

УДК 539.194+547.314+541.124

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТОКСИД-ИОНА В СИСТЕМАХ МОН/ДМСО/СН₃ОН (М = Li, Na, K)© 2008 **Е.Ю. Ларионова^{1*}, Н.М. Витковская¹, В.Б. Кобычев¹, Н.В. Кэмпф¹,
Б.А. Трофимов²**¹Иркутский государственный университет²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 25 октября 2007 г.

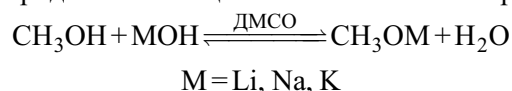
Для газовой фазы и с учетом растворителя в рамках континуальной модели выполнено неэмпирическое квантово-химическое исследование профиля реакции $\text{СН}_3\text{ОН} + \text{МОН} \rightarrow \text{СН}_3\text{ОМ} + \text{Н}_2\text{О}$ в присутствии щелочи (МОН, М = Li, Na, K). Перенос протона и образование молекулы метоксида щелочного металла в системах МОН/ДМСО/СН₃ОН (М = Li, Na, K) может осуществляться в предреакционных комплексах молекул щелочи и метанола без их предварительной диссоциации и безбарьерно.

Ключевые слова: метоксид-ион, винилирование, механизм, квантово-химические расчеты.

Алкоксиды щелочных металлов широко используются в органической химии, в частности, в реакциях, осуществляемых в суперосновных средах типа МОН/ДМСО [1, 2]. Классическим примером такой реакции является реакция нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену, протекающая в диметилсульфоксиде при умеренных температурах и нормальном давлении [1, 2].

В качестве атакующего нуклеофила в системе СН₃ОН/МОН/ДМСО рассматривается метоксид-ион, который является продуктом диссоциации метилового спирта. При этом природа щелочного металла оказывается одним из факторов, влияющих на протекание таких процессов. Например, из представленного ряда гидроксидов щелочных металлов МОН (М = Li, Na, K) в реакции винилирования наиболее успешно используется пара КОН/ДМСО. К настоящему времени разработано новое поколение катализаторов CsF/МОН/ДМСО, повышенную активность которых объясняют образованием более основного гидроксида цезия [2]. Таким образом, можно полагать, что роль гидроксида щелочного металла может оказаться весьма важной на этапе образования нуклеофильной частицы.

Основной задачей данной работы является неэмпирическое квантово-химическое исследование механизма реакции образования метоксид-иона в системе МОН/ДМСО/СН₃ОН (где М = Li, Na, K) и влияния природы катиона щелочного металла на протекание реакции.

**МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ**

Представляемые результаты получены с использованием комбинированной расчетной процедуры [3, 4]. Предварительное исследование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ)

* E-mail: lari555@mail.ru, gimli@cc.isu.ru

для газовой фазы проводили в рамках ограниченного метода Хартри—Фока в базисе 6-31+G* средствами программ GAMESS [5] и Gaussian-98 [6]. Для всех стационарных точек исследовали число отрицательных собственных значений матрицы Гессе, связь найденных переходных состояний с соответствующими минимумами на ППЭ доказывали спуском по координате реакции с использованием алгоритма Гонзалеса—Шлегеля [7]. В этом же приближении оценивали молекулярный объем для структур, соответствующих стационарным точкам на ППЭ, и определяли радиус сферической полости для последующих расчетов в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRFP) Кирквуда—Онзагера [8—10].

Дальнейшее уточнение геометрии стационарных точек для газовой фазы и ДМСО проводили в рамках метода функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [11, 12] и базиса 6-31+G*. Влияние растворителя на этой стадии расчета учитывали в рамках модели SCRFP. Такой подход обеспечивает одновременный учет корреляционных и сольватационных эффектов. В этом же приближении B3LYP/6-31+G* рассчитывали колебательные поправки.

Энергию стационарных точек далее уточняли в расширенном базисе 6-311++G** с включением эффектов корреляции во втором порядке теории возмущений Меллера—Плессе (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*).

