

Аннотация

Результатов научно-исследовательской работы выполненной по проекту
«Исследование реакций нуклеофильного присоединения спиртов,
тиолов и оксимов к ацетилену и его производным в среде KOH/DMSO
неэмпирическими методами квантовой химии»

В рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.

Государственный контракт №14.740.11.0719 от 12.10.2010

Целью данной работы является установление механизмов реакций присоединения к ацетилену и его замещенным различных нуклеофилов в суперосновных средах (на примере MOH/диметилсульфоксид) современными методами квантовой химии.

На начальном этапе данной работе выполнен аналитический обзор научных информационных источников по реакциям винилирования ацетилена в суперосновных средах. Рассмотрены особенности строения суперосновных сред, понятие суперосновности. Также рассмотрено нуклеофильное присоединение по тройной связи спиртов, тиолов и оксимов.

Предложено использовать в работе следующие подходы при проведении квантовохимических расчетов молекулярных систем: - в газовой фазе полная оптимизация геометрических параметров проводится с использованием базисных наборов типа 6-31+G* и LACVP методами MP2, RHF и B3LYP; - стационарные точки ППЭ исследуемых реакций пересчитываются в рамках метода MP2 в базисах 6-311++G** и LACVP.

Для оценки эффектов сольватации предложена расчетная схема, использующая континуальные модели растворителя (SCRF и IEFPCM) и включающая несколько этапов: в рамках метода RHF базисы 6-31+G* и

LACV без учета окружения выполняется поиск стационарных точек (минимумов и переходных состояний) и оценка для них радиуса сферической полости в растворителе проводится в приближении ХФ или B3LYP с использованием базисных наборов 6-31+G* или LACVP в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRF) Кирквуда-Онзагера. В этом же приближении рассчитываются колебательные частоты и необходимые для нахождения термодинамических характеристик колебательные поправки. При описании полости использовали рекомендованные значения радиусов для атомов C, O, H, S и полученные на основании топологической модели объединенного атома (UATM) радиусы для атомов щелочных металлов Li (1,0), Na (1,25), K (1,6) и Rb (1,75) с общим масштабирующим множителем 1,35 для ДМСО. Для полученной геометрии проводится расчет энергии сольватированной системы с использованием расширенного базиса и учетом корреляционных эффектов MP2/6-311++G** или MP2/LACVP. Учет эффектов растворителя при расчете методом MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G* включает поправки на энергию сольватации только на уровне модели поляризуемого диэлектрика IEFPCM, рассчитанных для найденных геометрий в рамках метода MP2/6-31+G* в газовой фазе. Энергетические и структурные характеристики стационарных точек на ППЭ исследуемых реакций хорошо согласуются друг с другом во всех рассмотренных методах.

Главной задачей исследования является – моделирование механизма реакций нуклеофильного присоединения метанола к замещенным ацетиленам в суперосновной среде KOH/DMSO. В ходе выполнения работ были поставлены и решены следующие задачи:

- Построение сечений ППЭ реакций нуклеофильного присоединения метанола к α - и β - углеродным атомам метил- и фенилацетилена в системах $C_2HR/CH_3OH/KOH$ и $C_2HR/CH_3OH/KOH/DMSO$ ($R = -CH_3, -C_6H_5$).
- Анализ влияния заместителя при ацетиленовом фрагменте на механизм

и направление процесса, строение и термодинамическую устойчивость возможных предреакционных комплексов, энергии активации и термодинамическую устойчивость продуктов реакций.

- Оценка вероятности побочного процесса отрыва протона от ацетиленового фрагмента анионом нуклеофила.
- Выработка рекомендации по использованию результатов в рамках научно-образовательного процесса и подготовки кадров.

В конце работы было выполнено обобщение и проведена оценка всех полученных результатов за три этапа данного исследования.

Для выбора надежной и относительно экономичной расчетной схемы опробованы различные подходы: RHF, B3LYP и MP2. На примере парных взаимодействий в системе $C_2H_2/CH_3OH/MOH/DMCO$ ($M = Li, Na, K, Rb$) показано, что структурные и энергетические характеристики хорошо воспроизводятся во всех рассмотренных методах. Наиболее близкие результаты получены в рамках подходов на основе MP2 и B3LYP как в газовой фазе, так и растворе ДМСО. Различия в энергиях образования рассмотренных комплексов и барьерах в этих методах не превышают ~ 1 ккал/моль, как в газовой фазе, так и растворе ДМСО. Полученные данные свидетельствуют о надежности выбранных нами методов и подходов, а также о возможности их сопоставления друг с другом.

