

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЗОЛОВ К ВИНИЛОРГАНОСИЛАНАМ

С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Л. О. Белова, А. М. Абрамкин, В. Д. Шелудяков,
В. М. Панфилова, М. В. Плетнева, А. Д. Кирилин

*Московская Государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова*

Кремнийорганические производные пиразола и имидазола являются соединениями с потенциально высокой биологической активностью. Механизм присоединения диазолов к винилорганосиланам (VinSiR_3) до настоящего времени неизвестен. Экспериментально установлено, что присоединение пиразола к $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ происходит при более низкой температуре, чем присоединение имидазола, причем реакция протекает с литиевыми солями диазолов.

В приближении B3LYP/6-311G(d,p) установлено, что термодинамически реакции присоединения диазолов к $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ разрешены как в α , так и в β положения винильной группы: для пиразола $\Delta G_\alpha = -4.3$, $\Delta G_\beta = -4.0$ ккал/моль; для имидазола $\Delta G_\alpha = -1.8$, $\Delta G_\beta = -3.0$ ккал/моль. На основании анализа переходных состояний (ПС) реакций в положения α и β установлено, что ключевым фактором, определяющим выбор направления присоединения, является величина потенциального барьера реакции. Потенциальные барьеры присоединения пиразола к молекуле $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ составляют (ΔH^\ddagger – энтальпия активации): +37.0 и 32.7 ккал/моль для α и β положений соответственно. Вследствие того, что в имидазоле атомы азота разделены атомом углерода, ПС реакции присоединения с участием имидазола имеет совершенно иное строение по сравнению с пиразолом, что приводит к повышению потенциальных барьеров реакции: $\Delta H^\ddagger = +64.5$ ккал/моль для присоединения имидазола в β положение $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$. Участие атома лития в формировании ПС значительно снижает потенциальный барьер реакции присоединения. Например, реакция присоединения литиевой соли пиразола в β положение $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ характеризуется $\Delta H^\ddagger = +19.3$ ккал/моль. ΔH^\ddagger присоединения литиевой соли имидазола в β положение $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ составляет +23.8 ккал/моль.

Таким образом, различие в реакционной способности диазолов в данной реакции обусловлено кинетическим фактором.