

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МИНИМАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛ H_2F_2 И H_2Cl_2 К МОЛЕКУЛАМ АЦЕТИЛЕНА И МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА

Ю.Б. Кириллов, научный сотрудник, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник, *О.Н. Тёмкин, профессор

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: fizhim@mitht.ru

Исследованы поверхности потенциальной энергии газофазных реакций присоединения молекул H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекулам ацетилену и метилацетилену. Проведен *ab initio* расчет молекул H_2F_2 и H_2Cl_2 . Использованы неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении MP2 (Меллера-Плессета 2-го порядка), программа Gaussian-03. Рассчитаны теплоты и энергии активации реакций. Установлено, что как кинетически, так и термодинамически более выгодно присоединение молекул H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекуле метилацетилена по правилу Марковникова с образованием 2-фторпропена и HF и соответственно 2-хлорпропена и HCl.

Surfaces of potential energy of gas phase addition reactions of H_2F_2 and H_2Cl_2 molecules to acetylene and methyl acetylene molecules were examined. An *ab initio* calculation of H_2F_2 and H_2Cl_2 molecules was carried out. A non-empirical Hartree-Fock-Roothaan method, 6-31 ++G** basis, taking into account electronic correlation in MP2 approximation (Møller-Plesset 2nd order) and Gaussian-03 software were used. Reaction heats and activation energies were calculated. It was established that addition of H_2F_2 and H_2Cl_2 molecules to a methyl acetylene molecule according to Markovnikov's rule with the formation of 2-fluoropropene and HF and 2-chloropropene and HCl respectively is more advantageous both kinetically and thermodynamically.

Ключевые слова: газофазные реакции, электрофил, нуклеофил, ацетилен, метилацетилен, алкины, димер H_2F_2 , димер H_2Cl_2 , неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, Gaussian-03, электронная корреляция, правило Марковникова, мезомерный эффект, переходное состояние, теплота реакции, энергия активации.

Key words: gas phase reactions, electrophile, nucleophile, acetylene, methyl acetylene, alkynes, H_2F_2 dimer, H_2Cl_2 dimer, Hartree-Fock-Roothaan, Gaussian-03, electronic correlation, Markovnikov's rule, mesomeric effect, transition state, reaction heat, activation energy.

Проблема региоселективности в различных реакциях весьма актуальна. Опубликованы работы по экспериментальному и теоретическому исследованию проблемы, в частности, в реакциях с алкенами и алкинами [1–10]. Следует отметить работу [1], в которой показана возможность присоединения бромистого водорода к олефинам в неполярном растворителе как по, так и против правила Марковникова по молекулярному механизму. Обнаружено явление инверсионной селективности, позволяющее получать продукты реакции по и против правила Марковникова по молекулярному механизму с выходом до 100% в зависимости от соотношения реагентов и температуры. Такое же явление обнаружено в работе [2], в которой показано, что в смеси растворителей $CF_3COOH-CH_2Cl_2$ изменение концентрации Brg^- приводит также к инверсионной селективности.

Проблема региоселективности одна из важных проблем при использовании реакций нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи, поскольку 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 установлено в случае мягких нуклеофилов (RS^-) и в реакциях ацетиленовых π -комплексов переходных металлов с нуклеофилами [11]. Понимание

факторов, управляющих региоселективностью реакций присоединения молекул HX ($X = F, Cl, Br, OH, OR, SR, NR_2$), особенно важно при создании селективно действующих гомогенных металлокомплексных катализаторов [6, 9, 12, 13].

В связи с исследованием проблемы региоселективности выполнены *ab initio* расчеты реакций H^- и F^- с молекулами ацетилена и метилацетилена [14–16], реакции присоединения гидрида лития к молекуле ацетилена [17–19], гидрида лития к молекуле метилацетилена [20], молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена [21]. В последней работе анализировали реакции присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена по механизму:

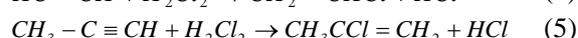
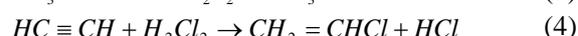
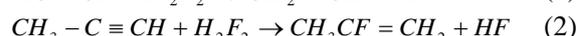
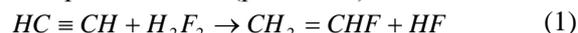


В стадии (II) рассматривали четырехцентровое переходное состояние (ПС). Получены высокие активационные барьеры (~201.1 – 224.2 кДж/моль), так как в этих реакциях запрет по симметрии играет существенную роль. Установлено, что более выгодно присоединение молекулы HF к метилацетилену по правилу Марковникова с образованием 2-фторпропена ($E_{акт}$ ниже на ~23.1 кДж/моль).

Поскольку в газовой фазе существует димер H_2F_2 [22] и есть вероятность образования димера H_2Cl_2 , целесообразно проведение теоретического исследования реакций присоединения димеров H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекулам ацетилена и метилацетилена.

