

УДК 539.194:547.314:541.124

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНОЛА, МЕТАНТИОЛА И АЦЕТОКСИМА С ГИДРОКСИДАМИ КАЛИЯ И РУБИДИЯ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ© 2011 Н.М. Витковская¹, Е.Ю. Ларионова^{1*}, Н.В. Кэмпф¹, В.Б. Кобычев¹,
А.Д. Скитневская¹, В.Б. Орел¹, Б.А. Трофимов²¹Иркутский государственный университет²Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 25 ноября 2010 г.

Для газовой фазы, а также с явным включением в расчет молекулы диметилсульфоксида и учетом эффектов сольватации в рамках континуальной модели выполнено неэмпирическое квантово-химическое исследование профилей реакций образования нуклеофильных частиц при взаимодействии метанола, метантиола и ацетоксима с недиссоциированной молекулой гидроксида щелочного металла.

Ключевые слова: метанол, метантиол, ацетоксим, гидроксид щелочного металла, винилирование, механизмы реакций, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплено много примеров существенного облегчения нуклеофильного присоединения к ацетилену в системе КОН/ДМСО и ее аналогах. Например, без использования суперосновных сред практически не удавалось провести винилирование аллиловых и ацетиленовых спиртов. Новые методы дают возможность винилировать соединения этих классов с хорошим или почти количественным выходом [1]. Суперосновные системы обеспечили стремительный прорыв в области ненасыщенных халькогенидов. Дивинилсульфид, получаемый в среде КОН/ДМСО в одну стадию с высоким выходом и в мягких условиях из ацетилену и сульфида натрия (или сероводорода, элементарной серы, сероуглерода и других доступных тионовых соединений), уже стал популярным синтоном, мономером и сшивающим агентом. Продолжает интенсивно развиваться новый общий метод синтеза соединений ряда пиррола, основанный на реакции кетоксимов с ацетиленом [2]. Разработан новый однореакторный вариант реакции Трофимова, позволяющий напрямую из кетонов и ацетилену при атмосферном давлении получать пирролы и N-винилпирролы. Создан общий высокоэффективный метод синтеза ключевых интермедиатов данной реакции — O-винилоксимов. Открыта некаталитическая перегруппировка O-винилоксимов в пирролы, открывающая простой путь к селективному синтезу труднодоступных NH-пирролов и новых пирролсодержащих гетероциклических ансамблей [3].

Катализируемые основаниями реакции нуклеофильного присоединения к тройной связи обычно рассматривают в рамках анионного механизма без обсуждения стадии образования нуклеофильной частицы. В каталитической системе КОН/ДМСО образование активных анионов за счет взаимодействия нуклеофилов с гидроксид-ионами среды может быть, однако затруднено вследствие малой растворимости и низкой степени диссоциации КОН. Нами [4] рассмотрена альтернативная возможность образования активной нуклеофильной частицы — метоксид-иона в составе контактной ионной пары — при непосредственном взаимодействии мо-

* E-mail: lari555@mail.ru

лекулы метанола с недиссоциированной молекулой щелочи. Представляет интерес исследование возможности реализации подобного механизма с участием различных нуклеофилов (спиртов, тиолов и оксимов), а также влияния природы щелочного металла на протекание процесса.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исследуемые системы рассмотрены в рамках предложенной нами ранее модели [5], включающей, наряду с молекулой нуклеофила и недиссоциированной молекулой гидроксида щелочного металла, одну молекулу растворителя (ДМСО) для корректной передачи эффектов специфической сольватации. Остальное влияние растворителя описывалось в рамках континуальных моделей. Учет влияния сольватации на геометрические параметры исследуемых систем осуществлен в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRF) Кирквуда—Онзагера [6, 7], а энергия сольватации в растворе ДМСО рассчитывалась в рамках модели поляризуемого диэлектрика в интегральной формулировке IEFPCM [8].

