

УДК 539.194+547.314+541.124

**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИНИД-ИОНА В СИСТЕМЕ  $C_2H_2/MOH/DMCO$  ( $M = Li, Na, K$ )**© 2009 **Е.Ю. Ларионова<sup>1\*</sup>, Н.М. Витковская<sup>1</sup>, В.Б. Кобычев<sup>1</sup>, Н.В. Кэмпф<sup>1</sup>, А.Д. Скитневская<sup>1</sup>, Б.А. Трофимов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Иркутский государственный университет*<sup>2</sup>*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН**Статья поступила 1 июня 2008 г.*

Для газовой фазы (MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31+G\*), а также с учетом влияния растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) в рамках континуальной модели исследован механизм реакции образования этинидов щелочных металлов  $C_2H_2 + MOH \rightarrow C_2HM + H_2O$  ( $M = Li, Na, K$ ). В растворе ДМСО из всех рассмотренных комплексов ацетилена с гидроксидами щелочных металлов  $C_2H_2 \cdot MOH$  ( $M = Li, Na, K$ ) термодинамически стабильным является только комплекс с КОН. Образование данной структуры приводит к активации молекулы ацетилена по отношению к атаке электрофилом. Из всего ряда рассмотренных металлов образование этинида щелочного металла в растворе термодинамически выгодно также только в системе с гидроксидом калия. Дальнейшие взаимодействия этинид-иона могут осуществляться в системах  $HCCK \cdot HOH$ .

**Ключевые слова:** этинид-ион, этинирование, механизм реакции, квантово-химические расчеты, суперосновные среды.

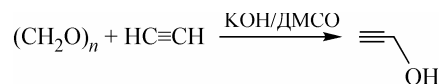
**ВВЕДЕНИЕ**

Систематическое использование сверхосновных катализаторов и реагентов позволило как открыть принципиально новые пути синтеза на основе ацетилена, например, синтезировать пирролы, так и усовершенствовать главнейшие реакции ацетилена, катализируемые основаниями: винилирование, этинирование, прототропный сдвиг тройной связи [ 1, 2 ]. Основными ограничительными параметрами проведения классических реакций являются давление паров ацетилена, сравнительно высокая температура, а иногда использование взрывоопасных катализаторов. Эти проблемы препятствовали широкой технологизации процессов и из-за высокой температуры синтеза накладывали серьезные ограничения на структуру образующихся соединений. Использование каталитических сред с повышенной основностью в корне меняет ситуацию, поскольку в таких условиях большинство процессов с участием ацетилена протекает при атмосферном давлении и температуре не выше 100 °С [ 1, 2 ]. К супероснованиям относят среды, обладающие повышенной активностью анионов, состоящие из сильного основания и растворителя или реагента, способного специфически связывать катион [ 3 ].

Реакция этинирования, открытая Фаворским, классический вариант которой заключается в конденсации кетонов и альдегидов с ацетиленом в присутствии щелочей, главным образом гидроксида калия, активно используется в органическом синтезе [ 4 ]. Среди продуктов данной реакции важное место занимают пропаргиловый спирт и 1,4-бутиндиол. До недавнего времени классический синтез пропаргилового спирта осуществлялся в присутствии взрывоопасного катализатора — этинида меди, при повышенном давлении и температуре [ 1 ]. Недавно разрабо-

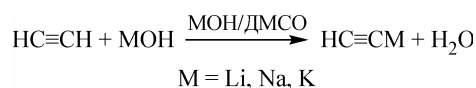
\* E-mail: lari555@mail.ru

тана новая технология процесса. Оказалось, что суперосновная система КОН/ДМСО, активно катализируя данную реакцию, позволяет вести синтез при атмосферном давлении и комнатной температуре. При этом при необходимости можно получать только пропаргиловый спирт с выходом до 95 % [ 2, 3 ].



Этиниление альдегидов и кетонов рассматривается как процесс присоединения этинид-ионов к тройной связи. Тогда одним из условий протекания данной реакции является образование активного аниона  $[\text{C}_2\text{H}]^-$ . Предшественниками образования этинид-ионов могут являться комплексы ацетилена с гидроксидами щелочных металлов  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{MOH}$ . Предполагается, что такие структуры являются ключевыми в присутствии супероснований, поскольку при этом повышается реакционная активность ацетилена [ 1—3 ]. Комплексы такого состава были выделены экспериментально и охарактеризованы Тедески [ 5 ]. Теоретические квантово-механические исследования, проведенные ранее, показали, что ацетилен способен образовывать комплексы с катионами гидроксидов щелочных металлов, имеющие T-образную структуру [ 6 ].