Исследование позволит оценить величины активационных барьеров в этих реакциях, когда реализуются шестицентровые циклические ПС, сравнить их с величинами активационных барьеров в реакциях присоединения HF и HCl к ацетилену и метилацетилену, четырехцентровыми циклическими ПС, установить региоселективность молекул HF и HCl, если в качестве реагентов будут участвовать димерные молекулы.

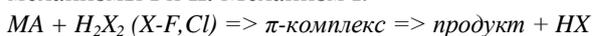
С этой целью выполнены неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекул H₂F₂ к молекулам ацетилена (А) с образованием фторэтена и HF (реакция 1) и метилацетилена (МА): (а) по правилу Марковникова (М) с образованием 2-фторпропена и HF (реакция 2) и (б) против правила Марковникова (аМ) с образованием (Е)-1-фторпропена и HF (реакция 3), а также присоединения молекул H₂Cl₂ к молекулам ацетилена (А) с образованием хлорэтена и HCl (реакция 4) и метилацетилена (МА): (а) по правилу Марковникова (М) с образованием 2-хлорпропена и HCl (реакция 5) и (б) против правила Марковникова (аМ) с образованием (Е)-1-хлорпропена и HCl (реакция 6):



Присоединение молекул H₂F₂ и H₂Cl₂ к молекуле ацетилена будет рассмотрено по механизму:



Для реакций присоединения молекул H₂F₂ и H₂Cl₂ к молекуле метилацетилена рассмотрены механизмы I и II. Механизм I:



Механизм II реакции с образованием промежуточного комплекса алкина с фторидным или хлоридным концом молекулы димера (σ-комплекс) также рассматривался, но σ-комплекс по данным расчета не удалось локализовать.

Расчетная процедура

Ab initio расчеты путей реакций присоединения молекул H₂F₂ и H₂Cl₂ к молекулам

ацетилена и метилацетилена выполнены в приближении МП (Меллера-Плессета 2-го порядка) с базисом 6-31++G** (программа Gaussian-03). Проведена полная оптимизация структурных параметров. Исследованы поверхности потенциальной энергии (с использованием «irc»). Идентифицированы интермеидаты CH₂=CHF(HF) и CH₂=CHCl(HCl) в реакциях A + H₂X₂ (X = F, Cl).

Имеющиеся экспериментальные данные (метод молекулярной спектроскопии ([22], табл. 1) для димера H₂F₂, позволяющие сопоставить их с результатами расчета структурных параметров этого соединения.

Из табл. 1 следует, что отличие рассчитанных межъядерных расстояний от найденных экспериментально лежат в пределах ~ 0.01–0.047 Å. Рассчитанная величина угла θ (~7°) совпадает с экспериментально полученной. Величина угла θ₂ занижена на 3.4° по сравнению с величиной угла, полученной экспериментально.

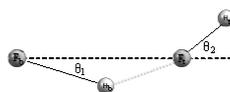
Рассчитанная величина энергии образования молекулы H₂F₂ из двух молекул HF меньше величины, экспериментально полученной, на 5.55 кДж/моль (экспериментально полученная величина энергии комплексообразования молекулы H₂F₂ ~ 19.35±0.71 кДж/моль). Таким образом, расчеты с используемым базисом 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-ого порядка) практически полностью подтверждают данные, полученные экспериментально, и свидетельствуют о достаточно высокой точности расчетных величин (сопоставимой с экспериментальной). Ранее [21] высокая точность расчетов с используемым базисом с учетом электронной корреляции была показана на примере расчета структурных параметров монофторэтена и сопоставлении их с экспериментально полученными.

Результаты расчетов – значений полных энергий (рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний) реагентов, π-комплексов и продуктов и значения относительных энергий приведены в табл. 2–6.

Структурные параметры и данные анализа заселенностей приведены на рис. 1–4.

Энергетические диаграммы реакций присоединения молекул HF и H₂F₂ и молекул HCl и H₂Cl₂ к молекуле ацетилена приведены на рис. 5, 6.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения структурных параметров димера H₂F₂*



Метод	R(F _b -H _b), Å	R(F _t -H _t), Å	R(F _b -F _t), Å	R(H _b -F _t), Å	θ ₁ , град	θ ₂ , град
Расчет (базис MP2/6-31++G**)	0.932	0.930	2.777	1.857	7	64.9
Эксперимент	0.922	0.920	2.730	1.820	7	69.0

*F_bH_b и F_tH_t – мономерные фрагменты димера H₂F₂. Угол θ₁ – между направлениями F_tF_b и F_bH_b, угол θ₂ – между направлениями F_tF_b и F_tH_t.

