

На правах рукописи

275 0 д
20 НОЯ 2000

ЛАРИОНОВА Елена Юрьевна

**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ ДВОЙНОЙ И ТРОЙНОЙ СВЯЗИ
В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИД-ИОНА**

02. 00. 03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2000

Работа выполнена в Иркутском государственном университете

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор
Н.М. Витковская

кандидат химических наук, доцент
В.Б. Кобычев

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Б.А. Шаинян

доктор химических наук, профессор
Л.Б. Кривдин

Ведущая организация:

Новосибирский институт органической
химии СО РАН

Защита состоится “21” июня 2000 г. В 10⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 063.32.02 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат высылать по адресу:

664033, Иркутск-33, а/я 4020, ИНУС,

Ученому секретарю диссертационного совета, к.х.н. ***Шевченко Г.Г.***

Автореферат разослан « 19 » мая 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Шевченко Г.Г.

7221.4с116,0

70110 08111 110 0

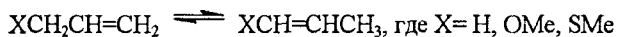
Общая характеристика работы

Актуальность темы. В органической химии хорошо известны реакции, связанные с миграцией протона. Если такие процессы протекают в ненасыщенных соединениях, то наблюдают изменение положения кратной связи в молекуле. Предполагается, что в зависимости от условий процессы миграции протона осуществляются по разным механизмам: через циклическое переходное состояние, с промежуточным образованием карбокатиона или карбаниона. Прототропные миграции, реализующиеся в основных и суперосновных средах, представляются весьма перспективными для получения гетеросопряженных соединений с высокой реакционной способностью. Вследствие этого крайне важным является установление основных закономерностей и деталей осуществления таких процессов.

Среди обсуждаемых в литературе механизмов протонных миграций, катализируемых основаниями, наиболее популярны механизмы, предложенные Ингольдом (двустадийный) и Лоури (одностадийный). Обе эти схемы определяют общий подход к рассмотрению процессов прототропных миграций. Уточнению деталей таких механизмов могли бы способствовать квантовохимические расчеты. Однако до настоящего времени все основные теоретические исследования перегруппировок посвящены исследованию миграции водорода, протекающего через циклическое переходное состояние в изолированной молекуле. Поэтому изучение методами квантовой химии механизмов прототропных изомеризаций в различных ненасыщенных структурных элементах органических и элементоорганических молекул в присутствии аниона имеет фундаментальное значение не только для теоретической химии, но и для органического синтеза.

Представленная диссертационная работа посвящена изучению процессов миграции двойных и тройных связей в присутствии гидроксид-иона с использованием неэмпирических методов квантовой химии, что обуславливает актуальность и научную новизну предпринятого исследования.

Цель работы: неэмпирическое квантовохимическое изучение механизма [1,3]- прототропной миграции двойной связи в присутствии гидроксид-иона,



в молекулах пропена и его производных, моделирование процессов изменения положения тройной связи в молекуле пропиона, исследование влияния заместителя на направление и тепловой эффект реакции изомеризации аллильной системы.

Были поставлены и решены следующие задачи:

- подбор метода расчета и выбор базисного набора для исследования механизмов перегруппировок в присутствии отрицательно заряженных частиц;
- изучение пространственного и электронного строения реагентов $\text{XCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и продуктов реакции $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$, где $\text{X}=\text{Me}, \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{PMe}_2, \text{SMe}$ и исследование причин стабилизации гетеропропенильных систем;
- изучение пространственного, электронного строения и термодинамической стабильности карбанионов $[\text{XCHCHCH}_2]^-$, где $\text{X}=\text{Me}, \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{PMe}_2, \text{SMe}$;
- исследование сечений пути реакции [1,3]-водородного сдвига для молекул пропиона, пропена, метоксипропена и метилтиопропена в присутствии гидроксид-иона.

Научная новизна работы. Впервые, неэмпирически в базисе 6-31+G* с учетом электронной корреляции в рамках теории Меллера-Плессета (MP2), исследован механизм [1,3]-миграции кратной связи с участием протона гидроксид-иона в молекулах пропиона и пропена.

Обнаружен ранее не рассматривавшийся канал перегруппировки с промежуточным образованием стабильного комплекса карбаниона ненасыщенного соединения с молекулой воды. Показана возможность осуществления данного механизма для метокси- и метилтиопроизводных пропена.

Исследован ряд производных пропена. Показано, что в зависимости от природы заместителя работают разные механизмы стабилизации гетеропроецильных систем.

Рассмотрено строение образующихся в ходе реакции изомеризации анионов, отмечены эффекты, приводящие к дополнительной стабилизации *Z*-анионов, содержащих атомы второго периода, а также эффекты приводящие к повышенной кислотности протонов, находящихся в α -положении к гетероатому, для соединений, содержащих гетероатомы третьего периода.

Впервые неэмпирически, в рамках единого приближения RHF/6-31+G*, получены потенциалы внутреннего вращения для молекул $XCH_2CH=CH_2$, $XCH=CHCH_3$, (где X= Me, NMe₂, OMe, PMe₂, SMe).

Научная и практическая значимость работы.

