

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Регистрационный код публикации: 13-36-11-12 Подраздел: Органическая химия.
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции "Бутлеровские чтения". <http://butlerov.com/readings/>
УДК 547.1-32-304.2+547-327. Поступила в редакцию 12 октября 2013 г.

Квантово-химическое изучение элементарных актов реакций 2-фталимидоэтансульфонилгалогенидов с *N*-триметилсилилимидазолом

© Курдюков^{1*} Александр Иванович, Юдахина²⁺ Татьяна Сергеевна,
Зарубин² Юрий Павлович, Пурьгин^{2*} Петр Петрович и Офицеров³ Евгений Николаевич

¹ Центр новых информационных технологий. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (843) 231-42-30. E-mail: butlerov@mail.ru

² Кафедра органической, биоорганической и медицинской химии. Самарский государственный университет. Ул. Акад. Павлова, д.1. г. Самара, 443011. Россия.

Тел.: (846) 334-54-59. E-mail: utschem-2007@mail.ru

³ 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) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: 2-аминоэтансульфоновая кислота, таурин, 2-фталимидоэтансульфоновая кислота, имидазолиды, синтез, механизм реакции, элементарные акты, квантово-химическое моделирование, метод DFT.

Аннотация

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базисе 3z (аналогичном базисному набору cc-pVTZ) в газофазном и супермолекулярном приближении исследованы реакции 2-фталимидоэтансульфонилгалогенидов с *N*-триметилсилилимидазолом, где Hal = F, Cl. Детально рассмотрена специфика реакционных систем в их геометрическом и энергетическом контексте в зависимости от природы галогенида и специфической сольватации хлороформом.

Показано, что для изученных реакционных систем не реализуются различные синхронные одностадийные механизмы реакции, а имеет место двухстадийный механизм. Первой стадией которого является нуклеофильная атака незамещенным азотным центром *N*-триметилсилилимидазола атома серы соответствующего сульфонилгалогенида с одновременным разрывом связи S-Cl и формированием промежуточного интермедиата, представляющего собой тесную ионную пару галогенаниона и катион-делокализованного дизамещенного имидазольного гетероцикла с сохранившейся N-Si связью и вновь образованной ковалентной связью N-S. Второй стадией реакции является миграция галогенаниона с позиции в тесной ионной паре на кремниевый центр с одновременным разрывом связи N-Si (что можно классифицировать как ипсо-замещение) и формированием целевых продуктов реакции – триметилсилилгалогенида и имидазолида 2-фталимидоэтансульфоновой кислоты.

Сделан вывод о необходимости дальнейшего уточнения механизма реакции посредством использования более высокоточных квантово-химических методов и моделирования различных промоторных эффектов, способствующих снижению активационного барьера прямого направления первой стадии реакции.