Расчеты проведены в рамках метода MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+ с использованием эффективного остовного потенциала [9—11] для описания атомов щелочных металлов и стандартного базиса 6-31+G* для остальных атомов. Для соединений калия проведены также расчеты в рамках полноэлектронного подхода MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подобно молекуле метанола, молекула ацетоксима (N-гидроксипропан-2-имина) образует при взаимодействии с сольватированной молекулой гидроксида щелочного металла, описываемой в данной модели комплексом $\text{MOH} \cdot \text{ДМСО}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$), комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH} \cdot \text{MOH} \cdot \text{ДМСО}$ (**1**), термодинамически устойчивый как в газовой фазе, так и с учетом влияния растворителя (рис. 1).

Как и в случае комплексов $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{KOH} \cdot \text{ДМСО}$, энергия связи ацетоксима в комплексах **1** для калия и рубидия близка как в газовой фазе, так и с учетом эффектов растворителя (табл. 1). Энергии связывания комплексов с калием, полученные методом MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*, отличаются от результатов расчета MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+ не более чем на 0,5 ккал/моль.

При образовании комплекса **1** происходит увеличение связи $\text{M}-\text{O}$ в молекуле гидроксида щелочного металла $\approx 0,1 \text{ \AA}$ как для KOH , так и для RbOH , что несколько меньше, чем в аналогичных системах с метанолом (см. табл. 1).

Перенос протона от молекулы ацетоксима к гидроксиду щелочного металла в комплексе $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH} \cdot \text{MOH} \cdot \text{ДМСО}$ (**1**) с образованием устойчивого комплекса $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOM} \cdot \text{ДМСО}$ (**2**), как и в случае с метанолом, происходит без активационного барьера. Комплексы **2** в газовой фазе термодинамически предпочтительнее **1** на 4,2 ккал/моль (3,3 ккал/моль по данным MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*) для систем с калием и на 4,3 ккал/моль для комплексов рубидия. При учете эффектов сольватации предпочтительность **2** сохраняется, но оказывается менее выраженной и не превышает 2,0 ккал/моль для комплексов калия и рубидия.

Для газовой фазы в комплексах $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOM} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ДМСО}$ **2** наблюдается увеличение длин связей $\text{M}-\text{O}$ в молекуле ацетоксимата щелочного металла относительно изолированных молекул $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOK}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NORb}$ на 0,289 и 0,305 \AA соответственно. Учет влияния растворителя незначительно изменяет эти расстояния (табл. 2).

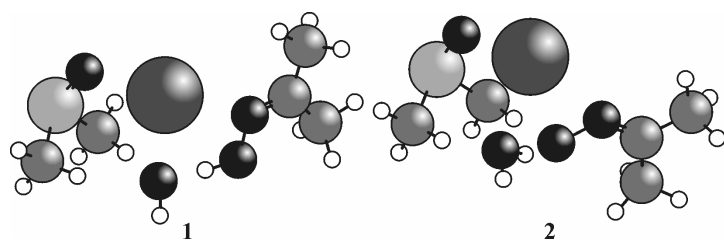


Рис. 1. Комплекс $\text{KOH} \cdot \text{ДМСО} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$ и продукт его перегруппировки $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOK} \cdot \text{ДМСО} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 1

Расстояние R(M—OH), Å и энергия связывания нуклеофила ΔH, ккал/моль в предреакционных комплексах (MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+)

Структура	Газовая фаза		ДМСО	
	R	ΔH	R	ΔH
KOH·ДМСО	2,408	—	2,444	—
CH ₃ OH·KOH·ДМСО	2,554	-21,8	2,566	-11,1
RbOH·ДМСО	2,626	—	2,673	—
CH ₃ OH·RbOH·ДМСО	2,775	-22,5	2,810	-12,4
(CH ₃) ₂ C=NOH·KOH·ДМСО	2,517	-26,1	2,534	-17,1
(CH ₃) ₂ C=NOH·RbOH·ДМСО	2,727	-26,4	2,755	-18,0

