

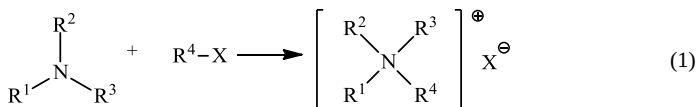
ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ТРЕТИННИХ АМІНІВ У РЕАКЦІЇ МЕНШУТКІНА КВАНТОВОХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Якута П. О., Дячок Д. А., Степанюк А. І., Ютілова К. С., Швед О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

iakuta.p@donnu.edu.ua

Третинні аміни приймають участь в органічних реакціях як нуклеофільні реагенти або основи, що зумовлено наявністю неподіленої пари електронів на атомі Нітрогену. Третинні аміни знаходять широке застосування в органічному синтезі, в тому числі у промисловості. Реактивність амінів визначається їх нуклеофільними властивостями, а також основністю, стеричними ефектами замісників біля реакційного центру, здатністю до поляризації. Для визначення нуклеофільності третинних амінів $R^1R^2R^3N$ як модельну взаємодію зручно застосовувати реакцію Меншуткіна (1) – кватернізацію третинних амінів у четвертинні амонієві солі за допомогою алкілгалогенідів R^4X , яка відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення.



Метою роботи є дослідження реакційної здатності третинних амінів як нуклеофільних реагентів у реакції Меншуткіна квантовохімічними методами. Об'єктами дослідження обрано галогеноалкан – бромометан, серію третинних амінів: триметиламін, диметилетиламін, метилдиетиламін, триетиламін та аміак.

Квантовохімічні розрахунки були виконані у програмному комплексі PC GAMESS/Firefly 8.2.0. Побудова та візуалізація структур досліджуваних об'єктів проведені у програмі ChemCraft. Оптимізація геометрії перехідних станів (ПС), реагентів і продуктів здійснена з використанням методу функціонала густини (DFT) в наближенні B3LYP/6-31+G** (газова фаза, 298,15 K). Належність локалізованих ПС (рис. 1) відповідній реакції доведена спусками за процедурою IRC у долини реагентів і продуктів. Геометрія розрахованих ПС відповідає механізму S_N2 .

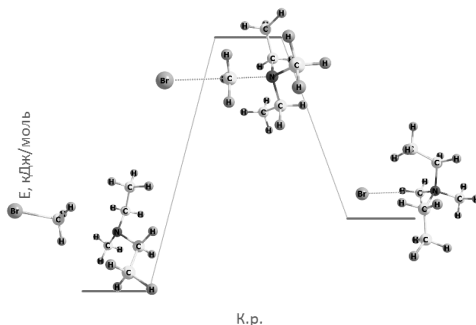


Рис. 1. Енергетичний профіль реакції метилдиетиламіну з бромометаном

Проведене DFT-дослідження показало, що величина енергії активації реакції (1) зростає зі збільшенням об'єму замісників у молекулі аміну. На основі активаційних параметрів реакції (1) встановлено кореляційну залежність логарифму константи швидкості кватернізації третинних амінів від стеричних параметрів замісників. Отримані дані є основою прогнозування реакційної здатності третинних амінів у реакціях нуклеофільного заміщення.