Таблица 2. Полные энергии (ат. ед.) реагентов, π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2F_2 к молекулам ацетилену и метилацетилену (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Молекула	$E_{полн.}$	Молекула	$E_{полн.}$
HF	-100.2065	2-фторпропен	-216.4644
H_2F_2	-200.4182	(E)-1-фторпропен	-216.4570
A	-77.0624	A+ H_2F_2 (интермедиат)	-277.5122
MA	-116.2249	A+ H_2F_2 (ПС)	-277.4217
A· H_2F_2 (π)	-277.4888	MA+ H_2F_2 (ПС, <u>M</u>)	-316.5942
MA· H_2F_2 (π)	-316.6532	MA+ H_2F_2 (ПС, <u>aM</u>)	-316.5807
Фторэтен	-177.3000		

Таблица 3. Полные энергии (ат. ед.) реагентов, π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2Cl_2 к молекулам ацетилену и метилацетилену (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Молекула	$E_{полн.}$	Молекула	$E_{полн.}$
HCl	-460.2007	2-хлорпропен	-576.4671
H_2Cl_2	-920.4032	E-1-хлорпропен	-576.4629
A	-77.0624	A+ H_2Cl_2 (интермедиат)	-997.5081
MA	-116.2249	A+ H_2Cl_2 (ПС)	-997.4015
A· H_2Cl_2 (π)	-997.4712	MA+ H_2Cl_2 (ПС, <u>M</u>)	-1036.5742
MA· H_2Cl_2 (π)	-1036.6356	MA+ H_2Cl_2 (ПС, <u>aM</u>)	-1036.5635
Хлорэтен	-537.3041		

Таблица 4. Относительные энергии (кДж/моль) π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2F_2 к молекулам ацетилену и метилацетилену (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Структура	A+ H_2F_2	MA+ H_2F_2 (M)	MA+ H_2F_2 (aM)
Реагенты	0	0	0
π -комплекс	-21.3	-26,3	-26.3
Переходное состояние	154.7	128.3	163.9
Интермедиат	-82.8	-	-
Продукт +HF	-68.1	-72.7	-53.5

Таблица 5. Относительные энергии (кДж/моль) π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2Cl_2 к молекулам ацетилену и метилацетилену (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Структура	A+ H_2Cl_2	MA+ H_2Cl_2 (M)	MA+ H_2Cl_2 (aM)
Реагенты	0	0	0
π -комплекс	-14.6	-19,6	-19.6
Переходное состояние	168.0	141.3	169.3
Интермедиат	-111.6	-	-
Продукт +HCl	-104.1	-104.1	-93.2

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

Структура	A+HCl	MA+HCl (M)	MA+HCl (aM)
Реагенты	0	0	0
π -комплекс	-9.2	-13.8	-13.8
Переходное состояние	226.5	199.1	222.2
Продукты	-108.7	-108.7	-97.8

Димеры H_2F_2 и H_2Cl_2

Димер H_2F_2 стабилен, как показало исследование методом молекулярной спектроскопии и в газовой фазе и инертных средах матриц благородных газов, проведенное в [22]. Экспериментально полученные геометрические параметры H_2F_2 указывают на молекулярный комплекс с водородной связью. Действительно, расстояния между атомами фтора и водорода (относятся к составным (мономерным) частям комплекса, F_b-H_b и F_l-H_l), равны соответственно

0.922 и 920 Å (равновесное расстояние в молекуле HF ~0.917 Å). Расстояние между атомами H_b-F_l равно 1.82 Å, что характерно для водородной связи. Расположение всех трех атомов водородной связи $F_b-H_b-F_l$, близкое к линейному (угол $\theta_1 = 7^\circ$), характеризует димер H_2F_2 как межмолекулярный комплекс с водородной связью.

Теоретическое исследование (*ab initio* расчет димера H_2Cl_2) также свидетельствует о стабильности ($\Delta H \sim -4.73$ кДж/моль) и межмолекулярном комплексе с водородной связью.

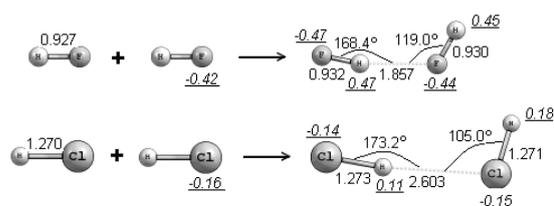


Рис. 1. Структурные параметры и эффективные заряды атомов у молекул HF, HCl и их димеров (расчет в приближении МП2/6-31++G**).

Расстояния между атомами хлора и водорода (мономерные части комплекса) $\text{Cl}_b\text{-H}_b$ и $\text{Cl}_l\text{-H}_l^*$ равны соответственно ~ 1.273 и 1.271 Å (равновесное расстояние в молекуле HCl ~ 1.270 Å). Расстояние между $\text{H}_b\text{-Cl}_l$ равно 2.603 Å (характерное для водородной связи $\text{H}\cdots\text{Cl}$). Расположение всех трех атомов водородной связи $\text{Cl}_b\text{-H}_b\text{-Cl}_l$ близко к линейному (угол $\theta_1 = 4.5^\circ$), что также характерно для водородной связи. Таким образом, предполагая, что точность расчета димера H_2Cl_2 (экспериментальные данные отсутствуют) такая же, как у H_2F_2 , можно констатировать, что димер H_2Cl_2 стабилен и является, как и димер H_2F_2 , межмолекулярным комплексом с водородной связью. Димер H_2F_2 более прочен (расчитанная величина энергии образования молекулы H_2F_2 из двух молекул HF ~ 13.6 кДж/моль, величина энергии образования молекулы H_2Cl_2 из двух молекул HCl ~ -4.73 кДж/моль).