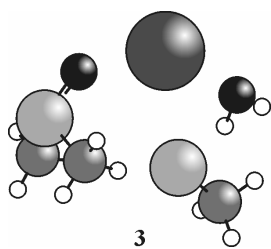
Равновесие реакции MOH·ДМСО + (CH₃)₂C=NOH → (CH₃)₂C=NOM·ДМСО + H₂O (M = K, Rb) полностью смещено в сторону образования ацетоксиматов щелочных металлов. В газовой фазе изменение свободной энергии Гиббса, рассчитанное в приближении MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+, составляет ΔG = -12,5 ккал/моль для реакции с участием гидроксида калия и ΔG = -12,8 ккал/моль для взаимодействия ацетоксима с гидроксидом рубидия. С учетом влияния растворителя ΔG для соединений калия и рубидия составляет -9,8 и -10,4 ккал/моль соответственно. Близкие оценки ΔG для взаимодействия ацетоксима с КОН в присутствии молекулы ДМСО предоставляет расчет MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*: -13,4 ккал/моль для газовой фазы и -9,1 ккал/моль при учете влияния растворителя. Эти оценки указывают на то, что взаимодействие ацетоксима с гидроксидами щелочных металлов должно приводить к образованию сольватированных ацетоксиматов калия и рубидия.

В то же время в газовой фазе энергия связывания молекулы воды в комплексах **2** высока, их диссоциация на (CH₃)₂C=NOM·ДМСО и H₂O сопровождается увеличением свободной энергии Гиббса на 8,5 и 8,9 ккал/моль для систем с калием и рубидием соответственно. В растворе ДМСО вне зависимости от типа щелочного металла расчет с использованием остоного потенциала предсказывает лишь незначительную предпочтительность недиссоциированной формы,

Т а б л и ц а 2

Расстояние R(M⁺—X⁻), Å в постреакционных комплексах и изменение энтальпии ΔH, ккал/моль в реакциях MOH·ДМСО + HX → MX·ДМСО·H₂O (MP2/LACVP+//B3LYP/LACVP+)

Структура	Газовая фаза		ДМСО	
	R	ΔH	R	ΔH
CH ₃ OK·H ₂ O·ДМСО	2,574	-18,9	2,589	-10,6
CH ₃ ORb·H ₂ O·ДМСО	2,788	-22,3	2,813	-11,6
(CH ₃) ₂ C=NOK	2,448	—	2,511	—
(CH ₃) ₂ C=NOK·H ₂ O·ДМСО	2,737	-30,3	2,761	-19,0
(CH ₃) ₂ C=NORb	2,667	—	2,753	—
(CH ₃) ₂ C=NORb·H ₂ O·ДМСО	2,972	-30,7	3,034	-19,6
CH ₃ SNa	2,527	—	2,662	—
CH ₃ SNa·H ₂ O·ДМСО	2,752	-21,6	2,779	—
CH ₃ SK	2,892	—	2,984	—
CH ₃ SK·H ₂ O·ДМСО	3,101	-21,5	3,183	-15,6
CH ₃ SRb	3,115	—	3,225	—
CH ₃ SRb·H ₂ O·ДМСО	3,309	-23,2	3,383	-17,3

Рис. 2. Комплекс $\text{MSCH}_3 \cdot \text{DMCO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

не превышающую 0,3 ккал/моль. В рамках метода MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G* с учетом эффектов растворителя процесс отрыва молекулы воды от $\text{DMCO} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ термодинамически выгоден и приводит к понижению энергии Гиббса на 1,3 ккал/моль. Таким образом, образующийся в системе $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NON}/\text{MON}/\text{DMCO}$ ацетоксимат щелочного металла может существовать в виде комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOM} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMCO}$ **2**, который в растворе ДМСО способен диссоциировать на $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOM} \cdot \text{DMCO}$ и H_2O .

Взаимодействие молекулы метантиола с гидроксидами щелочных металлов натрия, калия и рубидия, координированных молекулой ДМСО, приводит непосредственно к образованию связанного метилсульфид-иона, минуя стадию образования предреакционного комплекса (рис. 2).

