

Тематическое направление: Аморфный кремнезем опал-кристобалитовых пород как возобновляемое сырье для синтеза кремнийорганических соединений и силикатов. Часть 2.

## **Квантово-химическое описание реакций присоединения галогеноводородов к алкилзамещенным этиленам**

© Курдюков Александр Иванович,<sup>1\*+</sup> Логинов Сергей Витальевич<sup>2\*</sup>  
и Офицеров Евгений Николаевич<sup>3\*+</sup>

<sup>1</sup> Центр новых информационных технологий. Казанский государственный технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (843) 231-42-30. E-mail: butlerov@mail.ru

<sup>2</sup> ФГУП ГНЦ ГНИИ химии и технологии элементоорганических соединений.

Шоссе Энтузиастов, 38. г. Москва, 111123. Россия. E-mail: florasilik@yandex.ru

<sup>3</sup> Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. Факультет технологии органических веществ и химико-фармацевтических средств. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия.

Тел.: (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** алкилзамещенные этилены, ассоциаты галогеноводородов, присоединение  $\text{HNaI}$  к алкенам, правило Марковникова, правило Фармера, механизм реакции, элементарные акты, квантово-химическое моделирование, метод DFT.

### **Аннотация**

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базисе 3z (аналогичному базисному набору cc-pVTZ) в псевдогазофазном приближении исследованы реакции электрофильного присоединения димерных и тримерных ассоциатов  $\text{HNaI}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) по алкилзамещенной кратной  $\text{C}=\text{C}$ -связи. Детально рассмотрена специфика реакционных систем в их геометрическом и энергетическом контексте в зависимости от количества и положения алкильных заместителей при кратной связи.

Показано, что, в отличие от принятых в литературе взглядов, опирающихся на трехстадийную схему с тремя переходными состояниями, присоединение димерных и тримерных ассоциатов  $\text{HNaI}$  протекает в две стадии. Первая стадия – безбарьерное формирование  $\pi$ -комплекса димера или тримера  $\text{HNaI}$  с кратной связью. Вторая стадия – последовательная локализация  $\pi$ -орбитали кратной связи у одного из  $sp^2$  гибридизованных углеродов алкена и атома водорода димерного или тримерного ассоциата  $\text{HNaI}$ , передача возбуждения трансформации на галогеноводородную ассоциатную связь (в случае тримерного ассоциата  $\text{HNaI}$  – на следующую галогеноводородную ассоциатную связь) и конечное формирование связи  $\text{C}-\text{Hal}$  в рамках одного элементарного акта. Такая трансформация соответствует стадии цепной инициации.

Установлено, что присоединение тримерных ассоциатов  $\text{HNaI}$  к алкилзамещенной кратной  $\text{C}=\text{C}$ -связи в сравнении с присоединением димерных ассоциатов  $\text{HNaI}$  по энергиям активации больше только на 1.33-2.25 ккал/моль. Такая незначительная разница в энергетике означает, что элементарные акты с участием тримерных ассоциатов  $\text{HNaI}$  являются вполне реальным конкурентным механизмом реакции при учете сольватации или рассмотрении с позиций реакционного комплекса как диссипативной структуры Пригожина.

На основании анализа энергий активации элементарных актов объяснено регионаправление реакции присоединения  $\text{HNaI}$  к  $\text{C}=\text{C}$ -связи, наблюдаемой экспериментально и протекающей по правилу Марковникова. При этом, независимо от положения и заместителей алкена, реакционная способность галогеноводородов возрастает в следующем ряду  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .