

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 539-194

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МИНИМАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ HF К МОЛЕКУЛАМ АЦЕТИЛЕНА И МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА

Ю.Б. Кириллов, научный сотрудник, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник  
кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: [fizhim@mitht.ru](mailto:fizhim@mitht.ru)

**И**сследованы поверхности потенциальной энергии газофазных реакций синхронного присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена. Использованы неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, программа Gaussian-03, базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка). Рассчитаны теплоты и энергии активации реакций. Установлено, что как кинетически, так и термодинамически более выгодно присоединение молекулы HF к молекуле метилацетилена по правилу Марковникова с образованием 2-фторпропена.

Potential energy surfaces of gas-phased synchronous addition of HF to acetylene and methylacetylene. A non-empirical Hartree-Fock-Ruthane method (Gaussian-03, G-31++G\*\* basis) with electronic correlation consideration in MP2 approximation (Moeller-Plesseth 2<sup>nd</sup> grade) was used. Reaction heats and activation energies were calculated. Reaction heat of HF addition to acetylene molecule is -19.5 kcal/mol, activation energy is 52.3 kcal/mol. Reaction heats of HF addition to methylacetylene according to Markovnikov's rule and against it comprise -20.7 and -16.1 kcal/mol; activation energies are 48.0 and 53.5 kcal/mol accordingly. It was established that HF addition to methylacetylene molecule with formation of 2-fluoropropene is more energetically advantageous according to Markovnikov's rule kinetically as well as thermodynamically.

**Ключевые слова:** газофазные реакции, электрофил, нуклеофил, ацетилен, метилацетилен, алкины, неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, Gaussian-03, электронная корреляция, правило Марковникова, переходное состояние, теплота реакции, энергия активации.

**Key words:** gas-phased reactions, electrophile, nucleophile, acetylene, methylacetylene, alkynes, non-empirical Hartree-Fock-Ruthane method, Gaussian-03, electronic correlation, Markovnikov's rule, transition state, reaction heat, activation energy

При изучении механизма реакции нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи одной из важных проблем является проблема региоселективности, так как в зависимости от условий протекания реакции, природы заместителя при кратной связи и типа нуклеофила возможно присоединение как по правилу, так и против правила Марковникова. Последнее имеет место в случае мягких нуклеофилов (RS<sup>-</sup>) и в реакциях ацетиленовых π-комплексов переходных металлов с нуклеофилами [1].

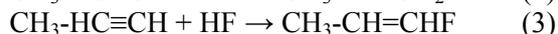
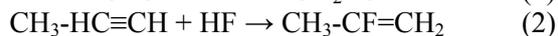
Попытка теоретического анализа проблемы региоселективности была сделана в работах [2–4]. В работах [5–7] были выполнены неэмпирические МО ЛКАО расчеты минимальных энергетических путей модельных газофазных реакций присоединения изолированных нуклеофильных реагентов H<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> к молекуле ацетилена (А) и метилацетилена (МА). Установлено, что в реакциях с молекулой МА для F<sup>-</sup> (жесткого нуклеофила) более выгодно присоединение по правилу Марковникова (CH<sub>3</sub>CF=CH<sup>-</sup>), для H<sup>-</sup> (мягкого нуклеофила) – против правила Марковникова (CH<sub>3</sub>C=CH<sub>2</sub><sup>-</sup>). Было найдено, что при присоединении нуклеофильной частицы образующаяся молекула алкена приобретает *транс*-конфигурацию, а в переходном состоянии (ПС) электронная плотность на атакуемом атоме углерода алкина падает почти до нуля, независимо от ее исходного значения в изолированном алкине.

В работах [8–10] проведен расчет реакции присоединения молекулы гидроксида лития к молекуле ацетилена. Неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекулы LiH к молекуле метилацетилена приведены в работе [11].

Целью настоящей работы являются неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена.