Впервые неэмпирическим методом квантовой химии построена модель прототропной миграции кратных связей в присутствии гидроксид-иона. Показано, что такие миграции могут быть реализованы через промежуточный комплекс карбаниона с молекулой воды с участием протона основания.

Впервые в рамках единого приближения RHF/6-31+G* исследовано пространственное и электронное строение рядов соединений $XCH_2CH=CH_2$, $XCH=CHCH_3$ (X= Me, NMe₂, OMe, PMe₂, SMe).

Результаты данной работы могут быть использованы для дальнейшего исследования механизмов прототропной изомеризации и изучения особенностей процессов, протекающих при перемещении кратных связей.

Информация о пространственном строении и изомерии производных пропена может быть использована для изучения поворотной изомерии и термодинамической устойчивости сходных структур.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи. Результаты работы представлялись на конференциях: Научная конференция студентов и аспирантов ИГУ, Иркутск, 1998; XXXVII Международная научная конференция молодых ученых, Новосибирск, 1999;

IV Всероссийская научно-практическая конференция «Безопасность-99» с международным участием, Иркутск, 1999; 2-nd V. A. Fock conference on Quantum and Computational Chemistry, Novgorod the Great, 2000.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР в рамках темы “Квантово-механическое развитие теории физических методов изучения электронной структуры молекул” (номер государственной регистрации 01980008039) при поддержке РФФИ (грант 98-03-33152). Данное исследование было инициировано работами чл.-корр. РАН Б.А. Трофимова, которого автор благодарит за постоянную помощь и поддержку.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и библиографии. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 40 таблиц, 32 рисунка. Список цитируемой литературы включает 138 наименований.

Основное содержание работы

В Главе I представлен обзор литературных данных о пространственном строении молекул, содержащих кратные связи. Рассмотрены особенности строения структурно-нежестких молекул. Обсуждены литературные данные по пространственному строению производных этена, пропена и аллена.

Представлены результаты исследования пространственного строения реагентов, 1-замещенных-2-пропенов ($\text{XCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) и продуктов [1,3]-перегруппировки-*E*- и *Z*-изомеров 1-замещенных-1-пропенов ($\text{XCH}=\text{CHCH}_3$, где $\text{X}=\text{H}$, Me, NMe_2 , OMe , PMe_2 , SMe) в рамках ограниченного метода Хартри-Фока ($\text{RHF}/6\text{-}31\text{+G}^*$).

Согласно полученным результатам, 1-замещенные-2-пропены ($\text{XCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{X}=\text{Me}$, NMe_2 , OMe , PMe_2 , SMe) существуют в двух устойчивых конформациях: *цис*- и *гом*-, с преимущественным преобладанием последней.

Продуктами прототропной перегруппировки являются 1-замещенные 1-пропены $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$, ($\text{X}=\text{Me}$, NMe_2 , OMe , PMe_2 , SMe) *E*- и *Z*-строения.

Потенциальные кривые внутреннего вращения *E*- и *Z*-форм $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$, ($\text{X} = \text{OMe}, \text{SMe}$) показывают, что *Z*-изомеры этих соединений могут существовать лишь в *s-gauche*-формах. *E*-изомеры обоих соединений могут быть представлены двумя ротамерными формами: *s-cis*- и *s-gauche*. Если для *E*-1-метокси-1-пропена более предпочтительной является *s-cis*-конформация, то при переходе к его гомологу более стабильным оказывается *s-gauche*-ротамер (рис. 1).

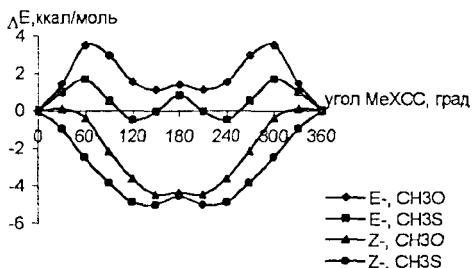
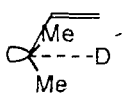
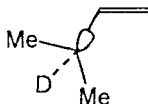


Рис. 1. Потенциальные кривые внутреннего вращения *E*- и *Z*-изомеров 1-метилтио- и 1-метокси-1-пропенов.

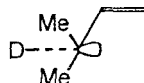
Для $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$, ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{PMe}_2$) могут быть рассмотрены три ротамерные структуры (DX -биссектриса угла $\angle \text{MeXMe}$).



s-cis



s-gauche



s-trans

Как для *E*-, так и для *Z*-изомеров $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$ ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{PMe}_2$), *s-cis*-структуры связаны с максимальным отталкиванием электронов двух σ -связей $\text{X}-\text{C}$ от электронов π -связи. В случае *Z*-изомеров для этих конформаций возникают и наибольшие стерические затруднения. На потенциальных кривых внутреннего вращения *s-cis*-структурам соответствуют максимумы, обуславливающие барьер на пути перехода из одной *s-gauche*-формы в другую. Из рассмотренных структур $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$ ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{PMe}_2$), лишь *E*-изомер $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{CHCH}_3$ представлен *s-gauche*-формой, для *Z*- $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{CHCH}_3$, *E*- и *Z*- $\text{Me}_2\text{PCH}=\text{CHCH}_3$ предпочтительным

является *s-trans*-положение двух метильных групп относительно двойной связи (рис. 2).

