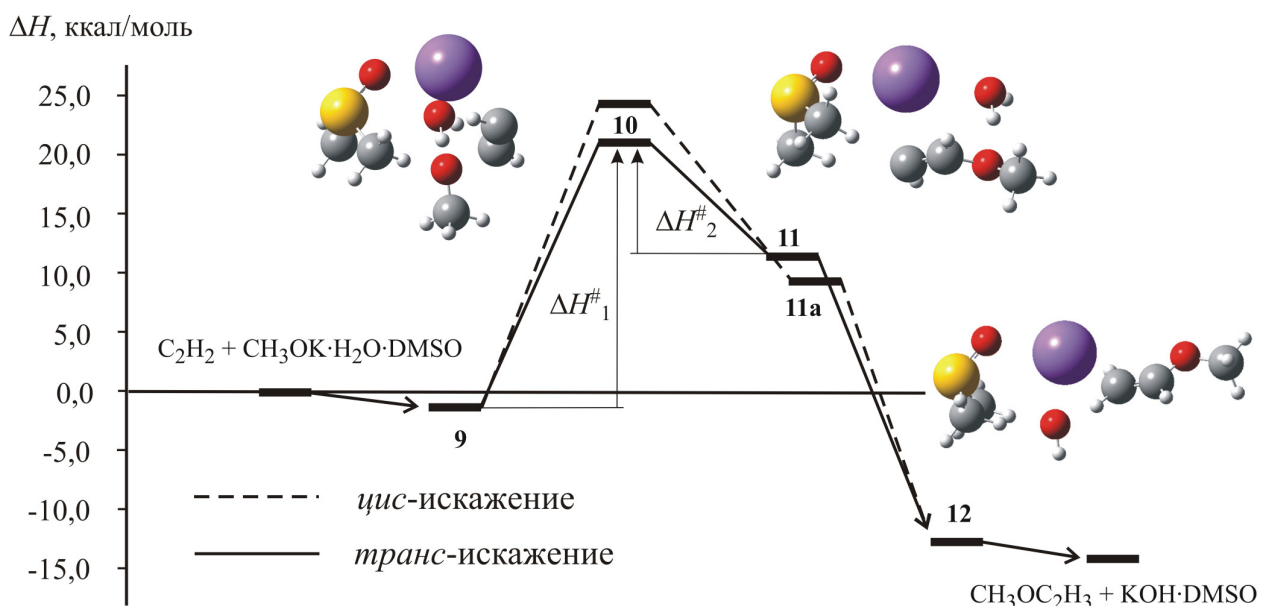


Рисунок 5 – Схема профиля реакции присоединения метанола к ацетилену в системе HC≡CH/CH₃OK·H₂O·DMSO

Нуклеофильное присоединение метанола по α -положению молекулы проп-1-ина рассмотрено в системе $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C}^\beta\text{H}/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$. Как и в реакции с ацетиленом, предпочтительным является *транс*-искажение ацетиленового фрагмента в переходном состоянии, а активационный барьер выше, чем в реакции с ацетиленом, на 0,5 ккал/моль (табл. 2). Активационный барьер, связанный с атакой по β -углеродному атому проп-1-ина, выше, чем по α -, на 3,5 ккал/моль, что объясняет экспериментально наблюдаемое региоселективное α -присоединение. Предпочтительное переходное состояние α -присоединения связано по координате реакции с *E*-карбанионом 2-метоксипроп-1-ена, для которого рассмотрена возможность изомеризации в *Z*-форму, при этом, как и в случае ацетилена, локализовать переходное состояние не удалось. Протонирование карбанионного интермедиата присутствующей в системе молекулой воды сопровождается понижением энергии системы и приводит к продукту реакции 2-метоксипроп-1-ену, координированному с $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$.