В данной работе исследовано строение комплексов ацетилена с гидроксидами щелочных металлов  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{MOH}$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ . Для газовой фазы и растворителя (ДМСО) рассмотрен механизм образования этинидов щелочных металлов  $\text{C}_2\text{HM}$  в среде  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{DMCO}/\text{MOH}$  (где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), а также влияние природы щелочного металла на протекание процесса.



#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Предварительное исследование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для газовой фазы проводили в рамках ограниченного метода Хартри—Фока с использованием базисного набора 6-31+G\* и последующим уточнением энергии в приближении MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31+G\* средствами программ GAMESS [ 7 ] и Gaussian-98 [ 8 ]. 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 [ 9 ]. Представляемые результаты с учетом эффектов сольватации получены с использованием комбинированной расчетной процедуры [ 10, 11 ]. Для полученных в газовой фазе стационарных точек в приближении RHF/6-31+G\* определяли радиус сферической полости для последующих расчетов в рамках модели самосогласованного реакционного поля (SCRF) Кирквуда—Онзагера [ 12, 13 ]. Дальнейшее уточнение геометрии в растворе ДМСО проводили в рамках метода функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [ 14, 15 ] и базиса 6-31+G\*. Влияние растворителя на этой стадии расчета учитывали в рамках модели SCRF. В этом же приближении B3LYP/6-31+G\*, SCRF рассчитывали колебательные поправки. Далее энергию стационарных точек 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 [ 16 ]. Для описания полости использовали рекомендованные [ 17 ] значения радиусов сфер для атомов C, O, H и полученные на основании топологической модели объединенного атома (UATM) [ 18 ] радиусы 1,00 (Li), 1,25 (Na) и 1,60 (K) для атомов щелочных металлов с общим масштабирующим множителем 1,35 для ДМСО [ 19 ].

**СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЫ АЦЕТИЛЕНА С ГИДРОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·МОН (M = Li, Na, K)**

По данным расчетов RHF/6-31+G\* для газовой фазы образование комплексов гидроксидов щелочных металлов с молекулой ацетилена  $\mathbf{1}$  H<sup>(1)</sup>C<sup>(2)</sup>C<sup>(3)</sup>H<sup>(4)</sup>·МОН является термодинамически выгодным. Энергии образования  $\mathbf{1}$  близки и сравнимы по величине для всего ряда щелочных металлов (7,9—8,6 ккал/моль) (табл. 1). Уточнение энергии в приближении MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31+G\* увеличивает энергию образования  $\mathbf{1}$  для всего ряда щелочных металлов на величину до 1,5 ккал/моль.

Для газовой фазы комплексы T-образного строения  $\mathbf{1.1}$ , полученные ранее [6], были обнаружены только для структуры с LiOH (рис. 1). При образовании такого комплекса наблюдаются лишь малые изменения геометрических параметров как в молекуле ацетилена, так и в молекуле гидроксида лития. Для систем, содержащих гидроксиды натрия и калия, T-образные структуры не являются минимумами на поверхности потенциальной энергии.

В случаях NaOH и KOH единственному минимуму на ППЭ соответствуют комплексы вида  $\mathbf{1.2}$ , в которых атом щелочного металла координирован по углеродному атому молекулы ацетилена, а атом кислорода гидроксильной группы МОН — по терминальному атому водорода C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (см. рис. 1). Для LiOH комплекс вида  $\mathbf{1.2}$  сравним по энергии с  $\mathbf{1.1}$ . Как и следовало ожидать, расстояние между катионом и углеродным атомом ацетилена увеличивается в ряду Li < Na < K (табл. 2). В то же время расстояние R(H<sup>(4)</sup>—O) между атомом кислорода гидроксида щелочного металла и атомом водорода ацетилена максимально для системы с атомом лития и минимально для структуры с атомом калия.

При образовании комплексов  $\mathbf{1.2}$  молекула щелочи утрачивает линейное строение, характерное для газовой фазы, причем наибольшие изменения валентного угла ∠МОН наблюдаются для систем с NaOH и KOH (см. табл. 2). Для последних систем характерно и наибольшее увеличение длины связи в M—O (M = Na, K) на 0,057 Å, тогда как длина связи Li—O в LiOH увеличена на 0,027 Å.