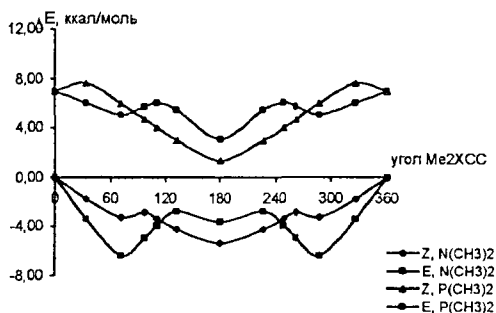
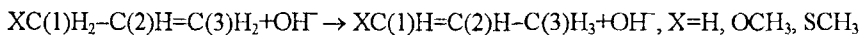


Рис.2 Потенциальные кривые внутреннего вращения *E*- и *Z*-изомеров 1-диметиламино- и 1-диметилфосфино-1-пропена.

В Главе 2 обсуждаются основные классификации типов молекулярных перегруппировок. Рассмотрены механизмы прототропной и сигматропной миграций водорода, их общие черты, а также отличия. Отмечено, что для [1,3]-водородного сдвига следует ожидать высоких барьеров перегруппировок, так как супраповерхностная миграция запрещена по симметрии, антагаповерхностный перенос затруднен вследствие сильного напряжения в цикле, возникающего в переходном состоянии. Однако [1,3]-протонный перенос легко реализуем в основных средах и особенно в средах с повышенной активностью ионов основания.

В рамках метода MP2/6-31+G* при полной оптимизации геометрических параметров исследованы пути реакции изомеризации



Полученный профиль реакции переноса протона для молекулы пропена ($\text{X}=\text{H}$) позволяет описать процесс миграции двойной связи следующими стадиями (рис. 3). При атаке водородного атома метильной группы молекулы пропена гидроксид-ионом на начальной стадии реакции образуется комплекс OH^- с $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. Расчеты предсказывают образование предреакционного комплекса

1, в котором атом кислорода гидроксид-иона координирован тремя атомами водорода. Дальнейшее превращение этого комплекса связано с разрывом одной из связей С-Н метильной группы и одновременным образованием связи Н-О через переходное состояние 2, энергия которого ниже энергии продуктов и реагентов.

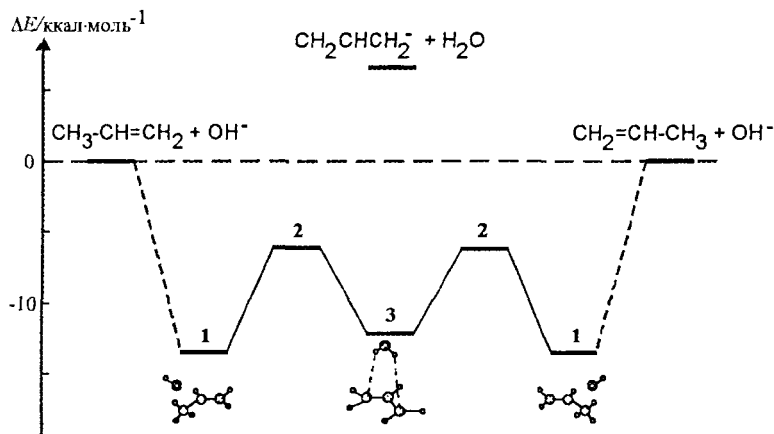


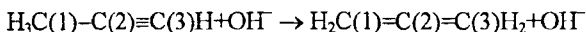
Рис. 3. Относительные энергии структур, характеризующие профиль реакции изомеризации молекулы пропена (MP2/6-31+G*).

Следуя далее по координате реакции, система приходит к термодинамически стабильному симметричному комплексу 3, строение и зарядовое распределение которого позволяют охарактеризовать его как комплекс аниона $[\text{CH}_2\text{CHCH}_2]^-$ с молекулой воды.

Отрыв молекулы воды от этого комплекса, предполагаемый традиционным двустадийным механизмом, связан с повышением энергии системы на 18.85 ккал/моль. В то же время миграция положения кратной связи может быть осуществлена и без отрыва молекулы воды, путем перегруппировки симметричного комплекса 3 через переходное состояние 2 с последующим присоединением протона по другому концу молекулы. Преобразование комплекса 3 в комплекс 1 связано с преодолением энергетического барьера в 7.59 ккал/моль.

Дальнейший отрыв OH^- от комплекса **1** требует затрат 13.3 ккал/моль. Эти барьеры ниже, чем энергия, необходимая для диссоциации на изолированные H_2O и аллильный анион (рис. 3).

По аналогии с [1,3]-водородным сдвигом в пропене, рассмотрен процесс миграции кратной связи под действием основания OH^- в молекуле пропина через алленовую структуру.



Как и в случае молекулы пропена, данное превращение может быть осуществлено через стадии образования предреакционного комплекса молекулы пропина с гидроксид-ионом, его преобразование в комплекс алленид-иона с молекулой воды и далее – в комплекс гидроксид-иона с молекулой аллена (рис. 4).

