

На правах рукописи



ЖИВОТЯГИНА

Светлана Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ АЗОМЕТИНОВ И ИХ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ЖИДКОФАЗНОМ
КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иваново – 2005

Работа выполнена на кафедре органической и биологической химии биолого-химического факультета Ивановского государственного университета.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор
Клюев Михаил Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Исляйкин Михаил Константинович,
кандидат химических наук,
Зданович Сергей Антонович

Ведущая организация - Ярославский государственный университет им. Г.П. Демидова.

Защита состоится «31» октября 2005 г. в 10 ч. на заседании диссертационного совета Д.212.063.01 при ГОУВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет” по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО “ИГХТУ” по адресу: г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «24» сентября 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



ХЕЛЕВИНА О.Г.

2006-4
15938

218 2540

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Азометины, или основания Шиффа, относятся к числу малоизученных соединений, однако, имеют довольно обширную область применения. Они служат исходным сырьем для производства ценных лекарственных препаратов, биологически активных веществ, жидких кристаллов, ингредиентов резиновых смесей и ингибиторов кислотной коррозии. Кроме того, восстановление азометинов приводит к образованию аминов разнообразного строения, которые в свою очередь относятся к числу важнейших продуктов общего и тонкого органического синтеза.

Применение квантово-химических методов исследования позволяет прогнозировать реакционную способность органических соединений без проведения эксперимента. Наибольшую значимость приобретают такие теоретические результаты, которые невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить экспериментальными средствами.

Цель работы

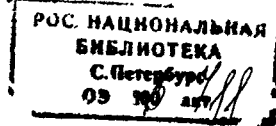
Целью настоящего исследования является изучение взаимосвязи между химической структурой азометинов (квантово-химическими параметрами молекул) и их реакционной способностью в жидкофазном каталитическом гидрировании.

Научная новизна:

С применением полуэмпирических, квантово-химических методов исследования впервые:

- изучены и систематизированы особенности геометрического и электронного строения молекул 14 ароматических аминов, 6 алифатических альдегидов, фурфурала, 43 азометинов и 30 енаминов, построенных на их основе;
- проведено теоретическое изучение таутомерного равновесия азометин – енамин, показавшее, что в изученных условиях таутомеры находятся в эквимолекулярном соотношении;
- проведено моделирование влияния растворителя на процесс восстановления молекул азометинов с использованием супермолекулярного и континуального подходов, согласно которому изученные растворители ускоряют восстановление $>C=N-$ связи, через увеличение эффективного суммарного заряда на ней.

Для сопоставления результатов квантово-химических расчетов с реакционной способностью молекул азометинов в жидкофазном



каталитическом гидрировании проведено жидкофазное каталитическое гидроаминирование ряда алифатических альдегидов ароматическими аминами, в двух растворителях (этанол, 2-пропанол), при температурах $T = 298\text{K}, 308\text{K}, 318\text{K}$; 1 атм. H_2 , 0,05г Pd/C, содержание палладия 1 мас.%. Показано, что скорость восстановления $>\text{C}=\text{N}$ - связи зависит от величины эффективного суммарного заряда на ней.

Практическая значимость работы:

Исследование строения молекул азометинов с помощью квантово-химических методов, и систематизация полученных данных позволяют прогнозировать скорость восстановления азометинов, не проводя кинетического эксперимента.

Полученные квантово-химические параметры изученных соединений могут быть использованы в качестве справочных данных.

Апробация работы:

Результаты исследований были доложены и обсуждались на:

Межвузовской научно-технической конференции "Молодые ученые - развитию текстильной и легкой промышленности" (Поиск 2003),(Иваново,2003г); Фестивале студентов, аспирантов и молодых ученых "Молодая наука в классическом университете"(Иваново, 2003г, 2004г, 2005г.); VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» (Москва, 2002г);, I и II Школе –семинаре «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», (Иваново, 2003г, 2005г.); Научной конференции "Научно–исследовательская деятельность в классическом университете: теория, методология и практика“, (Иваново, 2003г, 2004г, 2005г.); Всероссийской научной конференции "Молодые женщины в науке", (Иваново, 2004г); IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", (Плес, Россия, 2004г.); Тезисы VIII молодежной научной школе-конференции по органической химии, (Казань, 2005г.); I Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность», (Иваново, 2005г.).

Публикации:

Основное содержание диссертации опубликовано в 6 статьях и 13 тезисах докладов.

Объем и структура работы:

Диссертация состоит из введения, обзора литературы,

экспериментальной части, обсуждения результатов, итогов работы, списка литературы и приложения. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, включая: 26 рисунков, 17 схем, 31 таблицу и приложение. Список литературы включает 176 наименований источников литературы отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы

Во введении сформулированы актуальность и цель диссертационной работы, приведена ее научная новизна и практическая значимость. Приведены сведения об апробации работы и публикациях.

В обзоре литературы освещены возможности современных квантово-химических методов расчетов в определении строения отдельных молекул, молекулярных ассоциатов или фрагментов твердых тел, а также описания механизмов химических реакций на молекулярном уровне.