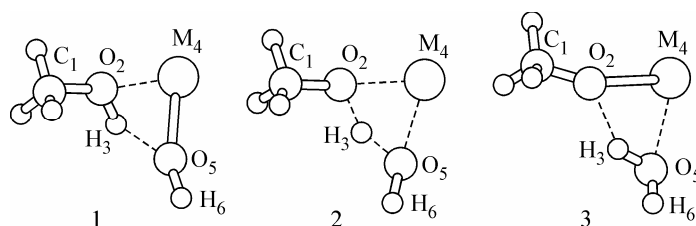
Энергию сольватации в ДМСО рассчитывали в рамках модели поляризуемого диэлектрика в интегральной формулировке IEFPCM [13]. Для описания полости использовали рекомендованные [14] значения радиусов сфер для атомов C, O, H и полученные на основании топологической модели объединенного атома (UATM) [15] радиусы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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В газовой фазе гидроксиды щелочных металлов образуют устойчивые комплексы с молекулой метилового спирта $C^{(1)}H_3O^{(2)}H^{(3)} \cdot M^{(4)}O^{(5)}H^{(6)}$ (**1**), в которых атом щелочного металла $M^{(4)}$ координирован по атому кислорода метанола $O^{(2)}$, а атом водорода метилового спирта $H^{(3)}$ — по кислородному атому щелочи $O^{(5)}$ (см. рисунок).

Энергия образования данных комплексов для всех щелочных металлов составляет 22—23 ккал/моль (см. табл. 1). Несмотря на близкие значения энергии образования комплексов **1**, их строение различается в ряду гидроксидов щелочных металлов. Расстояние между атомом щелочного металла молекулы MOH и кислородом метанола $M^{(4)}—O^{(2)}$ увеличивается в ряду $Li < Na < K$. В то же время длина связи $H^{(3)}—O^{(5)}$ кислорода щелочи с гидроксильным протоном метанола уменьшается в ряду металлов $Li > Na > K$ (табл. 2), и при переходе от LiOH к KOH сокращается на 0,214 Å. При переходе от LiOH к KOH уменьшается и валентный угол $\angle H^{(3)}O^{(5)}H^{(6)}$, его значения составляют 133,9, 125,3 и 117,6° соответственно.

Образование комплексов **1** сопровождается изменением геометрических параметров молекул MOH и CH₃OH. Молекула щелочи в комплексах утрачивает линейную структуру, характерную для изолированной молекулы в газовой фазе. В комплексах **1** наблюдается уменьшение длины связи $M^{(4)}—O^{(5)}$ для Li на 0,042 Å и увеличение для Na и K на 0,065 и 0,121 Å соответственно (см. табл. 2, 3). В молекуле метанола при образовании **1** в ряду $Li < Na < K$ увеличивается длина связи $O^{(2)}—H^{(3)}$ (0,040, 0,070 и 0,085 Å). Таким образом, координация метанола с KOH обеспечивает более благоприятные условия для образования водородной связи $H^{(3)} \cdots O^{(5)}$ в **1**.



Характеристические структуры профиля реакции $CH_3OH + NaOH \rightarrow CH_3ONa + H_2O$

Т а б л и ц а 1

Относительная энергия (ΔE , ккал/моль) профиля реакции $\text{CH}_3\text{OH} + \text{МОН} \rightarrow \text{CH}_3\text{ОМ} + \text{H}_2\text{O}$ в газовой фазе (MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*) и растворе ДМСО (в скобках)

Структура	ΔE					
	M = Li		M = Na		M = K	
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{МОН}$	0,0	(0,0)	0,0	(0,0)	0,0	(0,0)
$\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{МОН}$ (1)	-21,9	(-4,1)	-22,5	(-8,3)	-23,2	(-12,8)
$\text{CH}_3\text{O} \dots \text{H} \dots \text{M} \dots \text{OH}$ (2)	-20,9	(-2,9)	-23,7	(-6,9)	-24,6	(-11,6)
$\text{CH}_3\text{ОМ} \dots \text{H}_2\text{O}$ (3)	-21,0	(-5,3)	-22,1	(-6,7)	-23,0	(-11,7)
$\text{CH}_3\text{ОМ} + \text{H}_2\text{O}$	-2,9	(2,0)	-0,4	(3,6)	-1,6	(2,2)