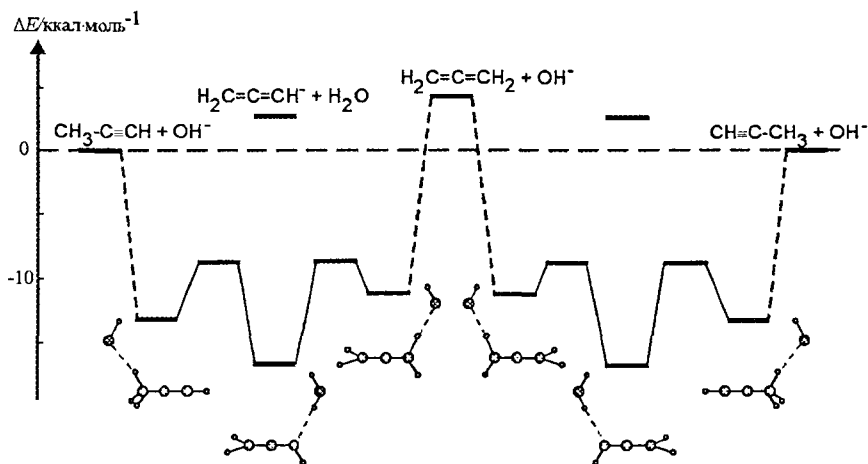


Рис. 4. Относительные энергии структур, характеризующие профиль реакции изомеризации пропина, полученные по данным MP2/6-31+G*.

В то же время образование изолированных $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и OH^- требует несколько больших энергетических затрат, чем распад на аннион $[\text{CH}_2\text{CCH}]^-$ и молекулу H_2O . Расчет предсказывает достаточно малые (~ 1.61 ккал/моль) энергетические различия для этих каналов превращения. Такое небольшое различие в энергетических затратах не позволяет сделать однозначного вывода о предпочтительности того или иного механизма миграции тройной связи в незамещенной молекуле пропина для газовой перегруппировки.

Возможность реализации рассмотренного канала превращения для производных пропена была исследована на примере молекулы метоксипропена. Поскольку продуктами изомеризации гестероаллильных систем являются изомеры *E*- и *Z*-строения, были изучены два пути миграции:

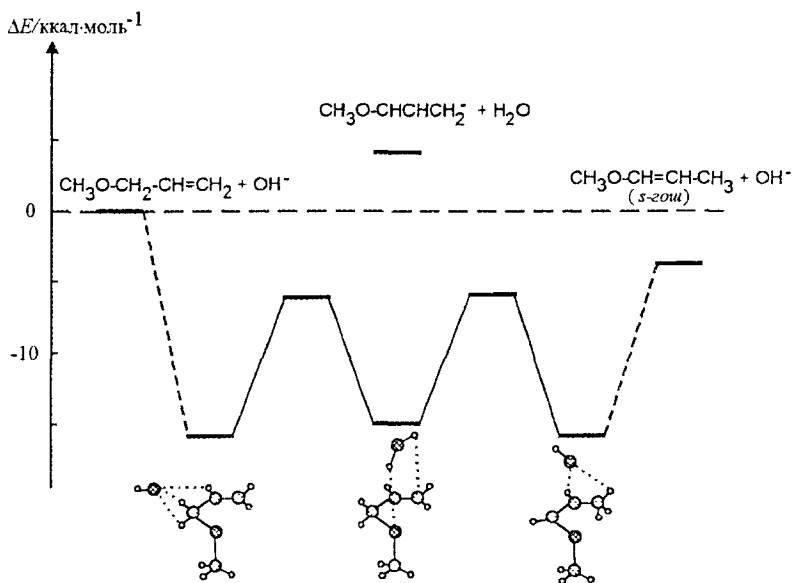
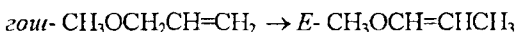
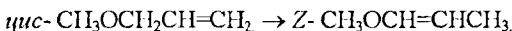


Рис. 5. Относительные энергии структур, характеризующих профиль реакции изомеризации *цис*-1-метокси-2-пропена в *Z*-1-метокси-1-пропен (MP2/6-31+G*).

Как и в случае незамещенной молекулы пропена, для метоксипропена возможно образование устойчивых комплексов его *E*- и *Z*-анионов с молекулой воды. На ППЭ реакций найдены стационарные точки, соответствующие комплексам исследуемых молекул с гидроксид-ионом, строение которых сходно со строением предреакционного комплекса 1, а также седловые точки, соответствующие переходным состояниям, которые также сходны с переходным состоянием 2 для незамещенной молекулы пропена.

Полученные профили реакций образования *E*- и *Z*-изомеров 1-метокси-1-пропена (рис. 5) показывают, что предполагаемый механизм реакции прототропной миграции двойной связи с участием протона основания, проходящей через образование промежуточного комплекса карбаниона исходной молекулы с молекулой воды, может быть реализован и для производных пропена и является энергетически более предпочтительным, чем традиционный двустадийный механизм миграции.

Известно, что для органических сульфидов характерна существенно более высокая кислотность протонов, связанных с α -углеродным атомом при заместителе, по сравнению с простыми эфирами. Поэтому представляет интерес исследование возможности реализации исследуемого нами механизма [1,3]-водородного сдвига под действием основания в молекуле метилтиопропена.