В молекуле ацетилена уже на стадии образования  $\mathbf{1.2}$  наблюдается увеличение длины связи C<sup>(3)</sup>—H<sup>(4)</sup>, отвечающей за координацию ацетилена с гидроксильной группой молекулы щелочи.

Т а б л и ц а 1

*Относительная энергия (ΔE, ккал/моль) профиля реакции образования этинидов щелочных металлов в газовой фазе с учетом влияния растворителя (ДМСО) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + МОН → C<sub>2</sub>HM + H<sub>2</sub>O (M = Li, Na, K)*

Приближение	ΔE			Приближение	ΔE		
	Li	Na	K		Li	Na	K
RHF/6-31+G*+ZPE				(MP2/6-311++G**//RHF/6-31+G*)+ZPE			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + МОН	0,0	0,0	0,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + МОН	0,0	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...МОН	-7,9	-8,6	-8,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...МОН	-8,9	-10,6	-10,1
TS	6,2	-2,2	-3,4	TS	-3,1	-11,0	-11,0
C <sub>2</sub> HM...H <sub>2</sub> O	-7,2	-9,7	-9,3	C <sub>2</sub> HM...H <sub>2</sub> O	-5,9	-11,3	-10,7
C <sub>2</sub> HM + H <sub>2</sub> O	11,4	3,8	4,7	C <sub>2</sub> HM + H <sub>2</sub> O	12,6	4,2	6,4
(MP2/6-311++G**//RHF/6-31+G*)				Комбинированная модель учета ДМСО			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + МОН	0,0	0,0	0,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + МОН	0,0	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...МОН	-9,7	-11,5	-11,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...МОН	6,8	3,0	-3,7
TS	-1,4	-9,4	-9,2	TS	-	4,3	-3,8
C <sub>2</sub> HM...H <sub>2</sub> O	-7,2	-12,8	-12,1	C <sub>2</sub> HM...H <sub>2</sub> O	4,3	2,9	-5,0
C <sub>2</sub> HM + H <sub>2</sub> O	13,0	4,6	7,2	C <sub>2</sub> HM + H <sub>2</sub> O	7,1	4,7	0,2

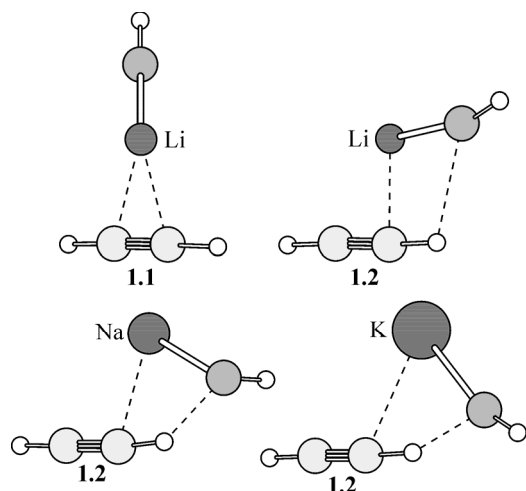


Рис. 1. Геометрия комплексов **1** молекулы ацетилена с гидроксидами щелочных металлов  $\text{HCCH}\cdot\text{MOH}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ )

Это увеличение незначительно ( $0,005 \text{ \AA}$ ) для комплекса с  $\text{LiOH}$ , составляет  $0,020 \text{ \AA}$  для комплекса с  $\text{NaOH}$  и максимально ( $0,027 \text{ \AA}$ ) для комплекса с  $\text{KOH}$  (см. табл. 2). Кроме того, отмечается некоторое нарушение линейного строения молекулы ацетилена в **1.2**: валентный угол  $\angle\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)}$  отличается от  $180^\circ$  и составляет в среднем  $176^\circ$  для всех исследуемых систем.

При образовании **1.2** наблюдается и изменение зарядов, рассчитанных по схеме Левдина в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Молекула ацетилена в целом при координации с  $\text{LiOH}$  приобретает положительный заряд  $+0,24$  ат. ед., в комплексе с  $\text{NaOH}$  он составляет  $+0,11$  ат. ед. Это может способствовать атаке внешним нуклеофилом и дезактивировать молекулу ацетилена по отношению к электрофильной атаке. В случае координации  $\text{KOH}$  молекула ацетилена приобретает незначительный ( $-0,01$  ат. ед.) отрицательный заряд. Молекула ацетилена в комплексах **1.2** оказывается поляризованной. В системе с катионом лития на молекуле ацетилена происходит уменьшение отрицательных зарядов на углеродных атомах: заряд на атоме  $\text{C}^{(2)}$  уменьшается на  $0,042$ , а на атоме  $\text{C}^{(3)}$  на  $0,124$  ат. ед. В то же время для системы с катионом калия наблюдается противоположная зависимость — заряды на атомах  $\text{C}^{(2)}$  и  $\text{C}^{(3)}$  увеличиваются на  $0,072$  и на  $0,023$  ат. ед. соответственно. Таким образом, образование комплексов ацетилена с гидроксидом калия **1.2** приводит к активации молекулы ацетилена по отношению к атаке электрофилом.