В газовой фазе реакция $\text{DMCO} \cdot \text{MON} + \text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{DMCO} \cdot \text{MSCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ экзотермична, в приближении MP2/LACVP//B3LYP/LACVP+ ее тепловой эффект ΔH составляет -3,2 ккал/моль (-5,0 ккал/моль по данным MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*) для калия и -5,1 ккал/моль для рубидия. С учетом эффектов растворителя экзотермичность реакции еще более выражена: $\Delta H = -7,6$ ккал/моль для калия и $\Delta H = -9,8$ ккал/моль для рубидия. На ППЭ реакции существует минимум, соответствующий комплексу метилсульфида щелочного металла с молекулой воды, $\text{DMCO} \cdot \text{MSCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **3**, аналогичный по строению комплексам с метоксидом и ацетоксиматом **2** щелочных металлов. Образование $\text{DMCO} \cdot \text{MSCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из $\text{DMCO} \cdot \text{MON}$ и CH_3SH сопровождается понижением энергии, увеличивающимся в ряду $\text{Na} \approx \text{K} < \text{Rb}$ в газовой фазе и $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$ в растворе (см. табл. 2).

Длина связи $\text{M}-\text{S}$ в **3** увеличена по сравнению со свободной молекулой MSCH_3 в газовой фазе на 0,209 и 0,194 Å для метилтиолятов калия и рубидия соответственно, с учетом эффектов растворителя связь $\text{K}-\text{S}$ увеличивается еще на 0,082, а $\text{Rb}-\text{S}$ на 0,074 Å.

Молекула воды в газовой фазе достаточно прочно связана с комплексом $\text{DMCO} \cdot \text{MSCH}_3$, оцененная в рамках метода MP2/LACVP//B3LYP/LACVP+ энергия его диссоциации составляет $\Delta H = 18,3$ и 18,1 ккал/моль и $\Delta G = 9,9$ и 9,4 ккал/моль для калия и рубидия соответственно. Еще более высокую энергию связи $\Delta H = 22,1$ ккал/моль и $\Delta G = 14,2$ ккал/моль для $\text{DMCO} \cdot \text{KSCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ предсказывает метод MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*. С учетом эффектов растворителя, однако, оба подхода предсказывают одинаковое понижение энергии Гиббса на 2,5 и 2,4 ккал/моль при отрыве молекулы воды от **3** с образованием комплекса $\text{DMCO} \cdot \text{KSCH}_3$. Для гидроксида рубидия равновесие также смещено в сторону диссоциации комплекса **3** ($\Delta G = -1,2$ ккал/моль).

В отличие от метоксида и ацетоксима, метантиол не образует предреакционных комплексов с гидроксидами щелочных металлов, продуктом их взаимодействия оказываются непосредственно метилсульфиды щелочных металлов, слабо связанные с образующимися молекулами воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие гидроксидов калия и рубидия с метанолом приводит к образованию комплексов $\text{MON} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{OM} \cdot \text{H}_2\text{O}$, находящихся в подвижном равновесии. При взаимодействии с оксимом равновесие смещено в сторону образования слабосвязанных комплексов $(\text{CH}_3)_2\text{CNOM} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наконец, взаимодействие гидроксидов с метантиолом сразу приводит к образованию метилсульфидов щелочных металлов, не способных удерживать образующуюся молекулу воды.

Перенос протона от молекул метанола, ацетоксима и метантиола к гидроксиду щелочного металла осуществляется без активационного барьера. Образующиеся при этом анионные нуклеофильные агенты представлены контактными ионными парами M^+X^- с ослабленным взаимо-

действием $\text{M}-\text{X}$, что должно способствовать дальнейшему нуклеофильному присоединению к молекуле ацетилену.

Структурные и энергетические изменения в системах HX/MOH в процессе формирования активных нуклеофильных частиц оказываются близкими для соединений калия и рубидия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 09-03-00618-а) и в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 г. (№ 14.740.11.07.19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А. // Современные проблемы органической химии. – 2004. – **V14**. – С. 131.
2. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. – 1986. – **22**, № 9. – С. 1991.
3. Шмидт Е.Ю. Реакция кетоксимов с ацетиленом: новые аспекты химии О-винилоксимов, пирролов и N-винилпирролов: Дисс. ... докт. хим. наук. – Иркутск, 2005.
4. Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 623.
5. Витковская Н.М., Ларионова Е.Ю., Кобычев В.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 672 – 678.
6. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – **58**. – P. 1486.
7. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. – 1934. – **2**. – P. 351.
8. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1999. – **464**. – P. 211 – 226.
9. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 270.
10. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 284.
11. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 299.