Полученный профиль реакции образования *Z*-изомера 1-метилтио-1-пропена показывает, что он качественно сходен с профилем реакции изомеризации его метоксипроизводного и незамещенного пропена (рис. 6). Повышенная устойчивость анионов метилтиопроизводных по сравнению с анионами метоксипроизводных пропена приводит к тому, что относительные энергии всех стационарных точек на пути образования молекулы 1-метилтио-1-пропена лежат ниже, чем энергии соответствующих точек профиля реакции прототропной изомеризации соответствующего метоксипроизводного.

По-прежнему энергетические затраты, необходимые для отрыва молекулы воды, превышают затраты необходимые для реализации канала превращения с участием протона гидроксид-иона (рис. 6).

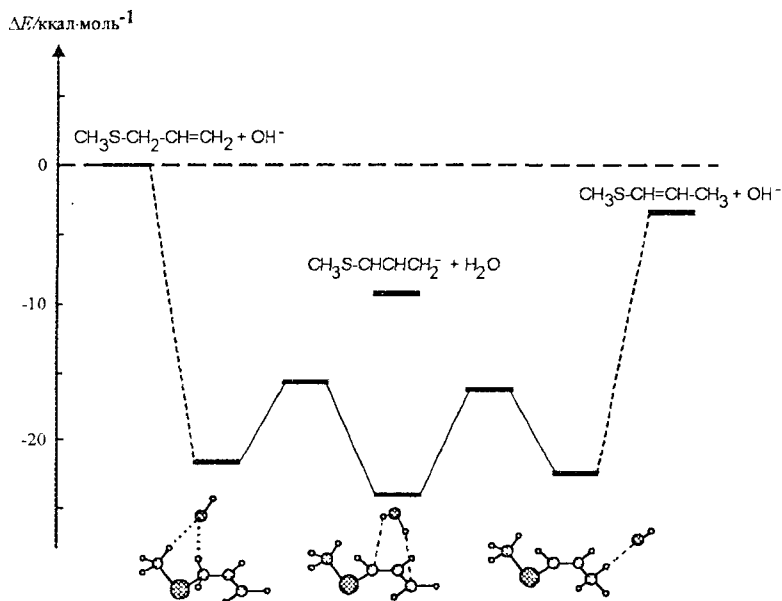


Рис. 6. Относительные энергии структур, характеризующих профиль реакции изомеризации молекулы 1-метилтио-2-пропена в *Z*-изомер 1-метилтио-1-пропена (по данным MP2/6-31+G**/RHF/6-31+G*).

Для оценки теплового эффекта реакции $\text{XCH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{XCHCHCH}_3$ и относительной термодинамической устойчивости образующихся продуктов в приближении MP2/6-31+G**/RHF/6-31+G* исследован ряд производных пропена (где $\text{X}=\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, (\text{CH}_3)_2\text{N}, (\text{CH}_3)_2\text{N}, \text{Cl}_3\text{S}$).

Для всего ряда 1-замещенных-2-пропенов более термодинамически стабильными являются *gou*-формы этих молекул. Учитывая, что перегруппировка *цис*-конформеров 1-замещенных-2-пропенов приводит к *Z*-изомерам, а при изомеризации *gou*-форм образуются *E*-продукты, можно предположить, что наиболее вероятными продуктами реакции прототропной миграции будут *E*-изомеры.

Для всего ряда соединений миграция двойной связи из терминального положения в сторону заместителя сопровождается понижением полной энергии системы. *E*-Изомеры 1-замещенных-1-пропенов оказываются стабильнее *Z*-форм. Полученные результаты расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (табл. 1).

Таблица 1.

Изменения энергии (ккал/моль) при переходах от *gou*-XCH₂CH=CH₂ к *E*-XCH=CHCH₃ (ΔE_E) и *Z*-XCH=CHCH₃ (ΔE_Z) (MP2/6-31+G**/RHF/6-31+G*)

| X | ΔE_E | ΔE_Z | $\Delta E_{\text{эксн}}$ |
|------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| H | 0 | 0 | |
| Me | -2.43 | -0.90 | -2.80±0.20 ^a |
| NMe ₂ | -5.69 | -2.09 | |
| OMe | -5.87 | -4.79 | -4.83±0.05 ^b |
| PMe ₂ | -2.76 | -1.34 | |
| SMc | -4.03 | -3.79 | -3.32±0.12 ^c |

^a Golden D. M., Egger K. W., Benson S. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 5416.

^b Dahlke D. J., Kass S. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5566.

^c Kimmelya R. *Acta. Chem. Scand.*, 1988, **42**, 550.

Анализ пространственного и электронного строения продуктов реакции показывает, что энергетический выигрыш при образовании *E*-изомеров XCH=CHCH₃ (X=OMe, NMe₂), обусловлен наличием сопряжения неподеленной электронной пары (НЭП) гетероатома, с π -системой двойной связи. Возникновение дополнительного связывания C(1)-O при вступлении метоксигруппы в сопряжение с π -системой двойной связи отражает, в частности, МО с энергией -0.4976 а.е. (рис. 7).

