

## 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

**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 ( $RS^-$ ) и в реакциях ацетиленовых  $\pi$ -комплексов переходных металлов с нуклеофилами [1].

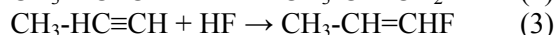
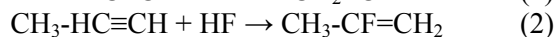
Попытка теоретического анализа проблемы региоселективности была сделана в работах [2–4]. В работах [5–7] были выполнены неэмпирические МО ЛКАО расчеты минимальных энергетических путей модельных газофазных реакций присоединения изолированных нуклеофильных реагентов H<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> к молекуле ацетилена (А) и метилацетилена (МА). Установлено, что в реакциях с молекулой МА для F<sup>-</sup> (жесткого нуклеофила) более выгодно присоединение по правилу Марковникова ( $CH_3CF=CH^-$ ), для H<sup>-</sup> (мягкого нуклеофила) – против правила Марковникова ( $CH_3C=CH_2^-$ ). 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 гидрида 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

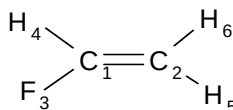
В приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка) с базисом 6-31++G\*\* (программа Gaussian-03) выполнены *ab initio* расчеты путей реакций синхронного присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена (А) с образованием фторэтена (реакция 1) и метилацетилена (МА): (а) по правилу Марковникова (*М*) с образованием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

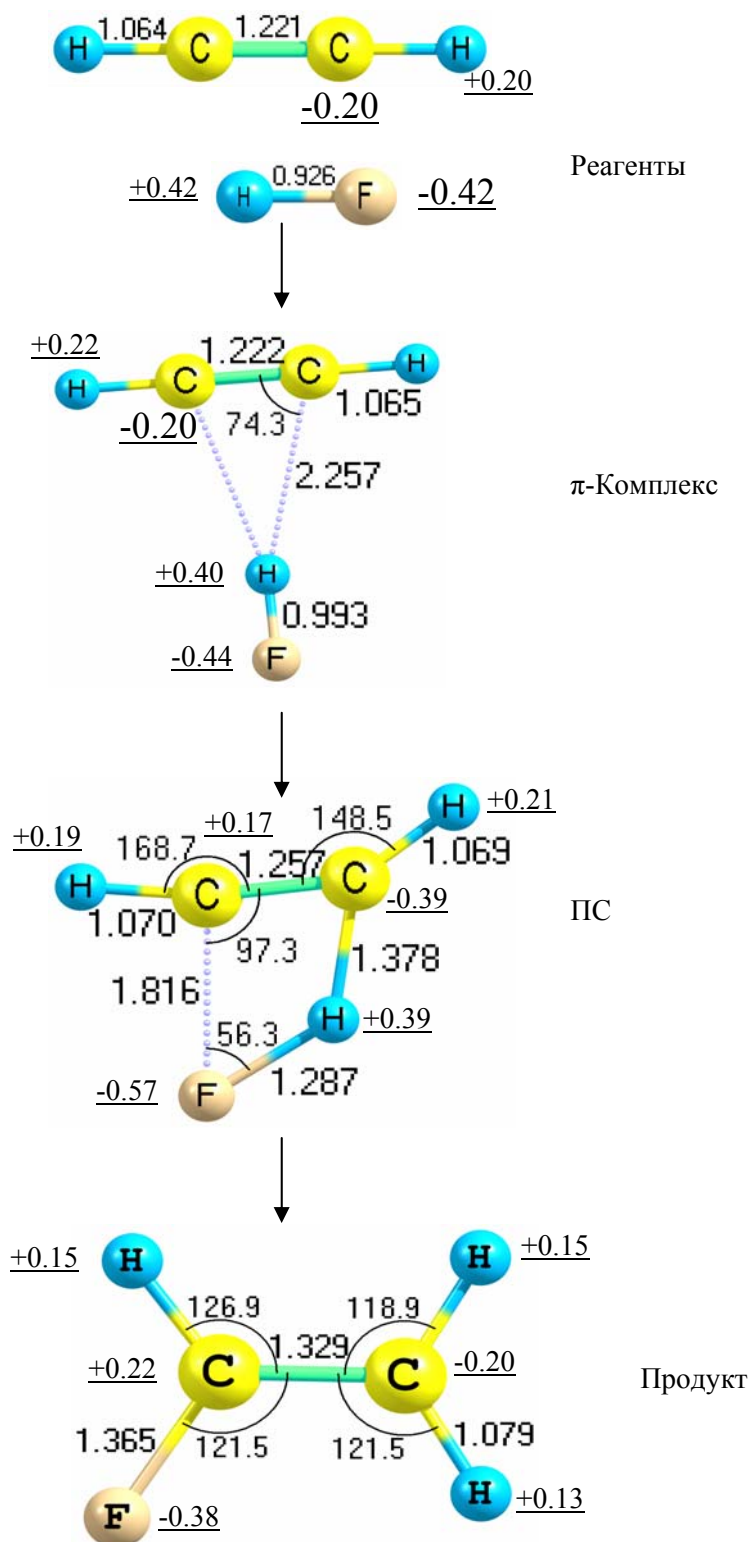


Рис. 1. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов,  $\pi$ -комплекса, переходного состояния (ПС) и продукта реакции присоединения HF к молекуле ацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

