

DFT-ДОСЛІДЖЕННЯ НУКЛЕОФІЛЬНОСТІ ТРЕТИННИХ АМІНІВ У РЕАКЦІЇ КВАТЕРНІЗАЦІЇ

Якута П. О., Ютілова К. С., Швед О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
iakuta.p@donnu.edu.ua

Третинні аміни в органічній хімії виступають як реагенти або каталізатори цілого ряду реакцій. Біологічна і фармакологічна активність багатьох третинних амінів знаходить широке застосування у медицині. Аміни використовують як барвники і індикатори у промислових і дослідних цілях. Реакційна здатність амінів, в першу чергу, залежить від їх нуклеофільності, що зумовлена, головним чином, основністю, стеричною доступністю, поляризованістю атома Нітрогену. Зручною моделлю для кількісного визначення нуклеофільності третинних амінів R_3N є реакція їх кватернізації (1), в якій утворення четвертинних амонієвих солей відбувається під дією алкилгалогенідів $R'Hal$.



Метою роботи є встановлення впливу нуклеофільності третинних амінів як функції структури замісників на швидкість перебігу реакції кватернізації квантовохімічними методами. Об'єктами дослідження обрано метилбромід, амоніак і серія третинних амінів: триметиламін, диметилетиламін, метилдиетиламін, триетиламін. Розрахунки проведено методом DFT в наближенні B3LYP/6-31+G** (газова фаза). Знайдено перехідні стани (ПС) реакції (1) (рис.). Належність локалізованих ПС відповідній реакції доведена спусками за процедурою IRC у долини реактантів і продуктів. Геометрія розрахованих ПС відповідає механізму S_N2 .

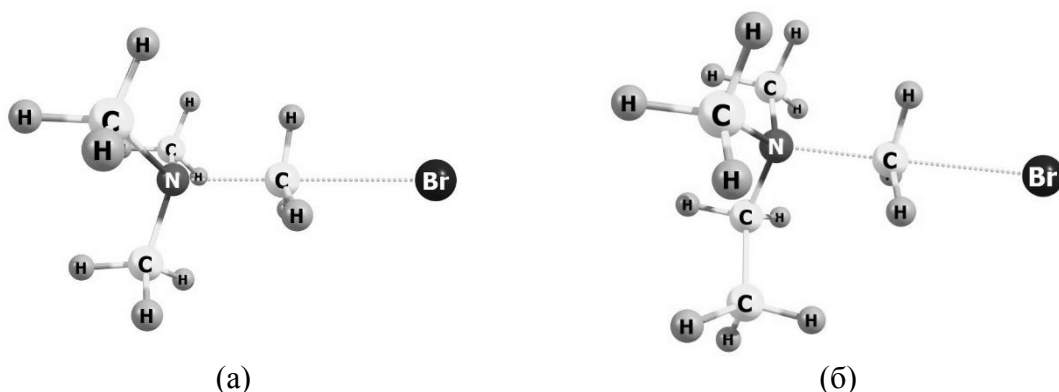


Рис. ПС реакції триметиламіну (а) та етилдиметиламіну (б) з метилбромідом

Результати проведених DFT-розрахунків показують, що збільшення об'єму замісників біля атома Нітрогену спричиняє зростання енергії активації і, відповідно, зниженню швидкості реакції кватернізації третинних амінів метилбромідом. Виходячи з термодинамічних параметрів реакції (1), встановлено залежність константи швидкості кватернізації третинних амінів від стеричних параметрів замісників. Отримані дані є основою прогнозування реакційної здатності третинних амінів у реакціях нуклеофільного заміщення.