

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/17-52-11-60 Подраздел: Физическая органическая химия.
Цифровой идентификатор объекта – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-52-11-60>
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “*Бутлеровские чтения*”. <http://butlerov.com/readings/>
УДК 544.18 + 547.313. Поступила в редакцию 10 ноября 2017 г.

Индексы реакционной способности аминометилирования алкенов

© Фаттахов⁺ Альберт Ханифович, Вакулин* Иван Валентинович,
Галияхметов Азамат Раилевич, Латыпова Эльвира Разифовна
и Талипов* Рифкат Фаатович

¹ Кафедра органической и биоорганической химии. Химический факультет. Башкирский государственный университет. ул. Заки Валиди, 32. г. Уфа, 450076. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (347) 229-97-29. Email: al_fatt@mail.ru

² Department of Chemistry Marquette University Wehr Chemistry Building P.O. Box 1881. Milwaukee, WI-53201. Email: azamatne@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: алкены, аминометилирование, B3LYP и MP2 методы, NBO-анализ, индексы реакционной способности.

Аннотация

Аминометилирование алкенов – один из простых и удобных методов синтеза различных типов аминов. Реакция протекает в мягких условиях и позволяет в одну стадию вводить фрагмент $-CH_2-NH_2$ пригодный для последующих трансформаций. Не смотря на сходство механизмов реакций Манниха и Принса, возможность вовлечения алкенов в реакцию аминометилирования все еще остается недостаточно изученной. До сих пор круг вовлеченных алкенов в эту реакцию весьма ограничен, а перспективы его расширения теоретически не проработаны. Мы считаем, что важным инструментом оценки реакционной способности алкенов и, соответственно, определения их активности в реакции аминометилирования являются индексы реакционной способности. Поэтому поиск корректных индексов реакционной способности алкенов в реакции аминометилирования представляется актуальной задачей.

Рассмотрение общепринятых индексов реакционной способности таких, как частичный заряд на атоме, заселенность орбиталей, порядок связей, не дает возможности сформировать адекватную модель, описывающую реакционную способность алкенов в реакции аминометилирования.

Нами показано, что только на основе NBO анализа электронной структуры алкенов по результатам расчетов в приближениях B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p) может быть получена корректная модель активности алкенов. Корректные индексы реакционной способности, правильно учитывающие особенностей механизма реакции и структуру алкенов при двойной связи, получаются при рассмотрении неравномерности распределения электронной плотности π -связи двойной связи алкенов. Предлагаемые индексы хорошо согласуются с литературными данными по реакционной способности алкенов в реакциях аминометилирования и могут быть использованы для прогнозирования их реакционной способности.