Таблица 2 – Энергетические характеристики (ΔH , ккал/моль) присоединения метанола к замещенным ацетиленам в системах $\text{R}_1^\alpha\text{C}\equiv\text{C}^\beta\text{R}_2/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ ($\text{R}_1=\text{H, Me, Ph, C}_6\text{H}_4\text{CCH}$; $\text{R}_2=\text{H, Me}$)

R_1, R_2	Положение атаки	ΔH^\ddagger_1 <i>транс</i>	$\Delta H^\ddagger_{\text{цис}} - \Delta H^\ddagger_{1\text{транс}}$	$\Delta H^\ddagger_{\beta-} - \Delta H^\ddagger_{\alpha}$	ΔH^\ddagger_2 распада аниона	ΔH^\ddagger изомеризации аниона	ΔH реакции
H, H	нет	23,7	3,0	0,0	10,4	нет	-25,4
Me, H	α -	24,1	4,5	3,5	9,0	нет	-25,2
Me, Me	нет	26,5	8,4	0,0	5,9	нет	-16,3
Ph, H	β -	18,7	нет	-3,3	7,4	6,8 (<i>Z-E</i>) 9,3 (<i>E-Z</i>)	-22,2 (<i>цис</i> -продукт)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CCH}$, H	β -	17,9	нет	-2,7	7,9	3,1 (<i>Z-E</i>) 8,0 (<i>E-Z</i>)	-23,8 (<i>цис</i> -продукт)

В системе $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ исследовано присоединение метоксид-иона к бут-2-ину. Для предпочтительного *транс*-искажения ацетиленового фрагмента в переходном состоянии активационный барьер выше, чем в случае проп-1-ина, на 2,4 ккал/моль (табл. 2). Для образовавшегося карбанионного интермедиата (*2Z*)-2-метоксибут-2-ена, так же как в случае ацетилена и проп-1-ина, не удалось локализовать переходное состояние изомеризации в *E*-форму. Отсутствие возможности *Z-E*-изомеризации промежуточного карбаниона, наряду с *транс*-селективностью лимитирующей стадии реакции, определяет наблюдаемое в эксперименте образование исключительно (*2Z*)-2-метоксибут-2-ена [A8].

Рассмотрено сечение ППЭ присоединения метанола к этинилбензолу в системе $\text{HC}^\beta\equiv\text{C}^\alpha\text{Ph}/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ при соблюдении исходной ориентации молекул этинилбензола и воды по гетероатому нуклеофила. Показано, что предреакционный комплекс **13** по координате реакции связан с переходным со-

стоянием присоединения метоксид-иона по β -углеродному атому **14** с *транс*-искажением ацетиленового фрагмента и далее с *Z*-карбанионом 2-метоксиэтинилбензола **15** (рис. 6). Активационный барьер такого преобразования оценен в 18,7 ккал/моль, что на 5 ккал/моль ниже, чем в реакции с ацетиленом. Аналогичное переходное состояние с *цис*-искажением ацетиленового фрагмента локализовать не удалось. Активационный барьер *транс*-присоединения в случае атаки по α -положению ацетиленового фрагмента выше, чем по β -, на 3,3 ккал/моль (табл. 2), что объясняет экспериментально наблюдаемую регио-направленность реакции.