Результаты и их обсуждение

Газофазные реакции присоединения (1) – (6) являются экзотермическими ($\Delta H_1 \sim -68.1$, $\Delta H_2 \sim -72.7$, $\Delta H_3 \sim -53.5$, $\Delta H_4 \sim -104.1$, $\Delta H_5 \sim -104.1$, $\Delta H_6 \sim -93.2$ кДж/моль соответственно (табл. 4, 5). Продукты присоединения H_2F_2 и H_2Cl_2 к МА по правилу Марковникова намного более стабильны, хотя разница их энтальпий составляет ~ 19.2 и 10.9 кДж/моль. В продуктах реакций димера H_2Cl_2 с ацетиленом и метилацетиленом (хлорэтене, 2-хлорпропене и (E)-1-хлорпропене) имеет место мезомерный эффект (+M) (эффективный заряд на атоме хлора практически равен нулю).

Активационные барьеры составляют соответственно $\sim \Delta E_1 = 154.7$, $\Delta E_2 = 128.3$, $\Delta E_3 = 163.9$, $\Delta E_4 = 168.0$, $\Delta E_5 = 141.3$ и $\Delta E_6 = 169.3$ кДж/моль (табл. 4, 5). Энергия активации в реакциях МА + H_2F_2 меньше энергии активации в реакциях МА + H_2Cl_2 на $\sim 6.6\text{--}14.7$ кДж/моль. Теплоты образования π -комплексов ~ -21.3 , -26.3 , -14.6 и -19.6 кДж/моль (табл. 4, 5).

Прочных π -комплексов алкинов с молекулами H_2F_2 и H_2Cl_2 не образуется ($\Delta H_{\text{компл.}}$ не превышает ~ 27.0 кДж/моль). Перенос электронной плотности с алкинов на молекулы H_2F_2 и H_2Cl_2 практически отсутствует, и поляризация

участвующих в комплексообразовании молекул незначительна. В участвующих в комплексообразовании молекулах существенно изменяются величины углов в молекулах H_2F_2 и H_2Cl_2 по сравнению с величинами углов в изолированных молекулах H_2F_2 и H_2Cl_2 (рис. 2–4).

ПС в реакциях с H_2F_2 и H_2Cl_2 имеют форму неправильного шестиугольника (шестицентровый цикл)**.

Энергии активаций для реакций А + H_2F_2 (табл. 4, рис. 5), МА + H_2F_2 (М) и МА + H_2F_2 (аМ) существенно понижаются соответственно на ~ 64.4 , 72.8 и 60.3 кДж/моль по сравнению с энергиями активации для реакций А + HF, МА + HF(М) и МА + HF(аМ). Аналогичная ситуация наблюдается при сопоставлении энергий активации ацетилена и метилацетилена с молекулами H_2Cl_2 и HCl. Энергия активации для реакций А + H_2Cl_2 (табл. 5, рис. 6), МА + H_2Cl_2 (М) и МА + H_2Cl_2 (аМ) понижена соответственно на ~ 59.1 , 57.8 и 52.9 кДж/моль по сравнению с энергией активации для реакций А + HCl (табл. 6, рис. 6), МА + HCl(М) и МА + HCl(аМ).

Резкое понижение активационных барьеров на ($\sim 65.7 - 56.6$ кДж/моль) в реакциях с H_2F_2 и H_2Cl_2 по сравнению с реакциями HF и HCl обусловлено различными структурами ПС. Шестичленная циклическая Хюккелевская система с делокализованной электронной плотностью должна быть ароматической и иметь низкую энергию. Исследуемые шестичленные циклические системы являются антиХюккелевскими. Но поскольку в них имеет место существенная делокализация электронной плотности, они имеют более низкую энергию ПС, чем четырехчленные системы ($\sim 128.3 - 163.9$ кДж/моль).

Электронная плотность в переходном состоянии переносится с алкинов соответственно на молекулы H_2F_2 ($\sim 0.22 - 0.28\bar{e}$) и H_2Cl_2 ($\sim 0.36 - 50\bar{e}$) (рис. 2–4), что отвечает электрофильному характеру присоединения молекул H_2F_2 и H_2Cl_2 к алкинам.

Присоединение по правилу Марковникова в реакции МА + H_2F_2 более выгодно как кинетически ($\Delta E \sim 128.3$ и 163.9 кДж/моль соответственно для барьеров по и против правила Марковникова), так и термодинамически ($\Delta H \sim -72.7$ и -53.5 кДж/моль по и против правила Марковникова). Присоединение по правилу Марковникова в реакции МА + H_2Cl_2 также более выгодно как кинетически ($\Delta H \sim 141.3$ и 169.3 кДж/моль соответственно для барьеров по и против правила Марковникова), так и термодинамически ($\Delta H \sim -104.1$ и -93.2 кДж/моль по правилу и против правила Марковникова).