Комплексы **1.2** можно рассматривать как предреакционные системы на пути образования ацетиленида щелочного металла и молекулы воды. В **1.2** при переходе от лития к калию наряду с уменьшением длины связи  $R(\text{H}^{(4)}-\text{O})$  наблюдается и уменьшение значений валентного угла  $\angle\text{H}^{(4)}\text{OH}$  (см. табл. 2). Эти различия в строении **1** свидетельствуют о том, что реорганизация комплекса с образованием молекулы воды и этинид-иона в случае с  $\text{KOH}$  связана с минимальными изменениями геометрических параметров реагирующей системы.

Оптимизация геометрии методом  $\text{B3LYP/6-31+G}^*$  с учетом влияния растворителя в рамках модели  $\text{SCRF}$  показывает, что для всего ряда рассмотренных металлов на поверхности потенциальной энергии существуют минимумы, соответствующие T-образным  $\pi$ -комплексам **1.1**. Однако учет поправок на энергию сольватации на уровне  $\text{IEFPCM}$  и энергию нулевых колебаний приводит к тому, что эти структуры становятся термодинамически невыгодными относи-

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры (длины связей,  $\text{\AA}$ , валентные углы, град.) предреакционных комплексов **1.1** для  $\text{M} = \text{Li}$ , **1.2** для  $\text{M} = \text{Na, K}$   $\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)}\dots\text{MOH}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ) в газовой фазе ( $\text{RHF/6-31+G}^*$ ) и растворе ДМСО (в скобках)

Параметр	Структуры $\text{C}_2\text{H}_2\dots\text{MOH}$				Параметр	Структуры $\text{C}_2\text{H}_2\dots\text{MOH}$			
	Li	Na	K			Li	Na	K	
$R(\text{C}^{(3)}-\text{M})$	2,358	2,685	3,187	(3,167)	$\angle\text{MOH}$	163,2	153,9	161,63	(154,6)
$R(\text{H}^{(4)}-\text{O})$	2,699	2,024	1,945	(1,739)	$R(\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)})$	1,191	1,193	1,194	(1,216)
$\angle\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}$	176,8	176,8	177,6	(178,8)	$\angle\text{H}^{(4)}\text{OH}$	130,2	128,7	115,89	(121,8)
$\angle\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)}$	176,4	174,4	176,6	(173,7)	$R(\text{H}^{(1)}\text{C}^{(2)})$	1,059	1,058	1,057	(1,069)
$R(\text{M}-\text{O})$	1,625	2,011	2,343	(2,395)	$R(\text{C}^{(3)}\text{H}^{(4)})$	1,063	1,078	1,084	(1,120)

тельно распадается на сольватированные молекулу ацетилен и молекулу гидроксида щелочного металла на 6,8, 5,0 и 0,4 ккал/моль для LiOH, NaOH и KOH соответственно. Стационарные точки на ППЭ, соответствующие комплексам **1.2**, в рамках V3LYP/6-31+G\* и SCRF (ДМСО) найдены только для систем с гидроксидами натрия и калия. С учетом упомянутых выше поправок система NaOH·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> оказывается неустойчивой относительно диссоциации.

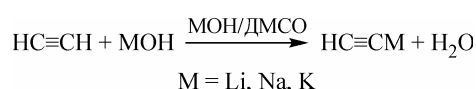
Из всех рассмотренных комплексов ацетилен с гидроксидами щелочных металлов в растворе диметилсульфоксида термодинамически стабильной является только система с KOH (энергия образования –3,7 ккал/моль).

Полученные в приближении V3LYP/6-31+G\*, SCRF изменения геометрических параметров, свидетельствующие об активации ацетиленового фрагмента в комплексе с KOH·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, в ДМСО еще более выражены. Так, расстояние Н<sup>(4)</sup>—О сокращается до 1,739 Å, длина связи С<sup>(3)</sup>—Н<sup>(4)</sup> на 0,049 Å больше терминальной связи С<sup>(2)</sup>—Н<sup>(1)</sup>. Кроме того, наблюдается дальнейшее уменьшение угла ∠С<sup>(2)</sup>С<sup>(3)</sup>Н<sup>(4)</sup> (см. табл. 2).