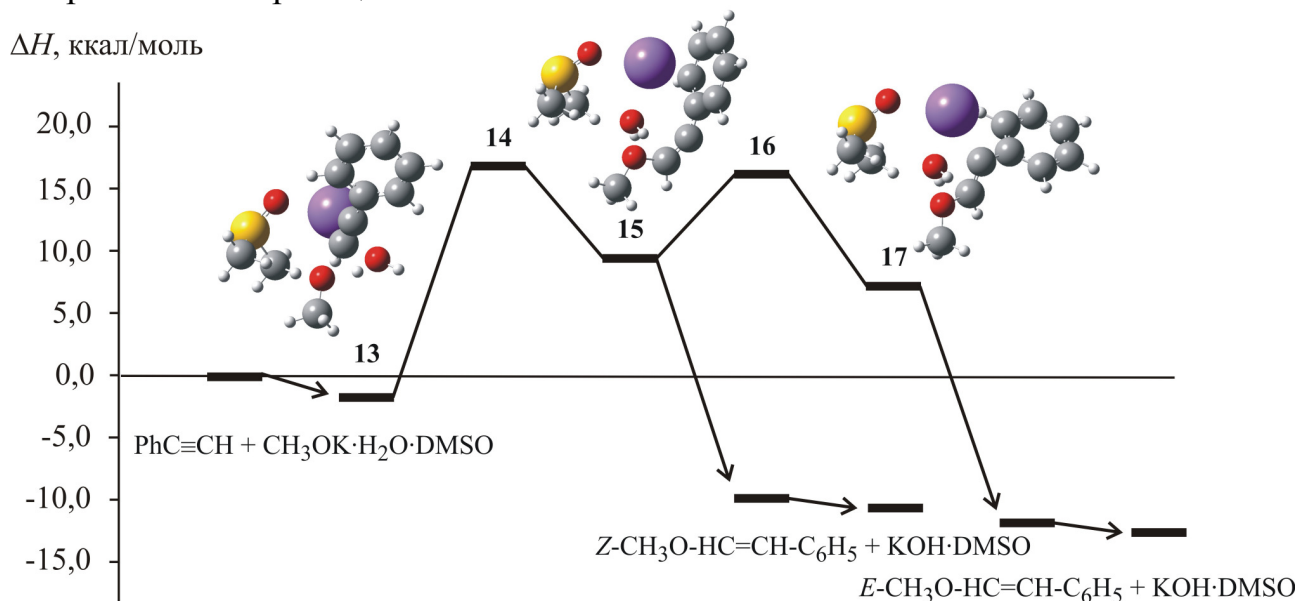


Рисунок 6 – Схема профиля реакции присоединения метанола к этинилбензолу в системе $\text{PhC}\equiv\text{CH}/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$

В отличие от интермедиатов нуклеофильного присоединения к алкинам, для *Z*-карбаниона 2-метоксиэтинилбензола в составе **15** существует возможность изомеризации в термодинамически предпочтительную *E*-форму **17** через переходное состояние **16** (рис. 6). Полученный активационный барьер (6,8 ккал/моль) лишь незначительно ниже (~1 ккал/моль) обратного барьера превращения **15** в предреакционный комплекс **13** (рис. 6, табл. 2). Близость активационных барьеров изомеризации и распада *Z*-карбаниона в составе **15** в совокупности с легкостью его протонирования, приводящего к образованию продукта реакции и значительному понижению энергии системы, ограничивают возможность *Z-E*-изомеризации, что позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое соотношение *Z*- и *E*-изомеров продуктов 5:2 [A3].

Присоединение метанола к 1,4-диэтинилбензолу рассмотрено в системе $\text{HC}^\beta\equiv\text{C}^\alpha\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$. Активационный барьер, связанный с предпочтительным присоединением метоксид-иона по β -углеродному атому одного из этинильных заместителей, составляет 17,9 ккал/моль, что меньше, чем в реакции с этинилбензолом, на 0,8 ккал/моль (табл. 2). Образовавшийся в ходе лимитирующей стадии реакции *Z*-карбанион 1-этинил-4-[2-метоксиэтинил]бензола изомеризуется в термодинамически предпочтительный *E*-изомер, с активационным барьером в 3,1 ккал/моль, что на 4,8 ккал/моль ни-

же барьера распада карбаниона при обратной реакции винилирования (табл. 2). Полной изомеризации *Z*-карбанионов в *E*-форму препятствует их легкое протонирование, связанное со значительным понижением энергии системы, что объясняет экспериментально наблюдаемое образование смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 1:2 [A4].

Нуклеофильное присоединение метантиола к ацетилену рассмотрено в системе $\text{HC}\equiv\text{CH}/\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ при координации реагентов аналогичной **6**. Полученное переходное состояние с *транс*-искажением ацетиленового фрагмента связано по координате реакции с предреакционным комплексом и карбанионным интермедиатом *E*-строения. Активационный барьер винилирования метантиола оценен в 15,1 ккал/моль, что на 8,6 ккал/моль ниже, чем при винилировании метанола (табл. 2, 3).