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры (длины связей, Å, валентные углы, град.) предреакционного комплекса $\text{C}^{(1)}\text{H}_3\text{O}^{(2)}\text{H}^{(3)} \dots \text{M}^{(4)}\text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)}$ **1** (где M = Li, Na, K) в газовой фазе (B3LYP/6-31+G*) и растворе ДМСО (в скобках)

Параметр	M = Li		M = Na		M = K	
$R(\text{M}^{(4)}\text{O}^{(2)})$	1,924	(1,914)	2,220	(2,273)	2,583	(2,662)
$R(\text{H}^{(3)}\text{O}^{(5)})$	1,724	(1,798)	1,563	(1,548)	1,510	(1,485)
$R(\text{M}^{(4)}\text{O}^{(5)})$	1,688	(1,701)	2,053	(2,105)	2,391	(2,439)
$R(\text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)})$	0,961	(0,961)	0,963	(0,964)	0,965	(0,965)
$\angle \text{M}^{(4)}\text{O}^{(5)}\text{H}^{(6)}$	157,29	(154,80)	161,54	(146,70)	168,91	(163,59)
$R(\text{C}^{(1)}\text{O}^{(2)})$	1,424	(1,427)	1,413	(1,412)	1,409	(1,405)
$R(\text{O}^{(2)}\text{H}^{(3)})$	1,009	(0,999)	1,039	(1,037)	1,054	(1,056)

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры (длины связей, Å, валентные углы, град.) изолированных структур МОН (M = Li, Na, K) и CH_3OH в газовой фазе (B3LYP/6-31+G*) и растворе ДМСО (в скобках)

Параметр	M = Li		M = Na		M = K		CH_3OH	
$R(\text{MO})$	1,730	(1,723)	1,987	(2,255)	2,270	(2,641)	—	
$R(\text{OH})$	0,990	(0,967)	0,969	(0,973)	0,964	(0,976)	—	
$\angle \text{МОН}$	179,98	(119,79)	179,94	(101,86)	180,00	(92,64)	—	
$R(\text{CO})$	—		—		—		1,425	(1,428)
$R(\text{OH})$	—		—		—		0,969	(0,969)

В растворе ДМСО молекулы щелочи утрачивают свою линейную структуру (см. табл. 3), искажение валентного угла нарастает в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. Сольватация МОН практически не изменяет длину связи $\text{Li}-\text{O}$, в то же время длины связей $\text{Na}-\text{O}$ и $\text{K}-\text{O}$ увеличиваются значительно — на 0,268 Å и 0,371 Å соответственно. Сольватация молекулы метанола практически не сказывается на ее геометрических параметрах.

В растворе ДМСО молекула метилового спирта также образует устойчивые комплексы со щелочами. В отличие от газовой фазы энергии образования комплексов **1** в растворе различаются значительно. Наиболее стабильным является комплекс с молекулой КОН, далее энергия образования **1** уменьшается в ряду при переходе от КОН до LiОН (см. табл. 1). Строение сольватированных комплексов **1** близко к полученному в газовой фазе (B3LYP/6-31+G*). Для сольватированных структур, как и для газовой фазы, наблюдается уменьшение расстояния $\text{H}^{(3)} \dots \text{O}^{(5)}$ при переходе от LiОН к КОН (см. табл. 2).

При переходе в раствор в комплексе **1** наблюдается дальнейшее увеличение длины связи $\text{M}^{(4)}-\text{O}^{(5)}$ в гидроксидах металлов. Длина связи $\text{O}^{(2)}-\text{H}^{(3)}$ в метаноле при образовании комплек-

са **1** в ДМСО увеличивается в той же степени, что и в газовой фазе (см. табл. 2). Поскольку сольватация не меняет геометрических параметров индивидуальной молекулы метанола, это увеличение длины связи ОН можно непосредственно отнести на счет взаимодействия с кислородным центром молекулы щелочи, в наибольшей степени выраженного в случае с КОН.

