

Сравнительный квантово-химический анализ реакций диазотирования анилинов и гетероциклических первичных аминов

В.А. Федорова¹

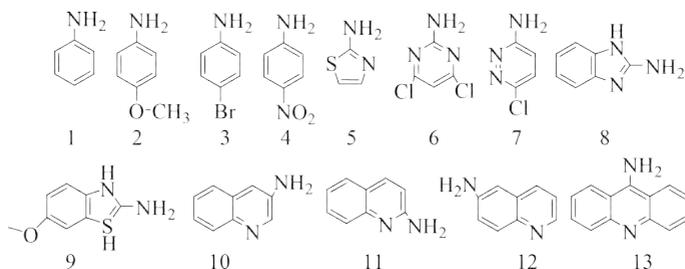
Научные руководители – д.х.н., профессор О.Х. Полещук¹;
аспирант А.Ж. Касанова²

²Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

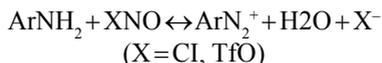
¹Томский государственный педагогический университет
634061, Россия, г. Томск, ул. Киевская, 60, Fedorvalya1006@mail.ru

Диазониевые соли ароматических и гетероциклических аминов широко применяются для синтеза различных производных ароматического ряда, в частности при синтезе органических красителей и лекарственных веществ.

В своей работе мы оценили термодинамическую возможность протекания реакций диазотирования гетероциклических первичных аминов [5–13] в сравнении с анилинами [1–4].



Все расчеты проведены с использованием стандартного пакета программ GAUSSIAN'09 методом DFT B3LYP/6-311G(d). В качестве модельной системы диазотирования рассмотрены реакции соответствующих аминов с нитрозилхлоридом (ClNO) и нитрозилтрифлатом (TfONO), поскольку подобные частицы постулируются в качестве активных интермедиатов, образующихся из азотистой кислоты в кислотных средах:



Вероятность протекания реакций была оценена по значению ΔG реакций диазотирования в газовой фазе, в полярном растворителе, в воде (табл. 1). Результаты показывают, что реакции диазотирования

Таблица 1. Свободные энергии (ΔG) реакций диазотирования в газовой фазе и в полярном водном растворе ($\Delta G_{\text{SOLVENT}}$), в воде (ΔG_{WATER}), вычисленные методом b3lyp/6-311(d) модель SRPM (Ккал/моль)

Амин	ΔG		$\Delta G_{\text{SOLVENT}}$		ΔG_{WATER}	
	X = Cl	X = TfO	X = Cl	X = TfO	X = Cl	X = TfO
1	96,69	59,30	-20,69	-36,53	-21,70	-37,32
2	84,16	46,78	-28,37	-44,21	-29,34	-44,96
3	99,52	62,14	-17,34	-33,18	-18,36	-33,97
4	114,51	77,12	-6,04	-21,88	-7,07	-22,69
5	116,63	79,24	-3,55	-19,39	-4,59	-20,21
6	132,35	94,96	13,69	-2,15	12,66	-2,96
7	123,29	85,90	3,54	-12,30	2,50	-13,12
8	110,92	73,53	-2,39	-18,23	-3,37	-18,99
9	104,66	67,27	-4,05	-19,89	-4,98	-20,60
10	97,00	59,62	-16,67	-32,52	-17,66	-33,28
11	102,56	65,17	-9,06	-24,90	-10,02	-25,64
12	95,35	57,96	-18,39	-34,23	-19,38	-35,00
13	94,39	57,01	-18,06	-33,90	-18,98	-34,60

первичных аминов термодинамически возможны за счет больших величин сольватации ионных продуктов реакции Ag^+ и X^- . Диазотирование в присутствии полярного растворителя наиболее термодинамически благоприятно для аминов (1, 2, 3, 10, 12, 13), а для (6, 7, 8) реакции диазотирования менее выгодны. Образование диазониевых солей – 6 в водном растворе могут быть исключены из рассмотрения, как маловероятные реакции по сравнению с другими.

Таким образом, показана термодинамическая возможность протекания реакций диазотирования гетероциклических первичных аминов с использованием квантово - химических методов расчета.

Список литературы

1. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул.– Томск: Издательство ТПУ, 2006.– 146 с.
2. Третьяков А.Н. диссертация канд.хим. наук.– Томск: НИ ТПУ, 2011.– 104 с.