Нуклеофильное присоединение метантиола к проп-1-ину рассмотрено в системе $\text{CH}_3-\text{C}^\alpha\equiv\text{C}^\beta\text{H}/\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$. Показано, что наименьший активационный барьер лимитирующей стадии характеризует присоединение метантиолят-иона по α -углеродному атому проп-1-ина через предреакционный комплекс **18**, который по координате реакции связан с переходным состоянием **19** с *транс*-искажением ацетиленового фрагмента и далее с *E*-карбанионом 2-метилпроп-1-ена, протонирование которого присутствующей в системе молекулой воды приводит к образованию продукта реакции, координированного парой KOH/DMSO , **20**. Активационный барьер реакции оценен в 15,5 ккал/моль, что выше, чем в случае реакции с ацетиленом, на 0,4 ккал/моль. Такое же различие в активационных барьерах наблюдается в случае присоединения метоксид-иона к ацетилену и проп-1-ину. Активационный барьер *транс*- α -присоединения метантиолят-иона к проп-1-ину ниже, чем в случае присоединения метанола, на 8,4 ккал/моль (табл. 2, 3, рис 7.).

Таблица 3 – Энергетические характеристики (ΔH , ккал/моль) присоединения метантиола к замещенным ацетиленам в системах $\text{R}_1^\alpha\text{C}\equiv\text{C}^\beta\text{R}_2/\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ ($\text{R}_1=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{CCH}$; $\text{R}_2=\text{H}, \text{Me}$)

R_1, R_2	Положение атаки	ΔH^\ddagger_1 <i>транс</i>	$\Delta H^\ddagger_{\text{цис}} - \Delta H^\ddagger_{1\text{транс}}$	$\Delta H^\ddagger_{\beta-} - \Delta H^\ddagger_{\alpha}$	ΔH^\ddagger_2 распада аниона	ΔH^\ddagger изомеризации аниона	ΔH реакции
H, H	нет	15,1	7,7	0,0	5,6	нет	-31,5
Me, H	$\alpha-$	15,5	7,4	4,8	4,5	нет	-30,4
Me, Me	нет	23,0	8,5	0,0	4,5	нет	-27,1
Ph, H	$\beta-$	10,6	нет	-2,0	3,5	6,7 (<i>Z-E</i>) 9,0 (<i>E-Z</i>)	-29,7 (<i>цис</i> -продукт)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CCH}$, H	$\beta-$	10,0	нет	-	6,2	6,8 (<i>Z-E</i>) 8,1 (<i>E-Z</i>)	-30,6 (<i>цис</i> -продукт)

Присоединение метантиола к бут-2-ину с предпочтительным *транс*-искажением ацетиленового фрагмента в переходном состоянии связано с активационным барьером в 23,0 ккал/моль, что на 3,5 ккал/моль меньше, чем в аналогичной реакции с метанолом, и на 7,5 ккал/моль больше, чем при *транс*- α -присоединении метантиола к проп-1-ину. Активационный барьер при *цис*-искажении ацетиленового фрагмента больше, чем при *транс*-искажении, на 8,5 ккал/моль (табл. 3). Предпочтительное образование *Z*-карбаниона 2-метантиобут-2-ена и отсутствие канала его изомеризации в *E*-форму обеспечивают экспериментально наблюдаемое стереоселективное образование *Z*-изомера продукта [A8].

