

<b>Наименование НИР:</b> Структура и реакционная способность анионных промежуточных частиц в реакциях функциональных производных органических соединений.		<b>Руководитель</b>  <b>Русаков Александр Ильич, проф., д.х.н.</b>
<b>Заказчик, программа:</b> Рособразование, Ведомственная Программа «Развитие научного потенциала высшей школы»		
<b>Номер:</b> РНП. 2.1.1.1167	<b>Внутренний шифр:</b> НП-426	
<b>Сроки выполнения:</b> 2006-2007г.г.	<b>Коды ГРНТИ:</b> 31.21.15	
<b>Место выполнения:</b> кафедра общей и биоорганической химии, факультет биологии и экологии		
<b>Аннотация НИР:</b> <p>Получены данные по влиянию структуры широкого ряда 1-замещенных несимметричных ди- и тринитробензолов и условий проведения процесса на набор конечных продуктов превращения в условиях селективного моновосстановления. Осуществлено квантово-химическое моделирование процессов протонирования анион-радикалов моно- и полинитроструктур как в рамках полуэмпирических методов, так и неэмпирических методов: DFT/B3LYP, CASSCF, а также MP2. На основе интерпретации массива экспериментальных данных по реакционной способности ароматических субстратов и региоселективности в процессах с участием электрондонорных агентов, результатов квантово-химических расчетов молекулярных объектов и межмолекулярных взаимодействий построена теоретическую модель поведения анион-радикалов 1-замещенных несимметричных ди- и тринитробензолов в процессе протонирования одного из нескольких потенциальных реакционных центров. На базе изучения закономерности влияния кислотности среды и природы растворителя на выход продуктов замещения функциональных групп сделано заключение о характере протекающих альтернативных процессов в условиях моновосстановления соединениями элементов переменной степени окисления. Это позволило осуществить высокорегиселективные синтезы ряда нитроанилинов.</p> <p>Получены данные о наиболее вероятных интермедиатах реакции нуклеофильного замещения водорода в <i>para</i>-замещенных нитробензолах карбанионами арилацетонитрилов. На основании индивидуализации побочных и промежуточных продуктов реакции синтеза 3-арил-2,1-бензизоксазолов сделано заключение об альтернативных маршрутах, приводящих к побочным продуктам нуклеофильного замещения нитрогруппы, а также 9-циано-10-акридин-N-оксидам и бензойным кислотам. Показано существенное влияние внешнего окислителя (кислород воздуха) на выход побочных продуктов. Впервые выделен, идентифицирован и охарактеризован <i>орто</i>-хинонмонооксим – ключевой интермедиат процесса синтеза 3-арил-2,1-бензизоксазолов взаимодействием 4-замещенных нитроаренов с арилацетонитрилами. Т.о., экспериментально доказана схема механизма процесса ароматического нуклеофильного замещения водорода в <i>para</i>-замещенных нитроаренах карбанионами арилацетонитрилов, что позволяет осуществлять тонкое управление процессом.</p> <p>На базе квантово-химического моделирования характеристик конкурентных интермедиатов и переходных состояний для различных субстратов и реагентов, осуществлен выбор наиболее вероятных путей протекания реакции ароматического нуклеофильного замещения водорода в зависимости от строения исходных соединений.</p>		