Таким образом, при учете влияния растворителя строение комплекса KOH·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> указывает на возможность миграции протона Н<sup>(4)</sup> с образованием этинид-иона и молекулы воды, координированных катионом калия.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ДМСО/МОН (где M = Li, Na, K)

Рассмотренные выше структуры **1.1** и **1.2** могут быть предреакционными комплексами в реакции образования этинидов щелочных металлов:



Далее реакционная система **1** через переходное состояние **2** Н<sup>(1)</sup>С<sup>(2)</sup>С<sup>(3)</sup>...М...Н<sup>(4)</sup>...ОН перегруппировывается в комплекс **3** (рис. 2). В газовой фазе переходное состояние для всех рассмотренных **2** имеет одну отрицательную частоту матрицы Гессе. Значения мнимых частот в ряду Li, Na, K составляют  $\nu = 1667,1, 1609,3, 1578,0 \text{ см}^{-1}$ , а доминирующий вклад в переходный вектор вносят смещения атома водорода Н<sup>(4)</sup>. Длина связи Н<sup>(4)</sup>—О в образующейся молекуле воды увеличивается в ряду Li < Na < K и составляет 1,218, 1,252 и 1,257 Å соответственно. Величина угла ∠Н<sup>(4)</sup>ОН, характеризующая строение молекулы воды, наименьшая (–112,9°) в системе с гидроксидом калия.

Полученные барьеры образования этинид-ионов отличаются для всего рассмотренного ряда щелочных металлов. В рамках RHF/6-31+G\* с учетом энергии нулевых колебаний наибольшую величину имеет барьер в системе с катионом лития (14,1 ккал/моль) (см. табл. 1). В системе с катионами натрия и калия величина барьера снижается до 6,4 и 4,9 ккал/моль соответственно. Уточнение значений энергии в рамках MP2/6-311+G\*\*//RHF/6-31+G\* понижает барьеры в структурах с NaOH и KOH до 2,2 и 1,8 ккал/моль. Однако барьер в системе с LiOH по-прежнему существенно велик и составляет 8,3 ккал/моль. Учет поправки на энергию нулевых колебаний показывает, что перенос протона в комплексах с катионами натрия и калия осуществляется безбарьерно, тогда как в присутствии катиона лития активационный барьер оценен в 5,8 ккал/моль.

Спуск по координате реакции из переходного состояния **2** приводит к структуре **3** — комплексу ацетиленида щелочного металла с молекулой воды. Для газовой фазы обнаружено два возможных

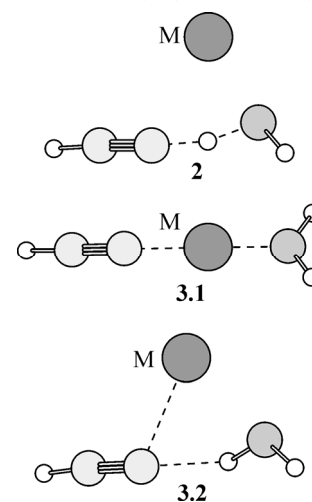


Рис. 2. Геометрия структур профиля реакции образования этинидов щелочных металлов HCCM·H<sub>2</sub>O (M = Li, Na, K)

типа комплексов **3**. Первый тип **3.1** обнаружен для систем с катионами лития и натрия, в которых этинид щелочного металла имеет линейное строение, а молекула воды координирована атомом кислорода по атому щелочного металла (см. рис. 2). Для структуры с катионом натрия обнаружен и второй минимум — **3.2**, который стабильнее **3.1** на 3,9 ккал/моль. В **3.2** этинид щелочного металла не имеет линейного строения, при этом образованная молекула воды координирована по углеродному атому ацетиленового фрагмента (см. рис. 2). Для структуры с ацетиленидом калия найден только минимум, соответствующий комплексу **3.2**.

Таким образом, для газовой фазы в системах, содержащих катионы натрия и калия, образование комплексов **3** ацетиленидов щелочных металлов с молекулой воды из **1** термодинамически выгодно и осуществляется безбарьерно. Для системы с LiOH перенос протона с образованием ацетиленида лития термодинамически невыгоден и сопряжен с энергетическим барьером.