H , ккал/моль

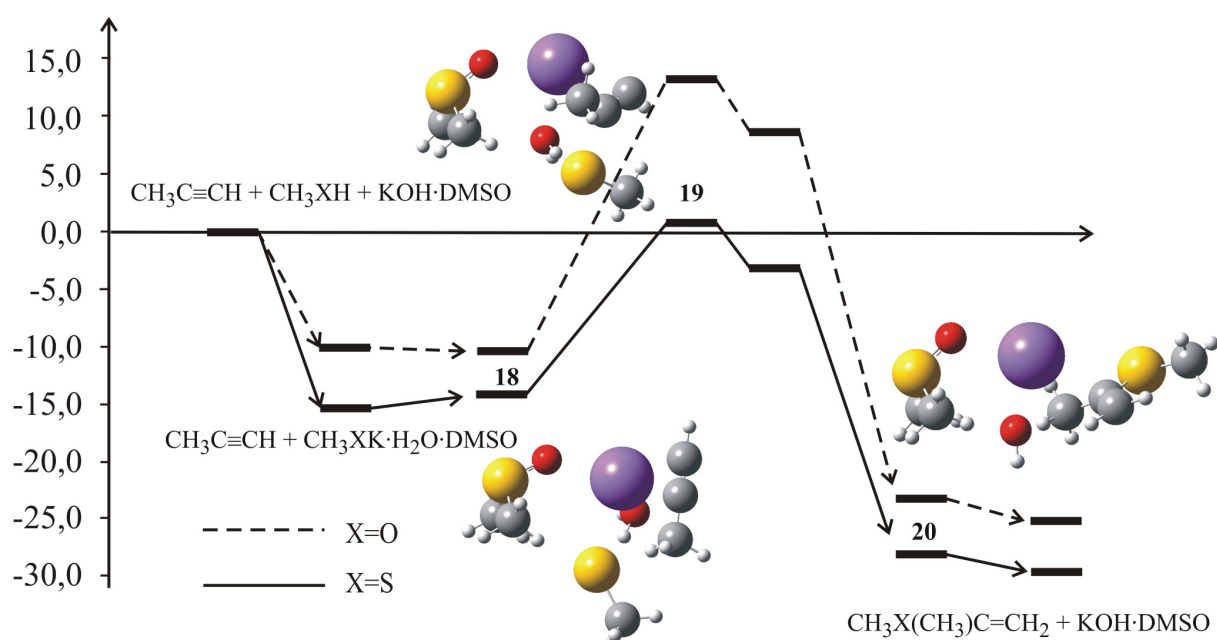


Рисунок 7 – Схема профиля реакции присоединения метанола и метантиола к проп-1-ину в системе $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}/\text{CH}_3\text{XH}/\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$)

В системе $\text{HC}^\beta\equiv\text{C}^\alpha\text{-Ph}/\text{CH}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ присоединение метантиола к этинилбензолу по β -углеродному атому с *транс*-искажением ацетиленового фрагмента в переходном состоянии осуществляется с активационным барьером в 10,3 ккал/моль (табл. 3). Аналогичный барьер *транс*- α -присоединения выше, чем *транс*- β -, на 2,0 ккал/моль, что определяет наблюдаемую экспериментально регионаправленность реакции [A5].

Изомеризация полученного в ходе лимитирующей стадии реакции *Z*-карбаниона 2-метантиоэтилбензола в *E*-форму связана с активационным барьером в 6,7 ккал/моль, что на 3,2 ккал/моль больше обратного активационного барьера реакции винилирования (табл. 3). То есть, *Z*-*E*-трансформации карбанионного интермедиата препятствует его легкий распад на исходные соединения, что согласуется с экспериментальными данными о стереоселективном образовании *Z*-2-метантиоэтилбензола. Тем не менее, термодинамическая предпочтительность *E*-формы карбанионного интермедиата в сочетании с принципиальной возможностью *Z*-*E*-изомеризации позволяют объяснить на-

блюдаемое в экспериментальных условиях образование 5% *E*-1-метантио-2-фенилэтена [A5].

Нуклеофильное присоединение метантиола к 1,4-диэтинилбензолу рассмотрено в системе $\text{HC}^{\beta} \equiv \text{C}^{\alpha} \text{C}_6\text{H}_4 \text{C} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \text{SK} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$. Активационный барьер присоединения метантиола по β -положению одной из этинильных групп 1,4-диэтинилбензола с *транс*-искажением атакуемого ацетиленового фрагмента оценен в 10,0 ккал/моль. Активационный барьер изомеризации образовавшегося *Z*-карбаниона 1-этинил-4-[2-метантиоэтинил]бензола в *E*-форму составил 6,8 ккал/моль. Барьер распада промежуточного карбаниона при обратной реакции винилирования незначительно ниже (на 0,6 ккал/моль) (табл. 3), что затрудняет изомеризацию *Z*-карбанионов в *E*-форму. Тем не менее, малое различие в активационных барьерах изомеризации *Z*-карбанионного интермедиата и его распада при обратной реакции винилирования, а также большая устойчивость *E*-формы карбаниона (табл. 3) могут способствовать образованию некоторого количества продуктов *E*-строения в ходе реакции, за счет чего в данной системе возможно снижение стереоселективности.

