**Чувашов, Дмитрий Александрович.**

## Квантово-химическое исследование особенностей превращений N,N-ацилзащищенных кетоилидов серы : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.17. - Уфа, 2006. - 119 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Чувашов, Дмитрий Александрович

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Направления превращений илидов серы

1.1.1. Реакция Кори-Чайковского

1.1.2. Перегруппировки сульфониевых илидов

1.1.2.1. Перегруппировка Стивенса

1.1.2.2. [2,3]-Сигматропная перегруппировка

1.1.2.3. Перегруппировка Соммле-Хаузера

1.1.2.4. 1,5-Перегруппировки кетоилидов серы

1.1.2.5. Термические реакции сульфониевых илидов

1.1.2.6. Необычные превращения сульфониевых илидов

1.1.2.7. Взаимодействия сульфониевых илидов с электрофилами

1.1.3. Протекание реакции Виттига в случае илидов серы

1.1.4. Новая реакция циклизации имидозамещенных кетоилидов серы по типу реакции Виттига

1.2. Реакция Виттига в случае илидов фосфора

1.2.1. Реакция циклизации NjN-ацилзащищенных кетоилидов фосфора

1.2.2. Достоверность исследования свойств илидов расчетными методами

1.2.3. Факторы, влияющие на протекание реакции Виттига

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 42 2.1. Особенности структуры илидов серы и продуктов их реакций

2.1.1. Выбор квантово-химического приближения для расчета геометрических параметров

2.1.2. Влияние имидной группы на особенности строения илидов серы

2.1.3. Влияние заместителя в Р-положении на особенности строения илидов

2.1.4. Влияние заместителей в малеимидном фрагменте на строение сульфониевых кетоилидов

2.1.5. Строение продуктов трансформаций сульфониевых кетоилидов

2.2. Влияние особенностей строения К,Ы-ацилзащищенных кетоилидов серы на г термодинамическую предпочтительность превращений

2.2.1. Уточнение метода расчета термодинамической предпочтительности направлений трансформаций NjN-ацилзащищенных сульфониевых илидов 72 ® 2.2.2. Влияние структуры илидов серы на термодинамические предпочтительности реакций их циклизации

2.2.3. Влияние строения илидов серы на термодинамическую предпочтительность новой реакции внутримолекулярной циклизации и образования линейных продуктов

2.3. Исследование кинетических параметров и особенностей трансформаций малеимидзамещенных сульфониевых кетоилидов 83 2.3.1. Особенности строения интермедиатов и переходных состояний исследуемых реакций

•# 2.3.2. Реакционные пути циклизации N-малеилзащищенных илидов серы

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Оптимизация строения

3.1.1. Расчет HESSIAN-a

3.1.2. Расчет равновесного строения основных состояний с использованием метода последовательного приближения

3.1.3. Расчет равновесного строения переходных состояний с использованием метода последовательного приближения 3.2. Конформационный анализ

3.3. Расчет полной энергии

3.4. Расчет энтальпии реакций

3.5. Расчет термических зависимостей свободных энергий реакций

3.6. Учет влияния растворителя

ВЫВОДЫ