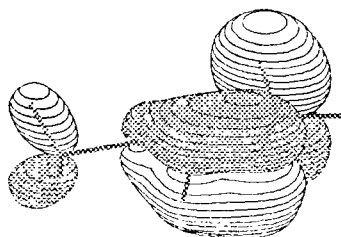


Рис. 6. Вид МО ($\epsilon = -0.4976$ а.е.) молекулы *Z*-1-метокси-1-пропена

В данную МО вносят вклады: *p*-АО атома кислорода (36%), АО метильной группы заместителя (50%) и ближайших углеродных атомов C(1) и C(2) (14%).

В *E*-изомере $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{CHCH}_3$ двугранный угол между направлением НЭП (считая, что это направление совпадает с биссектрисой угла MeNMe) и π -системой составляет 16.5° , поэтому можно предположить, что и в этом случае положение двойной связи вблизи заместителя будет стабилизировано взаимодействием НЭП атома азота с π -системой. Действительно, обнаружены соответствующие МО *E*-изомера $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{CHCH}_3$ имеющие значительные вклады НЭП атома азота и орбиталей π -связи.

В *E*-изомере $\text{Me}_2\text{PCH}=\text{CHCH}_3$ НЭП атома фосфора располагается в плоскости трехуглеродного фрагмента и не принимает участия в π -сопряжении. Молекулярная орбиталь, описывающая дополнительное связывание C(1)–P, в основном содержит АО метильных групп заместителя (66%), также вклады АО атома фосфора (25%) и небольшой (5%) вклад *p*-АО атома C(1).

Сходная ситуация реализуется и для *E*-изомера $\text{MeSCH}=\text{CHCH}_3$, двугранный угол C(2)C(1)SC(4) составляет 127° и направление НЭП атома серы оказывается явно невыгодным для участия в сопряжении. Состав МО показывает, что достаточно высокую энергию стабилизации положения двойной связи вблизи атома серы обеспечивает взаимодействие углеводородной π -системы с АО атома серы и σ -связью S–Me, в которую НЭП вносит лишь малый вклад из-за ее невыгодного расположения относительно π -системы.

Стерические препятствия делают *Z*-форму рассмотренных соединений $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$ ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{PMe}_2, \text{SMe}$) менее устойчивой, чем соответствующие *E*-структуры (табл. 1). Для всех *Z*-изомеров характерно стрессие, с выведенной из сопряжения НЭП гетероатома.

Таким образом, миграция двойной связи в середину цепи осуществляется за счет сопряжения НЭП гетероатома с системой двойной связи для структур $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$ (где $\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}$) и за счет σ - π взаимодействия в структурах $\text{XCH}=\text{CHCH}_3$ (где $\text{X} = \text{Me}, \text{PMe}_2, \text{SMe}$). Для всего ряда рассмотренных структур наиболее стабильными являются *E*-изомеры. Можно предполагать, что предпочтительными продуктами прототропной перегруппировки будут изомеры *E*-строения.

Известно, что в ряде случаев при изомеризации алкенов и их метоксипроизводных образуются *Z*-изомеры. До настоящего времени не существует единого объяснения этого факта. Можно предположить, что на предпочтительность образования изомеров *E*- или *Z*-строения влияет относительная устойчивость промежуточных карбанионов.

Повышенная стабильность *Z*-изомера аниона $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2]^-$ (табл. 2) становится понятной из анализа его ВЗМО (рис. 8). Наряду с *p*-АО С(1) и С(3) в нее вносят вклад орбитали σ -связей С-Н метильной группы, что обеспечивает дополнительное связывающее взаимодействие с С(3). В анионе *E*-строения такое связывание отсутствует из-за удаленности С(3) от заместителя.

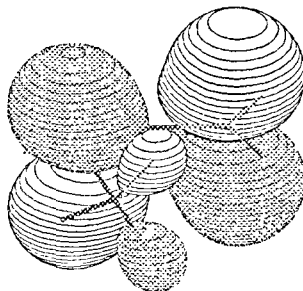


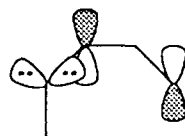
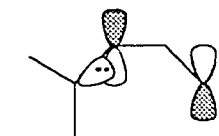
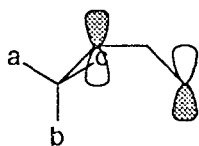
Рис. 8. ВЗМО аниона $Z\text{-}[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2]^-$

Таблица 2.