ВЫВОДЫ

1. Ближнее окружение недиссоциированного гидроксида калия, включающее пять молекул DMSO, обеспечивает разрыхление ионной пары катион – нуклеофил и обуславливает специфическую координацию молекулы алкина или арилацетилена и образующейся молекулы воды по гетероатому нуклеофила.
2. Для корректного моделирования реакций винилирования в монокоординационной модели важно сохранить взаимную координацию молекул реакционной системы, полученную в пентакоординационной модели.
3. Регионаправленность реакций нуклеофильного присоединения в суперосновной среде KOH/DMSO определяется соотношением энергий активации α - и β -присоединения, что объясняет наблюдаемое присоединение нуклеофилов в α -положение проп-1-ина и β -положение этинилбензола и 1,4-диэтинилбензола.
4. Стереоселективность нуклеофильного присоединения определяется энергетической предпочтительностью *транс*-строения переходного состояния и возможностью изомеризации образующегося карбанионного интермедиата.
 - В алкилзамещенных ацетиленах такая изомеризация исключена, что обеспечивает стереоселективность нуклеофильного присоединения с образованием только термодинамически менее предпочтительных *Z*-продуктов.
 - Возможность изомеризации карбанионных интермедиатов винилирования метанола и метантиола арилацетиленами обуславливает снижение стереоселективности, более выраженное в случае присоединения спирта и возрастающее при переходе от этинилбензола к 1,4-диэтинилбензолу.

5. Активационные барьеры винилирования метантиола ниже, чем метанола, что может быть обеспечено меньшим энергетическим зазором между взаимодействующими занятой МО нуклеофильной частицы и вакантной π^* МО атакуемой молекулы ацетилена в случае серосодержащего нуклеофила, а также более легкой поляризацией атома серы по сравнению с атомом кислорода в составе атакующего аниона.
6. Как для метанола, так и для метантиола рассчитанные энергии активации реакции винилирования изменяются в ряду: бут-2-ин > проп-1-ин (α -присоединение) \geq ацетилен > этинилбензол (β -присоединение) \geq 1,4-диэтинилбензол (β -присоединение), что согласуется с условиями осуществления известных реакций рассматриваемого ряда и свидетельствует о надежности предложенного описания механизма реакций винилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ЦИТИРУЕМОЙ В АВТОРЕФЕРАТЕ

- A1. Трофимов Б. А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы / Б. А. Трофимов // Современные проблемы органической химии. – 2004. – вып. 14. – С. 131–175.
- A2. Трофимов Б. А. Ацетилен: новые возможности классических реакций / Б. А. Трофимов, Н.К. Гусарова. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 6. – С. 550–570.
- A3. Нуклеофильное присоединение к алкинам в сверхосновных каталитических системах. IV. Винилирование спиртов фенилацетиленом. Путь к фенилуксусному альдегиду и его ацетальям / О. А. Тарасова, А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, Р. И. Половникова, Б. А. Трофимов // Журн. орган. химии. – 1994. – Т. 30, № 6. – С. 807–809.
- A4. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. VI. Присоединение спиртов к 1,4-диэтинилбензолу / О. А. Тарасова, Л. Н. Собенина, С. Е. Коростова, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов // Журн. орган. химии. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 375–379.
- A5. Худякова Р. Н. Синтез β -фенилвинилалкилсульфидов из солей изотиурония / Р. Н. Худякова, А. Н. Волков, Б. А. Трофимов // Изв. АН. Сер. хим. – 1979. – № 1. – С. 213–214.
- A6. Теоретическая оценка некоторых взаимодействий в системе ацетилен-гидроксид щелочного металла–ДМСО / Н. М. Витковская, Е. Ю. Ларионова, В. Б. Кобычев, И. Л. Зайцева, Б. А. Трофимов. // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, №1. – С. 24–32.
- A7. Methanol vinylation mechanism in the KOH/DMSO/CH₃OH/C₂H₂ system / N. M. Vitkovskaya, E. Yu. Larionova, N. V. Kaempfer, B. A. Trofimov // Int. J. Quantum Chem. – 2011. – Vol. 111. – P. 2519–2524.
- A8. Методы синтеза винилсульфидов / Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина, М. А. Белова, Н. С. Дубинина // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 9. – С. 864–883.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