### Расчетная процедура

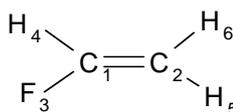
В приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка) с базисом 6-31++G\*\* (программа Gaussian-03) выполнены *ab initio* расчеты путей реакций синхронного присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена (А) с образованием фторэтена (реакция 1) и метилацетилена (МА): (а) по правилу Марковникова (*М*) с образованием 2-фторпропена (реакция 2) и (б) против правила Марковникова (*аМ*) с образованием 1-*транс*-фторпропена (реакция 3).



Проведена полная оптимизация структурных параметров.

Имеющиеся экспериментальные данные (метод газовой электронографии [12], табл. 1) для монофторэтена позволяют сопоставить их с результатами расчета структурных параметров этого соединения.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения структурных параметров монофторэтена.



Межъядерное расстояние, Å	Расчет	Эксперимент	Валентные углы, °	Расчет	Эксперимент
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.329	1.333±0.001	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F <sub>3</sub>	121.47	120.98±0.18
C <sub>1</sub> -F <sub>3</sub>	1.365	1.348±0.002	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	127.1	127.70±0.68
C <sub>1</sub> -H <sub>4</sub>	1.080	1.076	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	119.65	123.92±3.5
C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	1.079	1.085	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	118.85	121.41±0.90
C <sub>2</sub> -H <sub>6</sub>	1.078	1.090			

Как видно из табл. 1, рассчитанное значение величины R<sub>C-C</sub> занижено на ~0.004 Å, а R<sub>C-F</sub> завышено на ~0.017 Å по сравнению с экспериментальным, точность расчета R<sub>C-H</sub> составляет ~0.004-0.012 Å, валентных углов ≈1°.

Экспериментальные значения длин связей C≡C и C-H для ацетилена 1.203 и 1.061 Å, рассчитанные – 1.221 и 1.064 Å соответственно.

Таким образом, использованный базис с учетом электронной корреляции свиде-

тельствует о достаточно высокой точности расчетов, близкой к экспериментальной (сопоставимой с экспериментальной).

Результаты расчетов – значения полных энергий (рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний) реагентов, π-комплексов и продуктов и значения относительных энергий приведены в табл. 2 и 3.

Структурные параметры и данные анализа заселенностей приведены на рис. 1 и 2.

Таблица 2. Полные энергии (ат. ед.) реагентов, π-комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения HF к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

Молекула	E <sub>полн.</sub>	Молекула	E <sub>полн.</sub>
HF	-100.2065	фторэтен	-177.3000
A	-77.0624	2-фторпропен	-216.4644
MA	-116.2249	1-транс-фторпропен	-216.4570
A·HF (π)	-177.2739	A + HF (ПС)	-177.1855
MA·HF (π)	-216.4383	MA + HF (ПС, <u>M</u> )	-216.3549
		MA + HF (ПС, <u>aM</u> )	-216.3462

Таблица 3. Относительные энергии (кДж/моль) π-комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения HF к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

Структура	A + HF	MA + HF ( <u>M</u> )	MA + HF ( <u>aM</u> )
Реагенты	0	0	0
π-Комплекс	-13.0	-18.0	-18.0
Переходное состояние	219.1	201.1	224.2
Продукты	-81.7	-86.7	-67.5

### Обсуждение результатов

Газофазные реакции присоединения (1), (2), (3) являются экзотермическими (ΔH<sub>1</sub> = -81.7, ΔH<sub>2</sub> = -86.7 и ΔH<sub>3</sub> = -67.5 кДж/моль соответственно). Продукт присоединения HF к МА по правилу Марковникова более устойчив, хотя разница в ΔH невелика (~4.6 ккал/моль). Активационные барьеры составляют соответственно ΔE<sub>1</sub> = 219.1, ΔE<sub>2</sub> = 201.5

и ΔE<sub>3</sub> = 223.3 кДж/моль. Теплоты образования π-комплексов -13.0 и -18.0 кДж/моль.

Прочных π-комплексов алкина с HF не образуется (ΔH<sub>π-компл.</sub> не превышает ~16.8 кДж/моль). Перенос электронной плотности с алкина на молекулу HF практически отсутствует, изменение геометрии и поляризация участвующих в комплексобразовании молекул незначительна. Структурные параметры

молекул в  $\pi$ -комплексе почти не отличаются от соответствующих значений для изолированных

молекул. Реакции протекают через безбарьерное образование  $\pi$ -комплекса с молекулой HF.