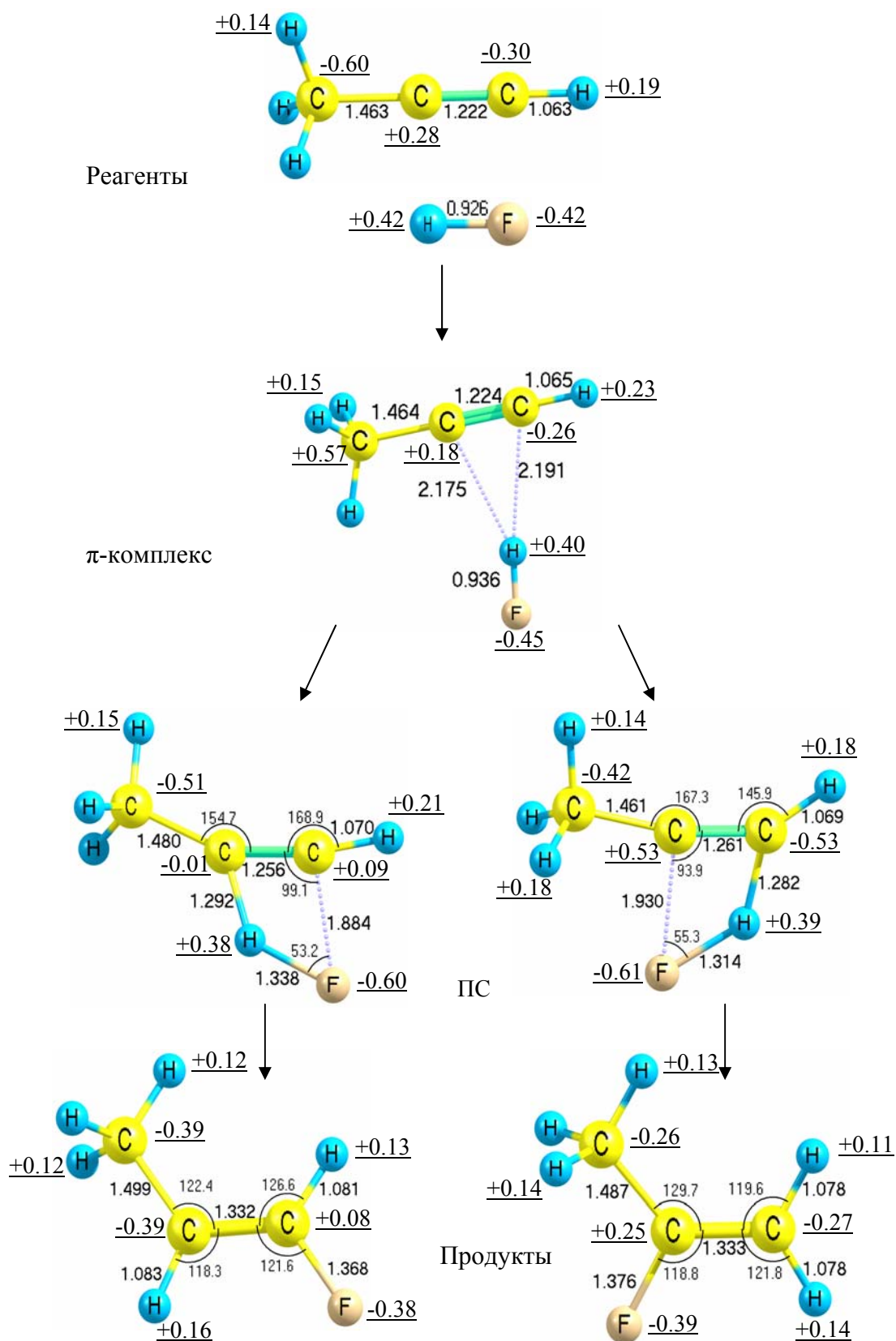


Рис. 2. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов, π-комплекса, переходных состояний (ПС) и продукта реакции присоединения HF к молекуле метилацетилена (базис 6-31++G\*\* с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка)).

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  $R_{C-F}$  ~1.75 Å для нуклеофильной реакции присоединения  $F^-$ . Также в отличие от нуклеофильных реакций присоединения  $H^-$ ,  $F^-$  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 ( $\Delta E \sim 201.1$  и  $223.3$  кДж/моль соответственно для барьеров по и против правила Марковникова), так и термодинамически ( $\Delta H \sim -83.8$  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. Трегеп. – М.: Химия, 1991. – 415 с.
2. Dykstra, C. E. A study of the vinyl anion system. Rearrangements and formation from  $H^-$  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  $H^-$  к метилацетилену / В. В. Яковсон, 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  $H^-$  и  $F^-$  к молекуле ацетилена / Н. М. Клименко, К. В. Боженко, В. В. Яковсон, О. Н. Темкин // Теор. и эксперим. химия. – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 149–155.
7. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения  $H^-$  и  $F^-$  к молекулам ацетилена и метилацетилена / Н. М. Клименко, К. В. Боженко, В. В. Яковсон, 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  $H^-$  anion, LiH molecule and  $Li^+/H^-$  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.