

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ АССОЦИАТОВ LiAlEt_4 С ДИХЛОРМЕТАНОМ АВ ИНИЦИО И DFT МЕТОДАМИ

Загидуллина А.Э., Вакулин И.В., Талитов Р.Ф.

Башкирский государственный университет, Уфа

В реакциях восстановительного алкилирования циклических ацеталей и ортоформатов триалкилаланами CH_2Cl_2 проявляет неожиданный активирующий эффект [1]. Очевидно, что использование CH_2Cl_2 в качестве растворителя в реакциях с участием литийалюминийалкильных производных, зачастую более активных, чем триалкилаланы, также может сказываться на их реакционной способности.

Квантово-химическими исследованиями показано [2], что ассоциация CH_2Cl_2 с триалкилаланами играет важную роль в увеличении реакционной способности триалкилаланов. Однако ассоциация CH_2Cl_2 с LiAlEt_4 и ее влияние на реакционную способность последнего все еще остается малоизученной. Поэтому в данной работе методами квантовой химии изучено влияние ассоциации с растворителем на геометрическое и электронное строение LiAlEt_4 .

Оптимизация геометрии и решение колебательной задачи проводились в приближении B3LYP/6-31G(fd,p), дополнительный расчет полной энергии – в MP2/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(fd,p).

По результатам расчетов показано существование ряда устойчивых конформеров ассоциата $\text{LiAlEt}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, установлено их пространственное строение, найдены $\Delta_r G^{298}$ ассоциации LiAlEt_4 с CH_2Cl_2 . Установлено, что CH_2Cl_2 координируется по катиону лития в LiAlEt_4 с участием одного или двух атомов хлора, что приводит к образованию ряда ассоциатов, отличающихся взаимной ориентацией молекул.

Реакции с участием триалкилалюминиевых соединений протекают преимущественно в условиях орбитального контроля, поэтому нами рассматривались изменения в электронном строении LiAlEt_4 в результате ассоциации с растворителем. В результате ассоциации LiAlEt_4 с CH_2Cl_2 в случае наиболее устойчивого конформера энергия ВЗМО снижается относительно неассоциированного LiAlEt_4 на 0.007 эВ.

Таким образом, протекание реакций с участием LiAlEt_4 в среде CH_2Cl_2 осложняется за счет образования устойчивых ассоциатов, разрушение которых требует дополнительных энергетических затрат. Кроме того, в результате ассоциации LiAlEt_4 с дихлорметаном энергия ВЗМО по сравнению с неассоциированным LiAlEt_4 уменьшается, что приводит к понижению реакционной способности ассоциата.

1. Гафарова Ю.Т., Дехтярь Е.Ф., Дехтярь Т.Ф. и др.// Изв. АН. Сер. хим. 2003. 4. С. 951.

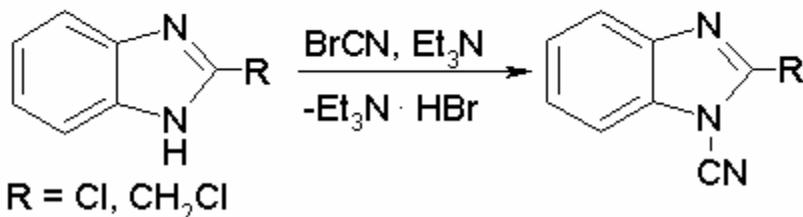
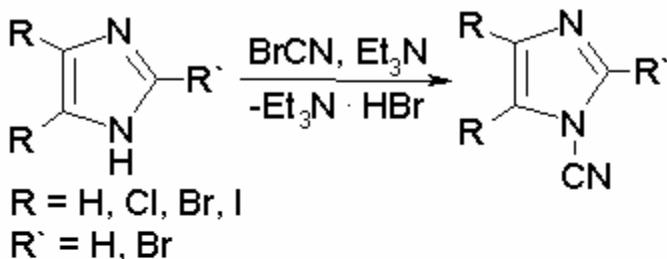
2. Загидуллина А.Э., Вакулин И.В., Шепелевич И.С. и др./ Тез. докл. VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии (Казань, 2005). – С. 135.

СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ N-ЦИАНАЗОЛОВ

Ларкин А. В., Шадричева Н. В., Соколов А. В, Пурыгин П. П.
Самарский государственный университет

Продолжая исследования в области синтеза N-цианоазолов нами были синтезированы галогензамещенные N-цианоимидазолы и бензимидазолы, исходя из соответствующих галогеназолов и бромциана в присутствии триэтиламина. Данная методика синтеза позволяет получать N-цианогалогеназолы с выходами 20-70%

Синтезированные N-цианопроизводные представляют удобные промежуточные соединения в синтезе гетероциклических соединений. В связи с этим нами было



проведено взаимодействие вышеуказанных N-цианопроизводных с гидразином и фенилгидразином, приводящее к производным имидазо[1,5-с]триазола. В ряде случаев удается выделить амидразон соответствующего гетероцикла, который при нагревании циклизуется.