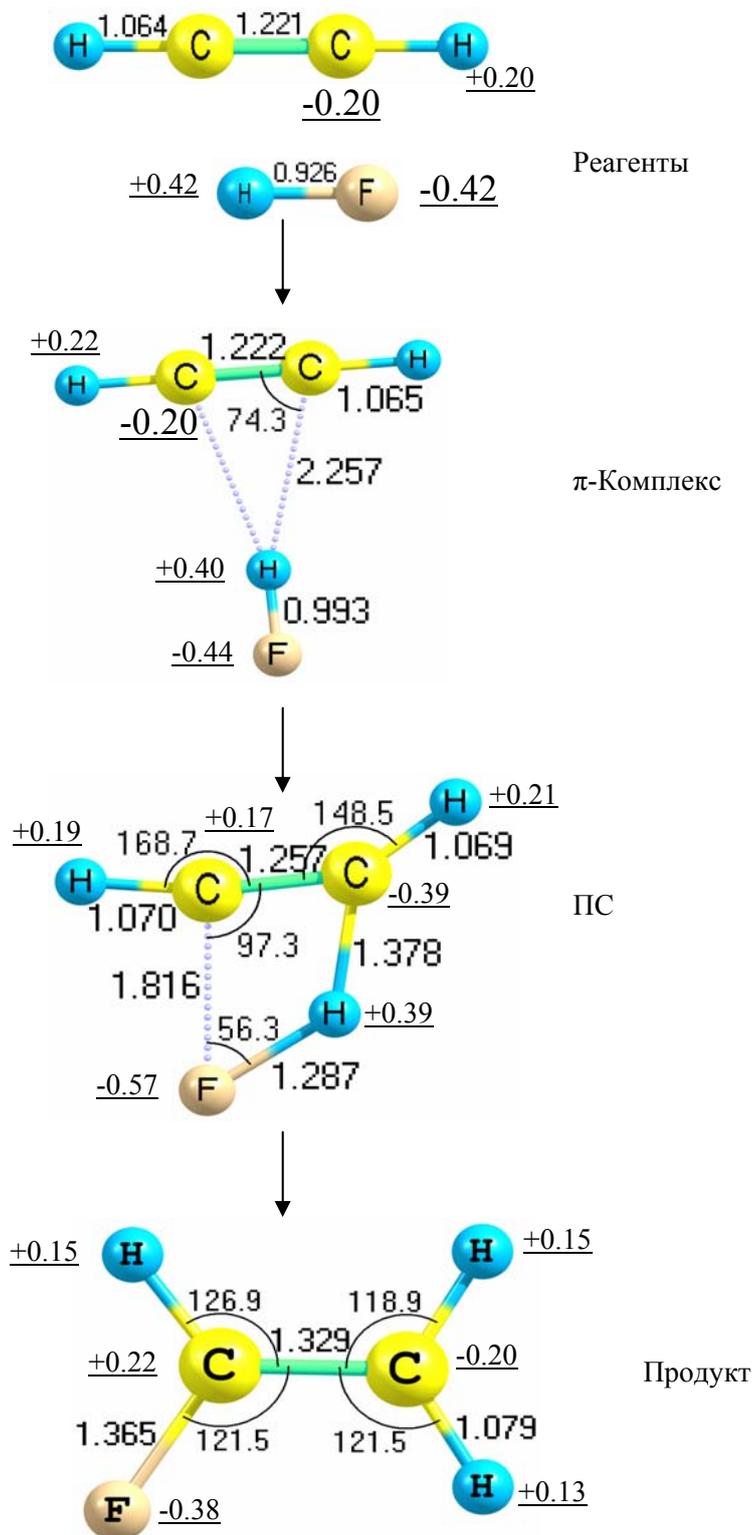


Рис. 1. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов,  $\pi$ -комплекса, переходного состояния (ПС) и продукта реакции присоединения HF к молекуле ацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