СТАТЬИ

1. Квантово-химическое исследование регионаправленности и стереоселективности винилирования метанола замещенными ацетиленами в суперосновной среде KOH/DMSO / Н. М. Витковская, Е. Ю. Ларионова, **А. Д. Скитневская**, В. Б. Кобычев, Б. А. Трофимов // Докл. АН. – 2013 – Т. 452, № 3. – С. 284–286.
2. Квантово-химическая модель реакции нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к ацетилену в суперосновной системе KOH—DMSO / Н. М. Витковская, Е. Ю. Ларионова, **А. Д. Скитневская**, В. Б. Кобычев, Б. А. Трофимов // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 1 – С. 27–33.
3. Теоретическое исследование реакции винилирования метанола, ацетоксима и метантиола ацетиленом в суперосновной каталитической системе KOH/DMSO / Е. Ю. Ларионова, Н. М. Витковская, В. Б. Кобычев, **А. Д. Скитневская**, Е. Ю. Шмидт, Б. А. Трофимов // Докл. АН. – 2011. – Т. 438, № 6. – С. 765–767.
4. Взаимодействие метанола, метантиола и ацетоксима с гидроксидами калия и рубидия в диметилсульфоксиде / Н. М. Витковская, Е. Ю. Ларионова, Н. В. Кэмпф, В. Б. Кобычев, **А. Д. Скитневская**, В. Б. Орел, Б. А. Трофимов // Журн. структур. химии. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 679–683.
5. Неэмпирическое квантово-химическое исследование механизма реакции образования этинид-иона в системе $C_2H_2/MOH/DMSO$ ($M = Li, Na, K$) / 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.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

6. Квантовохимическое исследование регионаправленности и стереоселективности реакции винилирования метанола замещенными ацетиленами в суперосновной системе KOH/DMSO / Н. М. Витковская, Е. Ю. Ларионова, **А. Д. Скитневская**, В. Б. Кобычев, Б. А. Трофимов // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013». Симпозиум «Химия ацетилена», Санкт-Петербург 17-21 июня 2013 г. – СПб., 2013. – С. 333.
7. Стереоселективность нуклеофильного присоединения метанола к этинилбензолу в суперосновной среде KOH/DMSO / Н. М. Витковская, **А. Д. Скитневская**, Е. Ю. Ларионова, Б. А. Трофимов // XIII российская молодежная конференция проблемы теоретической и экспериментальной химии, Екатеринбург 23–26 апреля 2013 г. – Екатеринбург, 2013. – С. 408–409.
8. Квантовохимическая модель каталитического центра суперосновной системы KOH/DMSO / Н. М. Витковская, Е. Ю. Ларионова, **А. Д. Скитневская**, В. Б. Кобычев, Б. А. Трофимов // VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), 12–16 ноября 2012 г. – Иваново, 2012. – С. 62.