Сравнение термодинамической стабильности и геометрического строения комплексов **1** в ряду металлов позволяет предполагать, что координация КОН будет в наибольшей степени способствовать дальнейшим превращениям молекулы метанола.

Следуя по координате реакции, система **1** приходит в переходное состояние **2**, в котором водородный атом Н⁽³⁾ равноудален от кислородных атомов О⁽²⁾ и О⁽⁵⁾ метоксильного и гидроксильного фрагментов (см. рисунок). Каждое из полученных переходных состояний имеет одну отрицательную частоту матрицы Гессе. Значения мнимых частот в ряду Li, Na, K составляют ν 925,5, 743,5, 647,3 см⁻¹, а доминирующий вклад в переходный вектор вносят смещения атома водорода Н⁽³⁾. В газовой фазе расстояния О⁽²⁾—Н⁽³⁾ в ряду металлов составляют 1,228—1,239 Å, расстояние Н⁽³⁾—О⁽⁵⁾ составляет 1,228, 1,224 и 1,211 Å для LiOH, NaOH и КОН соответственно. Учет влияния растворителя не вносит существенных изменений в описание переходных состояний.

В газовой фазе активационные барьеры переноса протона от молекулы метилового спирта к гидроксиду щелочного металла малы и убывают в ряду Li > Na > K (3,8, 1,3 и 1,0 ккал/моль соответственно). При учете энергии нулевых колебаний в рамках простого гармонического приближения энергия переходного состояния оказывается ниже энергии **1** (см. табл. 1).

Расчет B3LYP/6-31+G* с учетом влияния растворителя в приближении SCRF позволяет локализовать переходное состояние с единственными мнимыми частотами (ν 1032,5, 793,9 и 680,1 см⁻¹ для Li, Na и K соответственно). Уточнение энергии в рамках MP2/6-311++G** с учетом энергии нулевых колебаний вновь приводит к тому, что энергии структур **2** оказываются ниже энергий **1**.

Таким образом, как в газовой фазе, так и в растворе, перенос протона от молекулы спирта к гидроксиду щелочного металла в системе MOH/ДМСО/СН₃ОН (M = Li, Na, K) для всех рассмотренных щелочных металлов осуществляется без активационного барьера.

В результате переноса протона образуются структуры **3**, соответствующие комплексам метоксида щелочного металла с образующейся в ходе миграции протона молекулой воды С⁽¹⁾Н₃О⁽²⁾М⁽⁴⁾...Н⁽³⁾О⁽⁵⁾Н⁽⁶⁾. Протон молекулы воды Н⁽³⁾ в **3** координирован с атомом кислорода О⁽²⁾ метоксида, а атом щелочного металла — с кислородным атомом О⁽⁵⁾ молекулы воды (см. рисунок).

Сравнение геометрических параметров **3** для разных катионов щелочных металлов в газовой фазе показывает, что координационное расстояние между атомом металла и молекулой воды М⁽⁴⁾—О⁽⁵⁾ увеличивается в ряду Li < Na < K. В то же время расстояние между протоном воды и кислородным атомом метоксида щелочного металла О⁽²⁾—Н⁽³⁾ оказывается наибольшим для системы с LiOH и наименьшим для комплекса с КОН (табл. 4). Таким образом, в комплексе с метоксидом лития молекула воды в большей степени смещена к атому щелочного металла, а в системе с метоксидом калия — к атому кислорода метокси-группы.

Сравнение геометрических параметров изолированных молекул СН₃ОМ и Н₂О с геометрией комплекса **3** показывает, что молекула метоксида щелочного металла утрачивает линейную структуру и наибольшая деформация валентного угла характерна для системы метоксида лития (см. табл. 4, 5). В комплексе **3** наблюдается увеличение длины связи О⁽²⁾—М⁽⁴⁾ в ряду Li < Na < K на 0,088, 0,102 и 0,130 Å соответственно. Таким образом, катион калия оказывается наименее связанным в системе **3** по сравнению с катионами Li и Na. При учете эффектов сольватации строение сольватированной системы **3** практически не изменяется (см. табл. 4, 5).