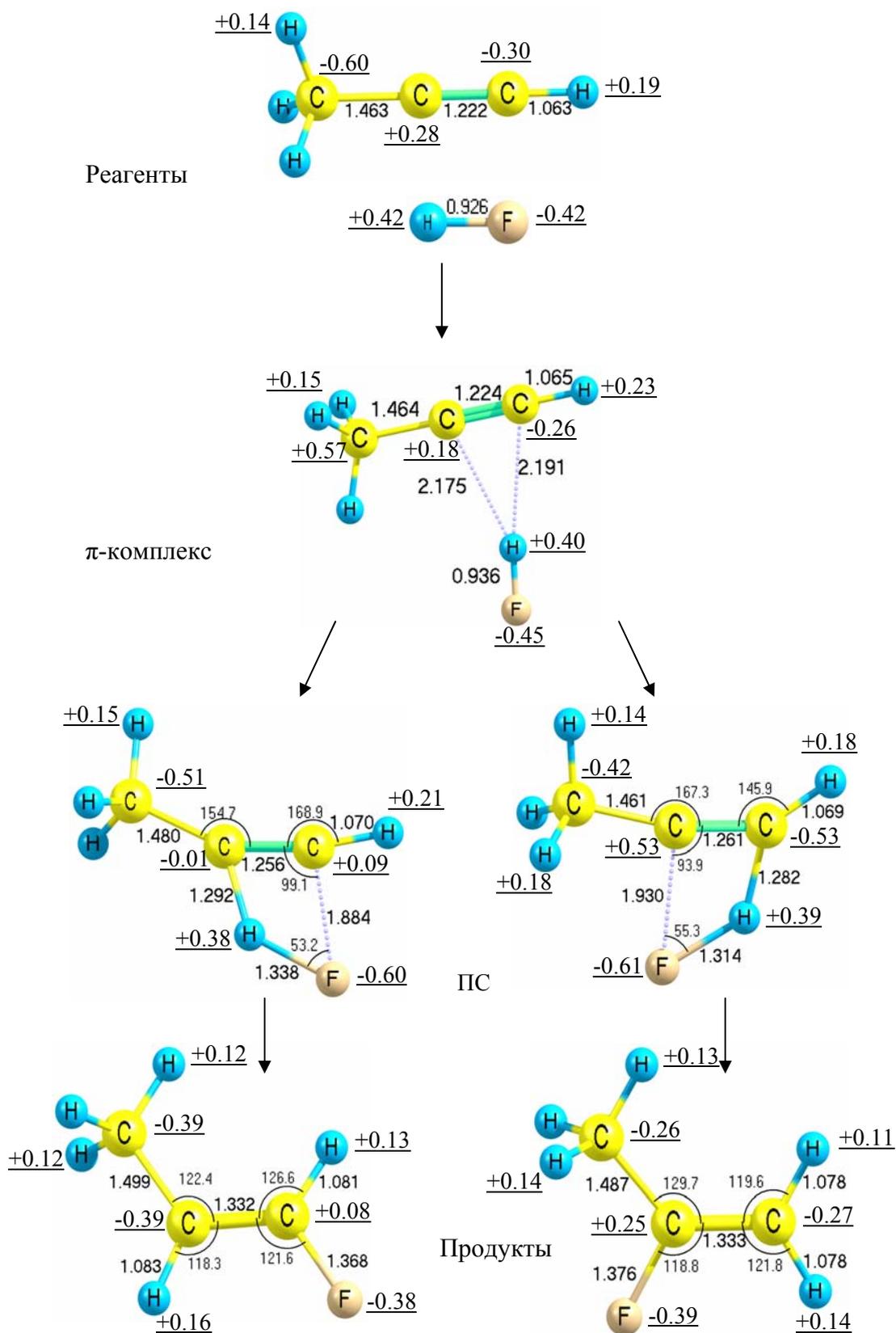


Рис. 2. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов,  $\pi$ -комплекса, переходных состояний (ПС) и продукта реакции присоединения HF к молекуле метилацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

ПС в реакциях с HF, как и в реакциях алкинов с молекулой LiH, имеет форму неправильного четырехугольника (рис. 1, 2) с длиной кратной связи C=C порядка 1.26 Å. Длины образующихся связей C-H и C-F близки к ~1.31 и 1.91 Å соответственно в отличие от нуклеофильной R<sub>C-F</sub> ~1.75 Å для нуклеофильной реакции присоединения F<sup>-</sup>. Также в отличие от нуклеофильных реакций присоединения H<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> и LiH электронная плотность в переходном состоянии переносится с алкина на молекулу HF (0.12-0.17 ē).

