

существовало для соединения I существенному сокращению времени обратной термической изомеризации: с 180 мин для раствора до 50 мин для полимерной плёнки. При изменении фазового состояния соединение III в составе полимерной композиции приобрело светостойкие свойства. Соединения II, VI в полимере сохранили свои светочувствительные свойства, однако время экспозиции увеличилось в 2 раза.

Таким образом, синтезированные композитные материалы на основе гетарилформазанов II, VI с необратимыми светочувствительными свойствами можно использовать для создания оптических регистрирующих сред или дисков высокой плотности. Плёнки на основе формазанов I, III, IV, VII применимы при изготовлении оптических линз, отражающих покрытий и светофильтров.

ЭФФЕКТЫ СОЛЬВАТАЦИИ В КОНФОРМАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ π -ЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСА БИС-1-НЕОМЕНТИЛИНДЕНИЛЦИРКОНИЙ ДИХЛОРИДА

Берестова Т.В.⁽¹⁾, *Молчанкина И.В.*⁽²⁾, *Парфенова Л.В.*⁽¹⁾,

Тюмкина Т.В.⁽¹⁾, *Халилов Л.М.*⁽¹⁾, *Джемилев У.М.*⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт нефтехимии и катализа РАН

450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

⁽²⁾ Башкирский государственный университет

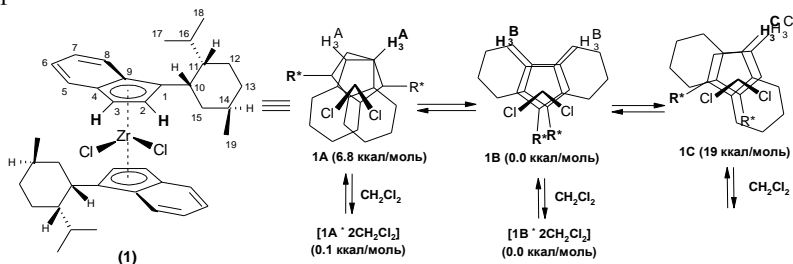
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

Ранее нами показано [1], что энантиоселективность реакций карбо- и циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии хирального катализатора бис-1-неоментилинденил цирконий дихлорида (1), зависит от природы растворителя. Как известно из литературы, комплекс 1 существует в растворе в виде набора ротамеров [2] (схема). В связи с этим, было выдвинуто предположение, что эти конформационные особенности комплекса 1 определяют энантиомерный состав продуктов карбо- и циклоалюминирования. Таким образом, методом динамической ЯМР спектроскопии изучен конформационный состав комплекса 1 в различных растворителях (толуол, CH_2Cl_2). Квантово-химическими расчетами* проведено моделирование специфической сольватации ротамеров комплекса 1 с CH_2Cl_2 .

При температуре 180К в спектрах ЯМР ^1H (400 МГц) комплекса 1 наблюдалось расщепление наиболее характеристичных сигналов протонов при C_2 и C_3 , а также C_{10} и C_{19} углеродных атомах. Соотношение ротамеров 1A:1B:1C для комплекса 1 в CH_2Cl_2 составило 70:15:15, что согласуется с литературными данными [2]. В толуоле соотношение 1A:1B:1C составило 20:80:0. По-видимому, в случае использования

CH_2Cl_2 , образующиеся ротамеры способны дополнительно стабилизироваться с молекулами CH_2Cl_2 .

Для моделирования процесса сольватации DFT-расчетами с помощью метода PBE/3z были выявлены устойчивые конформеры строения 1 в газовой фазе. Относительные энергии конформеров 1A:1B:1C согласуются с данными в толуоле. Расчет относительной энергии ротамеров комплекса 1, сольватированных двумя молекулами CH_2Cl_2 , показал значительное изменение заселенности конформеров А и В ($\Delta E_{(1A^+1B^+)} = 0,1$ ккал/моль). Таким образом, выявлено, что конформационный состав комплекса 1 находится в прямой зависимости от сольватации ротамеров хлористым метиленом, что необходимо учитывать при дальнейшем исследовании механизма стереодифференцирующего действия хиральных цирконоценов в реакциях карбо- и циклоалюминирования олефинов.



1. Parfenova L.V., Berestova T.V., Tyumkina T.V., Kovyazin P.V., Khalilov L.M., Whitby R.J., Dzhemilev U.M.// *Tetrahedron: Asymmetry*, 2010 (DOI: 10.1016/j.tetasy.2010.01.001)

2. Erker G., et al // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. 115. p. 4590-4601.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (Джемилев У.М., проект №НШ-2349.2008.3) и гранта РФФИ №08-03-97010.

РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ АРИЛГИДРАЗОНОАЦЕТАМИДИНОВ

Ахтариева Е.Н., Лесогорова С.Г., Бельская Н.П., Бакулев В.А.
Уральский государственный технический университет – УПИ
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее мы разработали удобный метод получения 5-амино-2-арил-2H-1,2,3-триазол-4-карбонитрилов 2 реакцией окислительной циклизации арилгидразоноацетамидинов типа 1¹. Развитием этих исследований было исследование влияния природы металла, входящего в состав окис-