

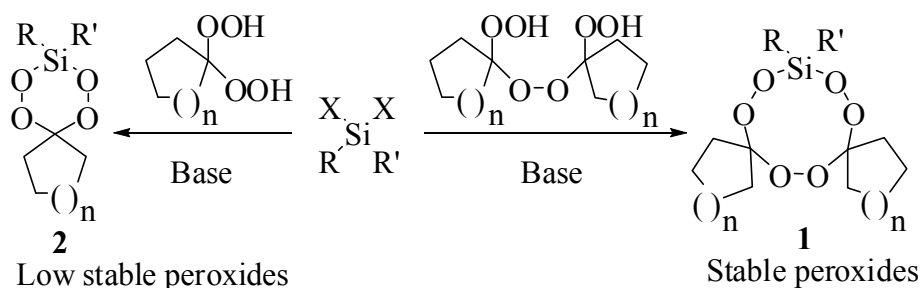
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ 1,2,4,5,7,8-ГЕКСАОКСА-3-СИЛОНАНОВ И 1,2,4,5-ТЕТРАОКСА-3-СИЛАНОВ

М.М. Платонов,¹ Е.Е. Быков,² А.О. Терентьев¹

¹ ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

² НИИНА им. Г.Ф. Гаузе РАН

При разработке метода получения новых классов кремнийорганических пероксидов 1,2,4,5,7,8-гексаокса-3-силонанов (9-членный цикл) **1** и 1,2,4,5-тетраокса-3-силанов (шестичленный цикл) **2** было обнаружено, что 9-членные циклические пероксиды **1** являются устойчивыми соединениями (легко могут быть выделены, очищены и охарактеризованы), а 6-членные пероксиды **2** нестабильны [1].



Для объяснения значительного различия в устойчивости использовали полуэмпирический квантовохимический расчет по методу AM1. В качестве рабочей гипотезы такого необычного поведения циклических пероксидов, вопреки правил сравнительной устойчивости циклов (например, правило Болдуина о повышенной устойчивости 5- и 6-членных циклических структур в конформации кресла или полукресла) было выдвинуто предположение о более высокой энергии отталкивания электронных пар атомов кислорода в 6-членных 1,2,4,5,3-тетраоксасилинанах по сравнению с 9-членными 1,2,4,5,7,8,3-гексаоксасилонанами. При рассмотрении 3D-моделей структур, рассчитанных методом AM1 было отмечено, что в 6-членных структурах **2** O–O фрагменты параллельны, что по-видимому может являться причиной дополнительного взаимодействия р-орбиталей и приводит к дестабилизации 6-членных циклических пероксидов. Напротив, в 9-членных структурах **1** O–O фрагменты не параллельны и удалены друг от друга, что снижает взаимодействие р-орбиталей. Для подтверждения этой гипотезы были проведены расчёты аналогов исследуемых объектов, в которых два пероксидных атома кислорода (разных O–O фрагментов) заменены на CH₂-группы. На основании результатов расчётов показано, что эта замена «снимает» напряжение, вызванное отталкиванием электронных пар в 6-членных циклах в большей степени, чем в 9-членных циклах. Этот факт дополнительно подтверждает аномальное напряжение в 6-членных кремниевых пероксидных циклах.

[1] Terent'ev A.O., Platonov M.M., Tursina A. I., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. // *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3169-3174.