Изменение энергий (ΔE , ккал/моль) при отрыве протона с образованием анионов $[XCHCHCH_2]^-$ *E*- (ΔE_{b-E}) и *Z*- (ΔE_{a-z}) строения и молекулы воды; разности энергий изомеров анионов (ΔE_{Z-E}) (MP2/6-31+G**/RHF/6-31+G*)

| X | ΔE_{b-E} | ΔE_{a-z} | ΔE_{Z-E} |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| H | 6.92 | 6.92 | 0.0 |
| Me | 11.55 | 5.57 | 5.23 |
| NMe ₂ | 8.46 | 2.39 | 4.66 |
| OMe | 7.53 | 4.38 | 2.90 |
| PMe ₂ | -8.59 | -8.67 | -0.84 |
| SMe | -9.10 | -9.58 | 0.17 |

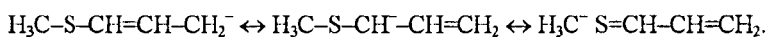
Z-Анионы $[MeOCHCHCH_2]^-$ и $[Me_2NCHCHCH_2]^-$ оказываются значительно стабильнее их *E*-форм (табл. 2). В анионах *Z*-строения σ -связи гетероатома с метильной группой коллинеарны p -АО атома C(3), при этом двугранный угол C(2)C(1)XMe составляет 89°. Такое пространственное положение заместителя создает возможность дополнительного дальнего стабилизирующего взаимодействия σ -связи XMe с p_π -АО атома C(3), которое делает *Z*-форму этих анионов более устойчивой.

 $Z-[Me_2NCHCHCH_2]^-$ $Z-[MeOCHCHCH_2]^-$

Стабилизация анионов *Z*-строения делает более вероятным кинетическое образование термодинамически менее стабильных *Z*-форм производных пропена $XCH=CHCH_3$ при $X = Me, Me_2N, MeO$ на начальных стадиях реакции.

Для соединений, содержащих атомы третьего периода, характерна повышенная кислотность протонов, находящихся в α -положении к гетероатому, повышенная устойчивость карбанионов, а также значительно более высокие скорости изомеризации. Образование $[\text{MeSCHCHCH}_2]^-$ из $\text{MeSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ сопровождается значительным (на 0.082 Å) сокращением связи C(1)–S и некоторым увеличением длины связи S–Me.

Напротив, при образовании анионов $[\text{MeOCHCHCH}_2]^-$ наблюдаются некоторое увеличение длины связи C(1)–O и сокращение расстояния O–Me. При отрыве протона избыточный отрицательный заряд по-разному распределяется в анионах $[\text{MeOCHCHCH}_2]^-$ и $[\text{MeSCHCHCH}_2]^-$. Метоксигруппа оказывается «насыщенной» электронной плотностью и практически не принимает отрицательного заряда, в то время как отрицательный заряд группы SCH_3 значительно увеличивается, причем большую электронную плотность принимает метильная группа при заместителе, чем сам гетероатом. Такое зарядовое распределение в совокупности с уменьшением длины связи S–C(1) и удлинением связи S–Me хорошо согласуется с описанием стабилизации карбанионов посредством модели «отрицательной» гиперконъюгации:



В Главе 4 обсуждена методика расчета и принципы выбора базисного набора. В качестве критерия оценки при подборе базисного набора была выбрана величина сродства гидроксид-иона к протону. Показано, что для корректного описания процесса прототропной миграции, протекающего в присутствии отрицательно заряженных частиц, необходим учет энергии электронной корреляции на уровне теории возмущений второго порядка (MP2) и обязательное включение в базисный набор диффузных функций на атомах второго и третьего периодов.

В Заключении обобщаются результаты проведенных исследований и обсуждается возможное влияние эффектов растворителя на механизм миграции кратной связи в присутствии гидроксид-иона. Сопоставление с полученными в последнее время данными показывает, что результаты, полученные для газофазного механизма миграции двойной связи с участием гидроксид-иона в молекуле пропена и его гетерозамещенных производных, являются хорошей моделью реальных процессов изомеризации положения кратных связей.

Выводы

1. Впервые выполнено неэмпирическое исследование процессов изомеризации положения кратных связей в для молекул пропена и пропина с участием гидроксид-иона ($MP2/6-31+G^*$). Показана возможность осуществления прототропной миграции кратной связи, катализируемой гидроксид-ионом, через образование промежуточных комплексов карбанионов с молекулой воды.
2. Показано, что миграция двойной связи с участием протона гидроксид-иона возможна для производных пропена, содержащих гетероатомы второго и третьего периодов. Данный канал превращения энергетически более предпочтителен, чем традиционно рассматриваемый двустадийный механизм с уходом протона в среду.
3. Впервые в рамках единого приближения $RHF/6-31+G^*$ исследовано пространственное и электронное строение рядов соединений $XCH_2CH=CH_2$, $XCH=CHCH_3$, $X=Me, NMe_2, OMe, PMe_2, SMe$. Показано, что в гетероаллильных системах $XCH_2CH=CH_2$ заместитель преимущественно занимает *gou*-положение относительно двойной связи.

Гетеропропенильные системы $XCH=CHCH_3$ имеют три устойчивые конформации: *s-цис*-, *s-транс*-, и *s-gou*-. Для *E*-изомеров более устойчивой является форма: *s-цис*- (OMe), *s-gou*- (NMe_2, SMe), *s-транс*- (PMe_2). *Z*-изомеры существуют преимущественно в *s-gou*- (OMe, SMe) и *s-транс*- (NMe_2, PMe_2) конформациях.

4. Показано, что миграция двойной связи в молекулярных системах $\text{XCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{XCH}=\text{CHCH}_3$, ($\text{X} = \text{Me}, \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{PMe}_2, \text{SMe}$) осуществляется в середину цепи вследствие стабилизации за счет n - π сопряжения (NMe_2, OMe) или σ - π сопряжения ($\text{Me}, \text{PMe}_2, \text{SMe}$).

