

МАТЕРИАЛЫ

Всероссийской конференции
аспирантов и студентов
по приоритетному направлению
«Рациональное природопользование»

ОРК

2006 г.

УДК 504.7:574

ББК Б1

**МАТЕРИАЛЫ Всероссийской конференции аспирантов и студентов
по приоритетному направлению «Рациональное природопользование»**

отв. за вып. начальник НИСа А.Л.Мазалецкая; Яросл. гос. ун-т.- Ярославль: ЯрГУ,
2006.-315 с.

ISBN 5-8397-0460-1

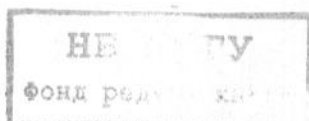
В сборнике представлены статьи по приоритетному направлению «Рациональное природопользование», подготовленные аспирантами и студентами Российских вузов. Материалы печатаются в авторской редакции.

УДК 504.7:574

ББК Б1

Ответственный за выпуск
начальник НИСа
А.Л.Мазалецкая

©Ярославский
государственный
университет, 2006



БИБЛИОТЕКА ЯрГУ
ОСНОВНОЙ ФОНД

Секция 1. Рациональное природопользование: технологические решения и процессы.

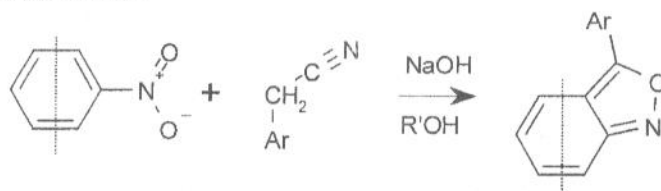
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭФФЕКТИВНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.

Базлов Д.А.

Ярославский государственный университет им.П.Г.Демидова
(г. Ярославль, ул. Советская, д.14)

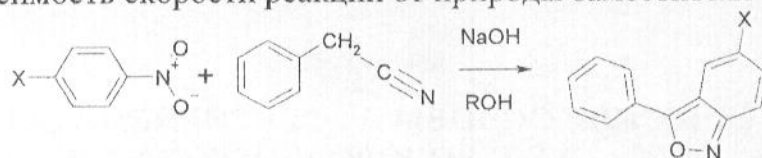
Актуальной проблемой эффективного природопользования является создание основ высокоэффективных, гибких, экологичных технологий получения разнообразных полифункциональных ароматических соединений многоцелевого назначения на базе глубокой переработки исходных углеводородных продуктов. Это позволит углубить степень переработки нефти и использовать для получения высоко востребованных реактивов практически неограниченную сырьевую базу. Ориентация на преимущественное использование в качестве сырья углеводородов ароматического характера ставит задачу отработки методов функционализации последних. Последнее подразумевает отработку процессов введения функциональных групп (нитро-, amino-, амидо-, сложноэфирных, гетероциклических и других фрагментов) взамен атома водорода. Одним из перспективных методов функционализации на сегодняшний день является нуклеофильное замещение водорода. Взаимодействие активированных ароматических структур с разнообразными карбанионами позволяет не только вводить новые группы в ароматическое или гетероароматическое ядро, но и создавать новые гетероциклические фрагменты.

Нами исследован процесс замещения водорода в нитроаренах карбанионами арилацетонитрилов, генерированных в условиях реакции (система спирт/щелочь). Дальнейшая циклизация интермедиатов в ходе процесса приводит к образованию соответствующих 2,1-бензизоксазолов - важного класса гетероциклических соединений



Для того, чтобы превратить данный процесс в эффективный инструмент органического синтеза было исследовано влияние структуры нитроаренов, реагентов и условий проведения процесса на его направление, определены границы области применения этой реакции.

Для получения данных об особенностях механизма изучаемого процесса исследована зависимость скорости реакции от природы заместителя в субстрате.

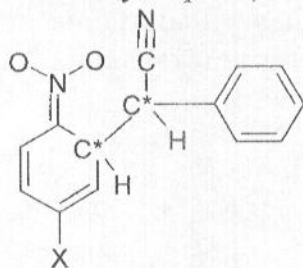


Для количественной интерпретации полученных данных были использованы подходы, основанные на модели взаимодействия граничных молекулярных орбиталей, НСМО субстрата (акцепторный компонент) и ВЗМО реагента (донорный компонент). Применены комбинированные индексы реакционной способности по Клоппману для объяснения закономерностей реакций ароматического нуклеофильного замещения. Так как для рассматриваемой реакции зарядовый и сольватационный факторы не оказывают существенного влияния на ход процесса, то упрощенный индекс реакционной способности (ИРС) будет иметь следующий вид:

$$\text{ИРС} = C_{pz}^2 / \Delta E,$$

где ΔE - разность энергий между НСМО субстрата и ВЗМО реагента; C_{pz} - вклад атома углерода, находящегося в *орто*-положении к нитрогруппе, в НСМО субстрата.

Были получены два ряда зависимостей для различных температур, носящие сходный характер. Наблюдаемая линейная зависимость $\ln k_{\text{эф}}$ от выбранного ИРС ($r_{\text{II}}=0.95$ и $r_{\text{I}}=0.92$) позволяет сделать предположение, что скорость определяющей стадией процесса при разных температурных интервалах является образование σ^{H} -комплекса. Об этом же свидетельствуют данные по влиянию на скорость реакции природы растворителя. Было сделано предположение, что в процессе образования σ^{H} -комплекса при реакции нитроароматических структур с арилацетонитрилами возможно образование 2 диастереомеров (2 ассиметричных атома углерода):



Именно с преимущественным образованием того или иного стереоизомера связано протекание реакции по альтернативным путям.

Исследование возможных вариантов дальнейшего превращения σ^{H} -комплексов в продукты реакции проводили с привлечением квантово-химического моделирования (метод AM1). В качестве модельного процесса рассматривали взаимодействие 4-нитрохлорбензола с фенилацетонитрилом,