*Обозначения аналогичны мономерным частям комплекса H_2F_2 .

**Модель с участием двух молекул НХ (Х-галоген) с образованием ПС типа $\left[\begin{array}{c} \text{H} \cdots \text{X} \cdots \text{C} \equiv \text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{X} \\ \text{R}' \qquad \qquad \text{R}'' \end{array} \right]^\ddagger$, предложенная в работе [23], маловероятна по причине молекулярности ЭС (3) и вследствие необходимости гомолитического разрыва двух молекул НХ. Действительно нам не удалось реализовать эти ПС.

Близость значений энергий активации как в реакциях $MA + H_2F_2$, так и в реакциях $MA + H_2Cl_2$, соответственно по правилу и против пра-

вила Марковникова означает возможность управления региоселективностью этих реакций.

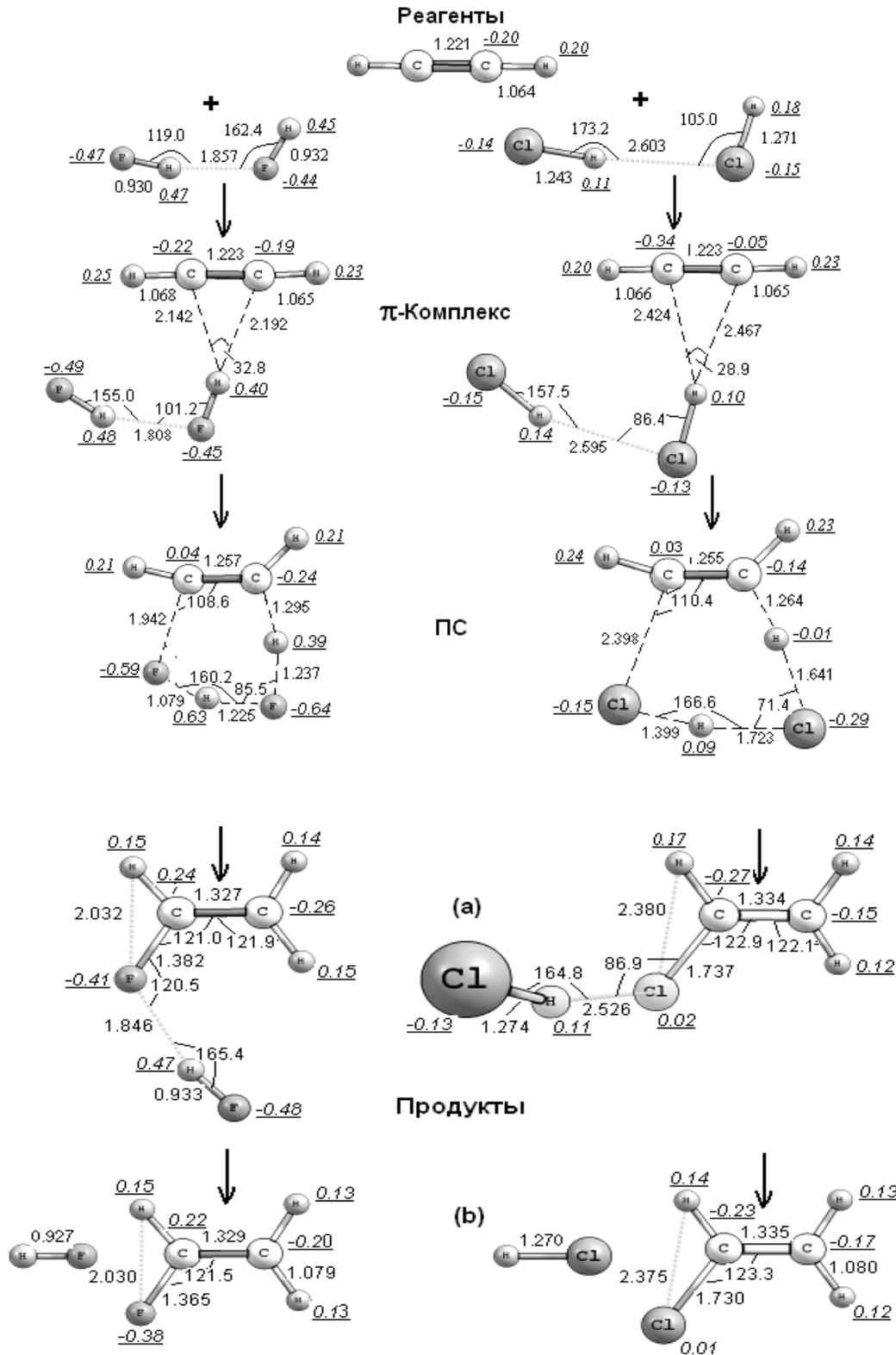


Рис. 2. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов, π-комплекса, переходных состояний и продуктов (а и б) присоединения димеров H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекуле ацетилена.