5. Впервые исследовано пространственное и электронное строение анионов $[\text{XCHCHCH}_2]^-$. Для соединений, содержащих атомы второго периода, взаимодействия σ -связей заместителя с p -атомными орбиталями терминального углеродного атома приводят к дополнительной стабилизации анионов Z -строения, что обуславливает кинетическую предпочтительность образования термодинамически менее устойчивых Z -изомеров продуктов. Для гетероаллильных структур, содержащих атомы третьего периода, более вероятным является преобладание изомеров E -строения как на начальных стадиях реакции, так и в равновесных смесях.

6. Исследованы различия в кислотности соединений, содержащих атомы второго и третьего периодов. На примере молекул метокси- и метилпропена показано, что механизмы образования анионов различны. Дополнительная стабилизация анионов, содержащих атомы третьего периода, осуществляется за счет переноса электронной плотности на метильный заместитель при гетероатоме.

7. Показано, что миграция тройной связи в молекуле пропина может быть осуществлена в результате двух последовательных [1,3]-водородных сдвигов с участием протона гидроксид-иона. Повышение энергии при образовании алленовой структуры не позволяет сделать однозначного вывода о преимущественности того или другого канала превращения для газофазной реакции.

Публикации по теме диссертации**Статья:**

1. Витковская Н. М., Кобычев В. Б., Ларионова Е. Ю., Трофимов Б. А. Миграция кратной связи с участием протофильной частицы. II. Различие механизмов миграции кратных связей в молекулах пропепа и пропина с участием гидроксид-иона. // Изв. АН, Сер. Хим.–1999.–№ 1.–С. 35-41.
2. Витковская Н. М., Кобычев В. Б., Ларионова Е. Ю., Трофимов Б. А. Миграция кратной связи с участием протофильной частицы. III. Миграция двойной связи в молекуле 1-метокси-2-пропена с участием гидроксид-иона // Изв. АН, Сер. Хим.–1999.–№ 4.–С. 658-663.
3. Витковская Н. М., Кобычев В. Б., Ларионова Е. Ю., Клыба Н. С., Трофимов Б. А. Миграция кратной связи с участием протофильной частицы. Сообщение 4. Сравнительное исследование миграции двойной связи в 1-метокси-2-пропене и 1-метилтио-2-пропене // Изв. АН, Сер. Хим.–2000.–№ 3.–С. 407-412.
4. Витковская Н. М., Кобычев В. Б., Ларионова Е. Ю., Трофимов Б. А. Миграция кратной связи с участием протофильной частицы. Сообщение 5. Миграция двойной связи в гетероаллильных системах // Изв. АН, Сер. Хим.–2000.–№ 3.–С. 412-419.

Тезисы докладов:

1. Е. Ю. Ларионова. Неэмпирическое квантовохимическое моделирование реакций миграции кратных связей, катализируемых протонсодержащими основаниями // Сборник тезисов докладов студентов и аспирантов ИГУ, Иркутск.–1998.–С. 115.
2. Н. С. Клыба, Е. Ю. Ларионова. Неэмпирическое квантовохимическое моделирование реакции миграции двойной связи в 1-метокси-2-пропене и 1-метилтио-2-пропене, катализируемых гидроксид-ионом // Материалы XXXVII международной научной конференции молодых ученых, Новосибирск, 1999.–С. 146.

3. Н. С. Клыба, Е. Ю. Ларионова. Компьютерное моделирование реакций миграции двойной связи в тиозамещенных пропенах // Тез. докл. IV Всероссийской научно-практической конференции «Безопасность-99», Иркутск, 1999.–С. 113.
4. Е. Ю. Ларионова. Компьютерное моделирование реакций миграции двойной связи в замещенных пропенах // Тез. докл. IV Всероссийской научно-практической конференции, Иркутск «Безопасность-99», 1999.–С. 118.
5. Kobychев V. B., Vitkovskaya N. M., Larionova E. Yu., Klyba N. S., Trofimov B. A. An ab initio study of multiple bond migration with a participation of hydroxideion // 2-nd V. A. Fock conference on Quantum and Computational Chemistry, Novgorod the Great, 2000.–P. 9.
6. Kobychев V. B., Vitkovskaya N. M., Larionova E. Yu., Trofimov B. A. An ab initio study of the acidity of 1-methylthio-2-propene as compared to 1-methoxy-2-propene // 2-nd V. A. Fock conference on Quantum and Computational Chemistry, Novgorod the Great, 2000.–P. 10.

Электронные публикации:

1. Kobychев V.B., Vitkovskaya N.M., Larionova E. Yu., Klyba N. S., Trofimov B.A. An ab initio study of multiple bond migration with a participation of hydroxideion <<http://qcc.ioc.ac.ru/fock/proceedings/2/123>>.
2. Kobychев V. B., Vitkovskaya N. M., Larionova E. Yu., Trofimov B. A. An ab initio study of the acidity of 1-methylthio-2-propene as compared to 1-methoxy-2-propene <<http://qcc.ioc.ac.ru/fock/proceedings/2/124>>.

Е. Ларионова