

Тематическое направление: Аморфный кремнезем опал-кристобалитовых пород как возобновляемое сырье для синтеза кремнийорганических соединений и силикатов. Часть 3.

## Квантово-химическое описание реакций присоединения галогеноводородов к винилсиланам

© 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) 978-61-32. E-mail: ofitser@mail.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** винилсиланы, 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 кратной  $\text{C}=\text{C}$ -связи винилсиланов. Детально рассмотрена специфика реакционных систем в их геометрическом и энергетическом контексте в зависимости от заместителей у атома кремния.

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

Сравнивая энергетику взаимодействия винилсиланов с тримерными и димерными ассоциатами  $\text{HNaI}$ , можно утверждать, что в отличии от аналогичных реакционных систем с участием алкилзамещенных этиленов, элементарные реакционные акты реакции присоединения  $\text{HNaI}$  к винилсиланам с участием тримерных ассоциатов имеют сопоставимые значения энергии активации в сравнении с таковыми в случае димерных ассоциатов  $\text{HNaI}$ . Разница энергий в ту или другую сторону не превышает 1 ккал/моль, что свидетельствует о практически равноправном участии димерных и тримерных ассоциатов  $\text{HNaI}$  в реакции гидрогалогенирования винилсиланов.

На основании анализа энергий активации элементарных актов объяснена инверсия региохимии при переходе от метильной группы при кратной связи на кремниевые заместители, для которых наблюдается присоединение по правилу Фармера, то есть против правила Марковникова. При этом независимо от положения и природы заместителей у атома кремния, реакционная способность галогеноводородов возрастает в следующем ряду  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .

Сделан вывод, что влияние на энергию активации целевой реакции группы  $\text{SiVin}_3$  примерно сопоставимо с таковым для группы  $\text{SiMe}_3$ , а влияние группы  $\text{SiH}_3$  эквивалентно влиянию группы  $\text{CH}_3$ .