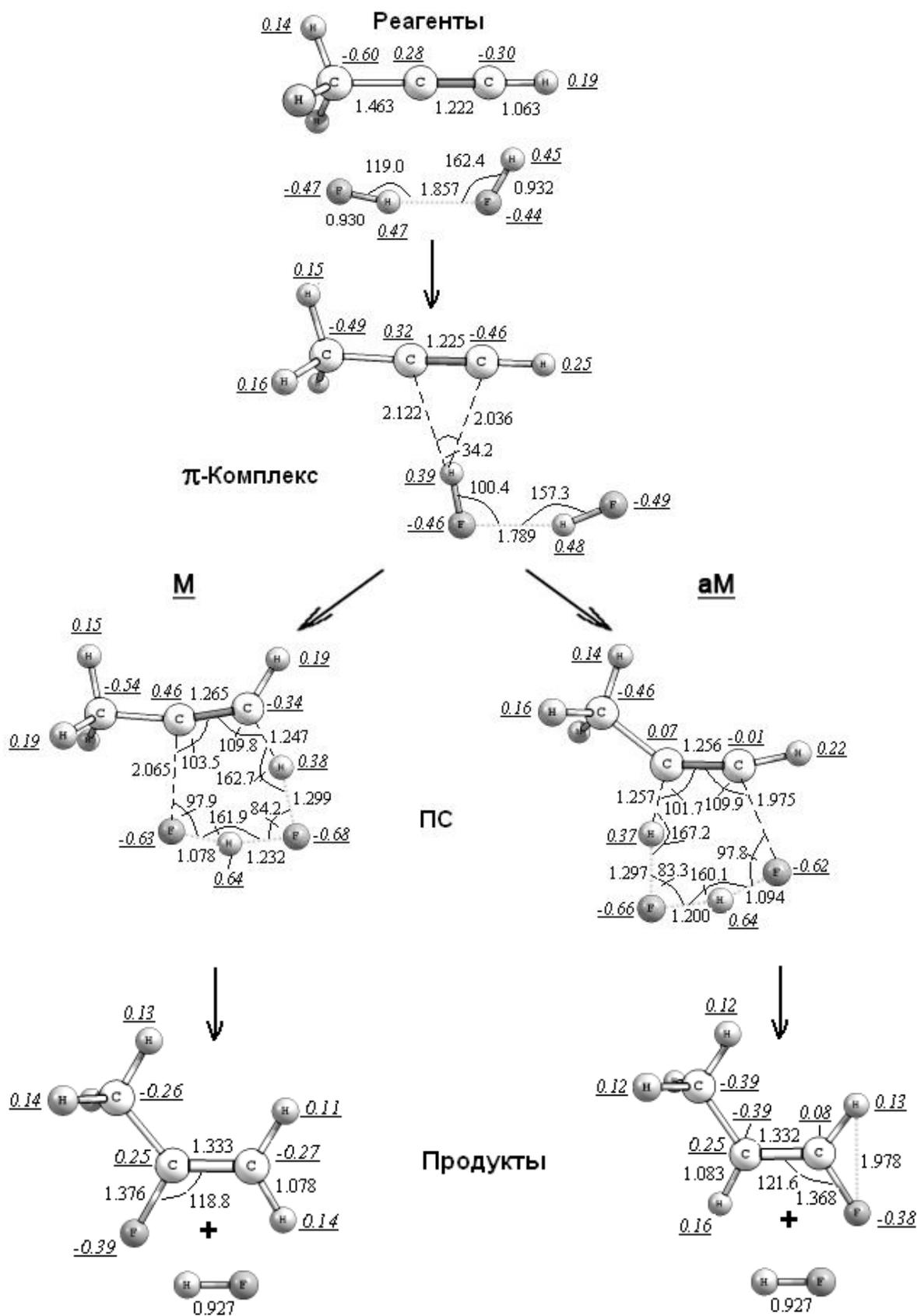


Рис. 3. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов, π -комплекса, переходных состояний и продуктов присоединения димера H_2F_2 к молекуле метилацетилена.

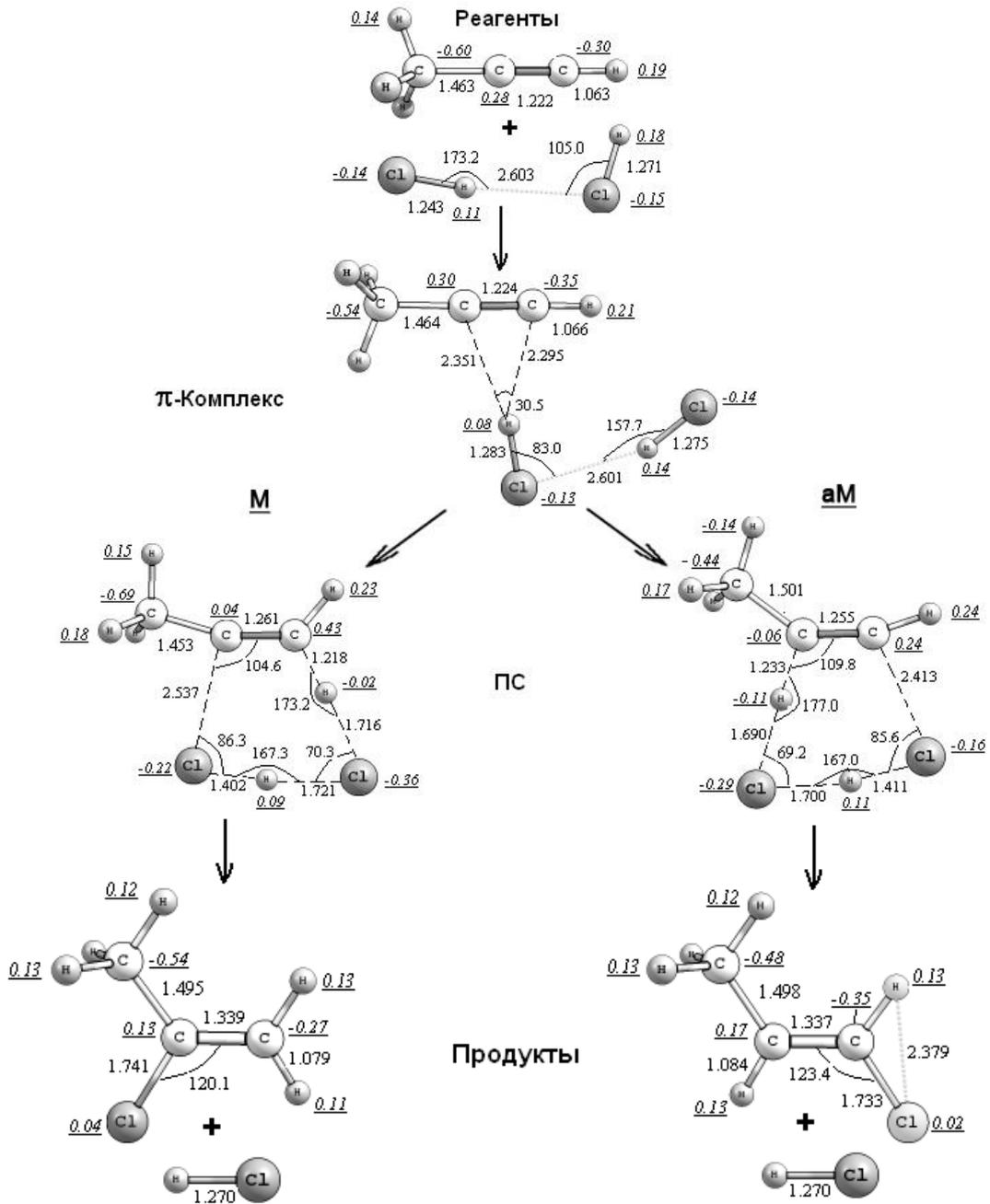


Рис. 4. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов, π -комплекса, переходных состояний и продуктов присоединения димера H_2Cl_2 к молекуле метилацетилена.

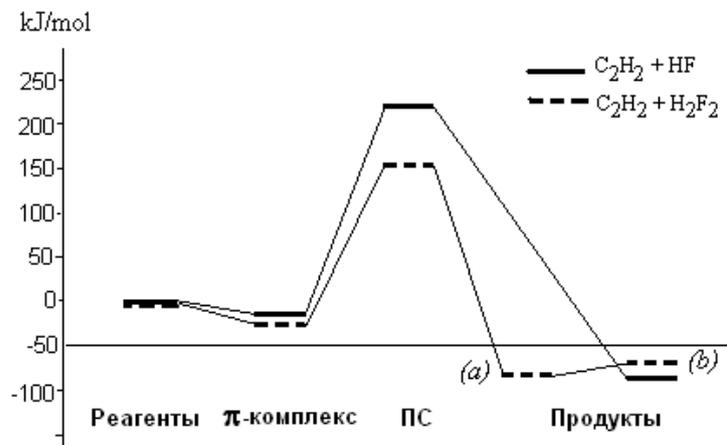


Рис. 5. Энергетическая диаграмма реакций присоединения молекул HF и H_2F_2 к молекуле ацетилена.