Рассчитанные значения энергии отрыва протона в газовой фазе рассмотренного ряда нуклеофилов CH_3OH , $HCCN$, $PhCCN$ находятся в рамках погрешности имеющихся экспериментальных значений. Впервые в растворе ДМСО оценена кислотность ацетилена, полученное значение которой составляет $pK_a(C_2H_2) = 29,7$. Ошибка оценки pK_a , связанная с пренебрежением специфической сольватацией, в значительной степени устраняется введением в расчет одной молекулы ДМСО.

Впервые предложена теоретическая модель механизмов реакции винилирования в суперосновных средах на основе ДМСО с участием

недиссоциированных сольватно–разрыхленных пар гидроксидов, алкоксидов, ацетоксиматов и метантиолятов щелочных металлов.

Для исследования механизмов изучаемых реакций была предложена модель с явным включением только одной молекулы диметилсульфоксида и описанием оставшейся части растворителя в рамках континуальной модели. Продемонстрировано, что данная модель способна передавать специфические эффекты сольватации, в первую очередь сказывающиеся на разрыхлении связи К–О в исходном гидроксиде и образующемся метоксиде калия. С использованием данной модели был исследован процесс образования нуклеофильной частицы. Показано, что в системе $\text{CH}_3\text{OH}/\text{MOH}/\text{DMSO}$ образуются устойчивые комплексы $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ и $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$, а сольватационные эффекты смещают термодинамическое равновесие в сторону образования метоксида калия. В случае гидроксидов натрия и лития формирование соответствующих метоксидов затруднено.

С использованием предложенной модели рассмотрены процессы формирования анионных нуклеофилов при взаимодействии метанола, ацетоксима и метантиола с недиссоциированными молекулами гидроксидов калия и рубидия. Показано, что в системе $\text{CH}_3\text{OH}/\text{MOH}/\text{DMSO}$ образуются равновесные комплексы $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ и $\text{CH}_3\text{OK}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, сольватационные эффекты смещают термодинамическое равновесие в сторону образования метоксида калия. В отсутствие в системе молекул растворителя равновесие оказывается смещенным в сторону образования молекулы метилового спирта. В случае гидроксида натрия формирование метоксида затруднено.

При взаимодействии гидроксидов калия и рубидия с ацетоксимом равновесие смещено в сторону образования слабо связанных комплексов $(\text{CH}_3)_2\text{CNOM}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Взаимодействие гидроксидов с метантиолом

приводит к немедленному образованию метилсульфидов щелочных металлов, неспособных удерживать образующуюся молекулу воды.

С использованием предложенной модели рассмотрены процессы дальнейшего присоединения анионных нуклеофилов к молекуле ацетилен. Продемонстрировано, что полный цикл реакций винилирования метанола, ацетоксима и метантиола, включающий генерирование нуклеофильной частицы, ее присоединение к ацетиленовой тройной связи, протонирование формирующегося карбаниона с образованием конечного продукта с регенерацией суперосновного катализатора, осуществляется в координационном окружении катиона щелочного металла. Оцененные активационные барьеры нуклеофильного присоединения к ацетилену в ряду $\text{CH}_3\text{SH} < \text{CH}_3\text{OH} < (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными об условиях осуществления и легкости протекания реакций винилирования.

Исследовано влияние природы атакующего нуклеофила на стереоспецифичность реакции винилирования спиртов, оксимов и тиолов. Показано, что строение продуктов реакции определяется энергетической предпочтительностью переходного состояния с *транс*-искажением ацетиленового фрагмента и отсутствием активационного барьера на пути присоединения протона к формирующемуся карбаниону. Различие в энергиях активационных барьеров *транс*- и *цис*-искажения ацетиленового фрагмента в переходных состояниях увеличивается в ряду $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{SH} \leq (\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$.

С использованием предложенной модели исследован механизм винилирования метанола метил- и фенилацетиленом, дано объяснение причин стереоспецифичности и регионаправленности процесса. Показано, что стереоспецифичность нуклеофильного метанола к метилацетилену обеспечивается значительными различиями между величинами активационных барьеров *транс*-присоединения нуклеофила по C^1 - и C^2 -

положениям молекулы $\text{Me}-\text{C}^2\equiv\text{C}^1\text{H}$. Регионаправленность винилирования метанола фенилацетиленом обеспечивается стабилизацией предреакционной системы в присутствии фенильного заместителя при тройной связи алкина.

Руководитель темы,
целевой аспирант

Н.В. Кэмпф

Исполнитель темы,
целевой аспирант

А.Д. Сцитневская