9. Теоретическое исследование механизма реакции винилирования метанола и метантиола производными ацетилена в среде KOH/DMSO / Н. М. Витковская, **А. Д. Скитневская**, Е. Ю. Ларионова, В. Б. Кобычев, Б. А. Трофимов // VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), 12–16 ноября 2012 г. – Иваново, 2012. – С. 63.
10. Неэмпирическое исследование нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к проп-1-ину в среде KOH/DMSO / Н. М. Витковская, **А. Д. Скитневская**, Е. Ю. Ларионова, В. Б. Кобычев, Б. А. Трофимов // Современная химическая физика: аннотации докладов XXIV симпозиума, Туапсе 20 сентября – 1 октября 2012 г. – Туапсе, 2012. – С. 268.
11. Квантовохимическое исследование стереоселективности реакции винилирования метанола метил- и фенилацетиленом в системе KOH/DMSO / Н. М. Витковская, Е. Ю. Ларионова, В. Б. Кобычев, **А. Д. Скитневская**, Б. А. Трофимов // Современная химическая физика : аннотации докладов XXIV симпозиума, Туапсе 20 сентября – 1 октября 2012 г. – Туапсе, 2012. – С. 267.
12. Ларионова Е. Ю. Сравнительное теоретическое исследование реакции винилирования метанола и метантиола ацетиленом в среде KOH/DMCO / Е. Ю. Ларионова, **А. Д. Скитневская** // Актуальные проблемы химической науки практики и образования, Курск 17–20 мая 2011 г. – Курск, 2011. – С. 120–123.
13. Неэмпирическое квантово-химическое исследование механизмов реакций нуклеофильного присоединения спиртов, оксимов и тиолов к ацетилену в среде KOH/DMCO / 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: аннотации докладов XXII симпозиума, Туапсе 24 сентября – 5 октября 2010 г. – Туапсе, 2010. – С. 45.
14. Квантово-химическое исследование образования активных нуклеофилов в системах RH/MOH/DMSO (R = CH₃O, (CH₃)₂CNO, CH₃S; M = Na, K 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: аннотации докладов XXII симпозиума, Туапсе 24 сентября – 5 октября 2010 г. – Туапсе, 2010. – С. 65.
15. Ларионова Е. Ю. Неэмпирическое квантово-химическое исследование механизма реакции нуклеофильного присоединения метанола к ацетилену / Е. Ю. Ларионова, Н. В. Кэмпф, **А. Д. Скитневская** // Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической и металлорганической химии XXI века : материалы Всероссийской конференции к 150-летию со дня рождения А. Е. Фаворского, Санкт-Петербург 23–26 марта 2010 г. – СПб., 2010. – С. 35.
16. Скитневская А. Д. Сравнительное исследование механизма реакции винилирования метанола и метилтиола в среде KOH/DMCO неэмпирическими квантовохимическими методами / **А. Д. Скитневская**, Н. В. Кэмпф, Е. Ю. Ларионова // Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической и ме-

таллорганической химии XXI века : материалы Всероссийской конференции к 150-летию со дня рождения А. Е. Фаворского, Санкт-Петербург 23–26 марта 2010 г. – СПб., 2010. – С. 103.

17. Неэмпирическое квантово-химическое исследование формирования анионных нуклеофилов в координационной сфере гидроксидов щелочных металлов MOH ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) в среде диметилсульфоксида / Е. Ю. Ларионова, **А. Д. Скитневская**, Н. В. Кэмпф, С. А. Пивоварова // Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической и металлорганической химии XXI века : материалы Всероссийской конференции к 150-летию со дня рождения А. Е. Фаворского, Санкт-Петербург 23–26 марта 2010 г. – СПб., 2010. – С. 79.
18. 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 : сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф., Курск 19–21 мая 2009 г. В 2 ч. Ч. 1. – Курск : Изд-во Курск. гос. техн. ун-та, 2009. – С. 125–128.
19. Скитневская А. Д. Квантовохимическое исследование механизма образования метилсульфид-иона в системах $\text{MOH}/\text{DMCO}/\text{CH}_3\text{SH}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) / **А. Д. Скитневская**, Е. Ю. Ларионова // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования : сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф., Курск 19–21 мая 2009 г. В 2 ч. Ч. 1. – Курск : Курск. гос. техн. ун-т, 2009. – С. 243–246.
20. Скитневская А. Д. Теоретическое исследование влияния заместителей на относительную устойчивость алленовой и пропинильной форм алкилпропаргиловых эфиров и тиоэфиров / **А. Д. Скитневская** // Материалы XLIII Междунар. науч.-студ. конф. «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2005. – С. 142–143.

Научное издание

СКИТНЕВСКАЯ Анна Дмитриевна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНОЛА И МЕТАНТИОЛА
К АЛКИНАМ И АРИЛАЦЕТИЛЕНАМ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ КОН/DMSO**

Автореферат

Подписано в печать 08.10.2013. Формат 60х90 1/16
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 110 экз. Заказ 39

Отпечатано в типографии Издательства ИГУ
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36; тел. (3952) 24–14–36