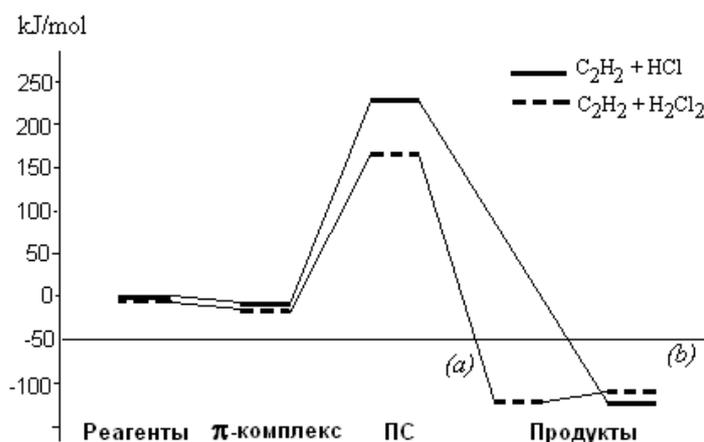


Рис. 6. Энергетическая диаграмма реакций присоединения молекул HCl и H₂Cl₂ к молекуле ацетилену.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сергеев Г.Б., Левенсон Н.А., Тюрина Л.А. Инверсия селективности и механизм гидробromирования олефинов в неполярных средах // Докл. Академии наук. 1978. Т. 240. № 6. С. 1390–1393.
2. Weiss H.M., Tonchette K.M., Angell S., Khan J. The concerted addition of HBr to aryl alkynes; orthogonal pi bond selectivity // Org. Biomol. Chem. 2003. № 1 (12). P. 2152–2156.
3. Ito S., Kakehi A. Orbital tilting and hybridization change. An illustrational molecular orbital approach to an addition ($\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) and an elimination reaction ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}/\text{Base} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$) // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. № 10. P. 2850–2856.
4. Siegbahn Per E.M., Strömberg S., Zetterberg K. Intrinsic aptitude of cationic methyl- and ethylpalladium to associate ethylene and to further undergo subsequent migratory insertion. A theoretical study // Organometallics. 1996. V. 15. P. 5542–5550.
5. Semm H.M., Blochl P.E., Togni A. Toward an alkene hydroamination catalyst: Static and dynamic *ab initio* DFT studies // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4098–4107.
6. Beller M., Seayad J., Tillack A., Jiao H. Catalytic Markovnikov and anti-Markovnikov functionalization of alkenes and alkynes: Recent developments and trends // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 3368–3398.
7. Ilich P.-P., Rickertsen L.S., Becker E. Polar addition to C=C group: Why is anti-Markovnikov hydroboration – oxidation of alkenes not “anti –“ ? // J. Chem. Education. 2006. V. 83. № 11. P. 1681–1685.
8. Tsipis C.A., Kefalidis C.E. How efficient are the hydrido-bridged diplatinum catalyst in the hydrosilylation, hydrocyanation, and hydroamination of alkynes: A theoretical analysis of the catalytic cycles employing electronic structure calculation methods // Organometallics. 2006. V. 25. P. 1696–1706.
9. Hintermann L., Labone A. Catalytic hydration of alkynes and its application in synthesis // Synthesis. 2007. № 8. P. 1121–1150.
10. Yang Z.-Z., Ding V.-Li, Zhag D.-X. Insight into Markovnikov reactions of alkenes in terms of *ab initio* and molecular face theory // Chem. Phys. Chem. 2008. № 9. P. 2379–2389.
11. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций, технология. – М.: Химия, 1991. 415 с.
12. Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M. Transition metal-catalyzed addition of heteroatom–hydrogen bonds to alkynes // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3079–3160.
13. Müller T.E., Hultzh K.C., Yus M., Fonbelo F., Tada M. Hydroamination – direct addition of amines to alkenes and alkynes // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3795–3892.
14. Якобсон В.В., Гескин В.М., Клименко Н.М., Боженко К.В., Темкин О.Н. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения иона H⁺ к метилацетилену // Теор. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 3. С. 303–309.
15. Якобсон В.В., Клименко Н.М., Боженко К.В., Темкин О.Н. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения H⁺ и F⁺ к молекуле ацетилену // Теор. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. № 2. С. 149–159.
16. Клименко Н.М., Боженко К.В., Якобсон В.В., Темкин О.Н. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения H⁺ и F⁺ к молекуле ацетилену и метилацетилену // Теор. и эксперим. химия. 1992. Т. 28. № 1. С. 5–12.

17. Zhao C.D., Chen B., Huang J.-A. Reaction ergodagraphy for the additions of HLi and its dimers to acetylene // *Int. J. Quant. Chem.* 1989. V. 36. № 1. P. 5–9.
18. Nork K.N., Schleyer R., Kaufmann E., Clark T. Transition structures for addition LiH and MeLi to ethylene and acetylene // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 2821–2823.
19. Apeloig Y., Clark T., Kos A.J., Jemmis E., Schleye P.v.R. Geometrics, energies of dichloroethylene isomers and vinyl lithium. An *ab initio* study // *Israel J. Chem.* 1980. V. 20. P. 43–50.
20. Klimenko N.M., Bozhenko K.V., Strunina E.V., Rykova E.A., Temkin O.N. *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 // *Abstracts of WATOC'93.* – Toyohashi, Japan, 1993. P. 217.
21. Кириллов Ю.Б., Клименко Н.М. Неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена // *Вестник МИТХТ.* 2009. Т. 4. № 1. С. 42–46.
22. Немухин А.В. Димер фторида водорода. Строение простейшего комплекса с водородной связью // *Соросовский образовательный журнал.* 1998. № 7. С. 65–69.
23. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия: учебник для вузов.* – М.: Изд-во МГУ, 2005. 491 с.