Таким образом, и геометрия, и распределение электронной плотности в ПС отвечает электрофильному характеру присоединения HF к алкинам.

Присоединение по правилу Марковникова в реакции MA + HF более выгодно как кинетически (ΔE ~201.1 и 223.3 кДж/моль соответственно для барьеров по и против правила Марковникова), так и термодинамически (ΔH ~-83.8 и -67.5 кДж/моль по и против правила Марковникова).

Реакции протекают с высоким барьером, поскольку верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) алкина и нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) молекулы HF имеют разную симметрию, что не соответствует правилу Вудворда-Гофмана.

Близость значений энергии активации в реакциях MA + HF по и против правила Марковникова означает возможность смещения реакции в тот или иной канал.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Темкин, О. Н. Ацетилен: химия, механизмы реакций, технология / О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер. – М.: Химия, 1991. – 415 с.
2. Dykstra, C. E. A study of the vinyl anion system. Rearrangements and formation from H<sup>-</sup> and acetylene / C. E. Dykstra, A. J. Arduengo, T. A. Fukunaga // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100, № 19. – P. 6007–6012.
3. Eisenstein, O. Nucleophilic addition to a triple bond; Preliminary *ab initio* study / O. Eisenstein, G. Procter, J. D. Dunitz // Helv. Chim. Acta. – 1978. – Vol. 6, № 7. – P. 2538–2541.
4. Strozier, R. W. Influence of molecular distortions upon reactivity and stereochemistry in nucleophilic additions to acetylenes / R. W. Strozier, P. Caramella, K. N. Honk // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101, № 5. – P. 1340–1343.
5. Неэмпирические расчеты поверхности потенциальной энергии реакции нуклеофильного присоединения иона H<sup>-</sup> к метилацетилену / В. В. Якобсон, В. М. Гескин, Н. М. Клименко, К. В. Боженко, О. Н. Темкин // Теор. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 303–309.
6. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения H<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> к молекуле ацетилена / Н. М. Клименко, К. В. Боженко, В. В. Якобсон, О. Н. Темкин // Теор. и эксперим. химия. – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 149–155.
7. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения H<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> к молекулам ацетилена и метилацетилена / Н. М. Клименко, К. В. Боженко, В. В. Якобсон, О. Н. Темкин // Теор. и эксперим. химия. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 5–12.
8. Zhao, C.-D. Reaction ergodography for the additions of HLi and its dimers to acetylene / C.-D. Zhao, B. Chen, J.-A. Huang // Int. J. Quant. Chem. – 1989. – Vol. 36, № 1. – P. 5–9.
9. Transition structures for addition of LiH and MoLi to ethylene and acetylene / K. N. Nonk [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107. – P. 2821–2823.
10. Geometries, energies of dichloroethylene isomers and of vinyl lithium. An *ab initio* study / Y. Apeloig [et al.] // Israel J. Chem. – 1980. – Vol. 20. – P. 43–50.
11. *Ab initio* calculations of minimal energy pathways for nucleophilic addition reactions of H<sup>-</sup> anion, LiH molecule and Li<sup>+</sup>/H<sup>-</sup> ionic pair to acetylene and methylacetylene / N. M. Klimentko, K. V. Bozhenko, E. V. Strunina, E. A. Rykova, O. N. Temkin // Abstracts of WATOC '93. – Toyohashi, Japan, 1993. – P. 217.
12. Молекулярные постоянные неорганических соединений // Под ред. К. С. Краснова. – Л.: Химия, 1979. – 446 с.