На основании полученных данных можно заключить, что взаимодействие СН₃ОН и MOH в растворе приводит к образованию устойчивых комплексов СН₃ОН·MOH и СН₃ОМ·Н₂О. Наибольшую устойчивость по отношению к диссоциации проявляют комплексы калия. Для всех рассмотренных комплексов наблюдается подвижное равновесие между **1** и **3**, которое в случае с LiOH смещено в сторону образования метоксида щелочного металла, а в случае с NaOH и КОН — в сторону образования комплекса щелочи с молекулой метанола. Перенос

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры (длины связей, Å, валентные углы, град.) комплекса C⁽¹⁾H₃O⁽²⁾M⁽⁴⁾·H⁽³⁾O⁽⁵⁾H⁽⁶⁾ 3 (M = Li, Na, K) в газовой фазе (B3LYP/6-31+G*) и растворе ДМСО (в скобках)

Параметр	M = Li		M = Na		M = K	
R(M ⁽⁴⁾ O ⁽⁵⁾)	1,930	(1,921)	2,236	(2,289)	2,561	(2,682)
R(O ⁽²⁾ H ⁽³⁾)	1,704	(1,798)	1,548	(1,586)	1,503	(1,522)
R(O ⁽²⁾ M ⁽⁴⁾)	1,689	(1,706)	2,060	(2,103)	2,410	(2,466)
∠M ⁽⁴⁾ O ⁽²⁾ C ⁽¹⁾	161,29	(159,19)	163,55	(161,94)	168,00	(165,60)
R(H ⁽³⁾ O ⁽⁵⁾)	1,016	(1,002)	1,046	(1,030)	1,060	(1,046)
∠H ⁽³⁾ O ⁽⁵⁾ H ⁽⁶⁾	108,31	(109,14)	108,77	(108,72)	108,85	(108,02)

Т а б л и ц а 5

Геометрические параметры (длины связей, Å, валентные углы, град.) изолированных структур СН₃ОМ (M = Li, Na, K) и Н₂О в газовой фазе (B3LYP/6-31+G*) и растворе ДМСО (в скобках)

Параметр	M = Li		M = Na		M = K		H ₂ O	
R(MO)	1,601	(1,643)	1,958	(2,084)	2,280	(2,330)	—	
∠MOC	179,62	(179,50)	179,83	(179,80)	178,62	(179,90)	—	
R(OH)	—		—		—		0,968	(0,970)
∠НОН	—		—		—		105,56	(104,46)

протона от молекулы спирта к гидроксиду щелочного металла в системе МОН/ДМСО/СН₃ОН (M = Li, Na, K) для всех катионов щелочных металлов осуществляется без активационного барьера.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trofimov B.A. // Current Org. Chem. – 2002. – 6, N 13. – P. 1121 – 1162.
2. Трофимов Б.А. // Современные проблемы органической химии. – СПб, 2004. – вып. 14. – С. 131 – 175.
3. Кобычев В.Б. // Журн. структур. химии. – 2004. – 45, № 1. – С. 22 – 30.
4. Кобычев В.Б. Автореф. докт. дисс. – Иркутск, 2004.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupius M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347 – 1363.
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian-98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
7. Gonzalez C., Schlegel H.B. // J. Phys. Chem. – 1990. – 94. – P. 5523 – 5527.
8. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – 58. – P. 1486 – 1493.
9. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. – 1934. – 2. – P. 351 – 361.
10. Tapia O., Goscinski O. // Mol. Phys. – 1975. – 29. – P. 1653 – 1661.
11. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – 98. – P. 5648 – 5652.
12. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – 37. – P. 785 – 789.
13. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1999. – 464. – P. 211 – 226.
14. Almerindo G.I., Tondo D.W., Pliego J.R. Jr. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – 108. – P. 166 – 171.
15. Barone V., Cossi M., Tomasi J. // J. Chem. Phys. – 1997. – 107. – P. 3210 – 3221.