Распад комплекса **3** на изолированные ацетиленид щелочного металла и молекулу воды сопровождается повышением общей энергии системы для всего рассмотренного ряда щелочных металлов Li, Na, K на 18,5, 15,5 и 17,1 ккал/моль соответственно (см. табл. 2).

В растворе ДМСО для системы с NaOH было исследовано сечение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции образования ацетиленида натрия. В рамках B3LYP/6-31+G\*, SCRF найдены точки, соответствующие предреакционному комплексу **1.2**, переходному состоянию **2** и комплексу ацетиленида натрия с молекулой воды **3.1**. Однако расчет MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\* с учетом поправок на энергию нулевых колебаний и энергию сольватации показывает, что образование **1.2** и **3.1** становится термодинамически невыгодно, поскольку энергия этих структур с NaOH в растворе выше, чем изолированных реагентов (см. табл. 1).

Все точки сечения ППЭ, полученной для системы с KOH (MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*, SCRF) с учетом энергии сольватации и энергии нулевых колебаний, лежат ниже, чем сумма сольватированных KOH и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Устойчивый комплекс KOH·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> **1.2** через переходное состояние **2** безбарьерно перегруппировывается в комплекс **3.1**. Строение переходного состояния H<sup>(1)</sup>C<sup>(2)</sup>C<sup>(3)</sup>...K...H<sup>(4)</sup>...OH близко к его строению в газовой фазе. Структура **2** имеет одну отрицательную частоту матрицы Гессе, значение которой составляет  $\nu = 1082,4 \text{ см}^{-1}$ . Доминирующий вклад в переходный вектор вносят смещения атома водорода H<sup>(4)</sup>. В растворе ДМСО для комплекса ацетиленида калия с молекулой воды найдена единственная стабильная структура типа **3.1** в которой фрагмент HССК имеет линейное строение, при этом **3.1** стабильнее **1.2** на 1,3 ккал/моль. Распад комплекса **3.1** на изолированные ацетиленид калия и молекулу воды связан с энергетическими затратами в 5,2 ккал/моль. В целом общий тепловой эффект реакции C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + MOH → C<sub>2</sub>NM + H<sub>2</sub>O равен нулю.

Таким образом, в растворе диметилсульфоксида образование этинида щелочного металла в результате непосредственного взаимодействия ацетилена с недиссоциированной щелочью возможно только в системе с гидроксидом калия, но не с гидроксидами лития и натрия. Данный канал превращения может быть рассмотрен в качестве альтернативы образованию этинидионов при взаимодействии ацетилена с гидроксид-ионами, концентрация которых в растворах щелочей в ДМСО достаточно низка. Рассмотренное здесь образование устойчивых комплексов **1** и **3** может быть начальной стадией реакции этинирования с непосредственным участием недиссоциированных гидроксидов щелочных металлов и возможным протеканием реакции в координационной сфере образующихся катионов.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. – 1995. – **31**, В. 9. – С. 1368 – 1387.
2. Trofimov B.A. // Curr. Org. Chem. – 2002. – **6**, N 13. – P. 1121 – 1162.
3. Трофимов Б.А. // Современные проблемы органической химии. – СПб., 2004. – вып. 14. – С. 131 – 175.

4. Трофимов Б.А., Носырева В.В., Малькина А.Г. // Журн. орган. химии. – 2005. – **41**, № 9. – С. 1282 – 1286.
5. Tedesky R.J. // J. Org. Chem. – 1965. – **30**. – P. 3045 – 3049.
6. Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Матвиенко Н.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1990. – № 8. – С. 1793 – 1797.
7. 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.
8. 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.
9. Gonzalez C., Schlegel H.B. // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 5523 – 5527.
10. Кобычев В.Б. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 22 – 30.
11. Кобычев В.Б. // Докт. дисс. "Квантово-химическое исследование изомерных превращений ненасыщенных гетероорганических соединений с участием анионов". – Иркутск, 2004.
12. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – **58**. – P. 1486 – 1493.
13. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. – 1934. – **2**. – P. 351 – 361.
14. Tapia O., Goscinski O. // Mol. Phys. – 1975. – **29**. – P. 1653 – 1661.
15. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
16. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
17. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1999. – **464**. – P. 211 – 226.
18. Almerindo G.I., Tondo D.W., Pliego J.R. Jr. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 166 – 171.
19. Barone V., Cossi M., Tomasi J. // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**. – P. 3210 – 3221.