Рассмотрены основные методы и условия синтеза аминов методом гидрогенизационного аминирования кислородсодержащих соединений азотсодержащими.

В экспериментальной части описаны квантово-химические методы исследования индивидуальных молекул и методы, учитывающие влияние растворителя, а также методики очистки реагентов, синтеза и активации катализатора, гидрогенизационного аминирования, хроматографического анализа реакционных смесей.

Обсуждение результатов состоит из шести разделов.

1. Исследование структуры молекул ароматических аминов и некоторых алифатических альдегидов

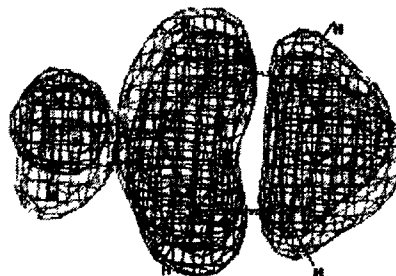


Рис. 1 Вид ВЗМО молекулы анилина

Для изучения реакции образования азометинов, с помощью квантово-химических методов нами были изучены молекулы аминирующих агентов (ароматических аминов) (табл. 1).

ВЗМО амина является π молекулярная орбиталь, электронная плотность которой охватывает и атомы углерода бензольного кольца и атом азота (рис. 1).

Для связи -N-C- - она носит

разрыхляющий характер, коэффициенты при $p\pi$ атомной орбитали азота на ВЗМО приведены в табл.1. Введение алкильной группы в бензольное кольцо приводит к изменению вклада $p\pi$ - орбитали атома азота в ВЗМО молекул замещенных анилинов. Он снижается по сравнению с молекулой анилина. Следует так же отметить, что заряд на атоме азота аминогруппы изменяется незначительно. В геометрических параметрах изменений не происходит.

Таблица 1

Энергетические, электронные и геометрические характеристики ароматических аминов

№	Название соединения	Евзмо Енсмо	q(N)	$p\pi(N)$	Геометрические параметры
1	Анилин	-8,522 0,639	-0,325	0,508	$r(C-N)=1,40\text{Å}$ $r(N-H)=0,99\text{Å}$ $\angle NHN=113,10^\circ$
2	о-Метил-анилин	-8,435 0,600	-0,325	0,483	$r(C-N)=1,40\text{Å}$ $r(N-H)=0,99\text{Å}$ $\angle NHN=112,93^\circ$
3	м-Метил-анилин	-8,476 0,606	-0,327	0,485	$r(C-N)=1,40\text{Å}$ $r(N-H)=0,99\text{Å}$ $\angle NHN=113,02^\circ$
4	п-Метил-анилин	-8,355 0,615	-0,325	0,465	$r(C-N)=1,40\text{Å}$ $r(N-H)=0,99\text{Å}$ $\angle NHN=112,98^\circ$
5	п-Этил-анилин	-8,379 0,622	-0,326	0,468	$r(C-N)=1,40\text{Å}$ $r(N-H)=0,99\text{Å}$ $\angle NHN=112,99^\circ$

Так же были проведены квантово-химические расчеты молекул линейных и разветвленных алифатических альдегидов: гептаноля, октаноля, пропаноля, 2-этилбутаноля, 3-метилбутаноля, 2-метилпентаноля (табл.2). Значения эффективного отрицательного заряда на атоме углерода карбонильной группы в молекулах алифатических альдегидов отличаются незначительно. Вклады $p\pi$ - орбитали атома углерода в НСМО молекул альдегидов почти одинаковы. Длины связей $-C-H$ и $-C=O$, в карбонильной группе остаются неизменными. Значения валентных углов для молекул линейного строения имеют близкие величины, для альдегидов разветвленного строения значения угла $\angle HCO$ незначительно отличаются. Разветвление углеродного скелета приводит к уменьшению энергии ВЗМО.

Реакции образования азометинов протекают при участии ВЗМО молекулы амина и НСМО молекулы альдегида.

Таблица 2

Энергетические, электронные и геометрические характеристики ряда алифатических альдегидов

№	Название соединения	Евзмо Еясмо	q(C)	рл(C)	Геометрические параметры
1	Гептаналь	-10,574 0,869	0,183	0,781	r(C-H)=1,11Å r(C=O)=1,23Å ∠НСО=121,41°
2	Октаналь	-10,572 0,868	0,184	0,781	r(C-H)=1,11Å r(C=O)=1,23Å ∠НСО=121,41°
3	Пропаналь	-10,589 0,866	0,183	0,781	r(C-H)=1,12Å r(C=O)=1,23Å ∠НСО=121,45°
4	2-Этилбутаналь	-10,413 0,926	0,186	0,782	r(C-H)=1,11Å r(C=O)=1,23Å ∠НСО=121,21°
5	3-Метил- бутаналь	-10,553 0,892	0,184	0,780	r(C-H)=1,11Å r(C=O)=1,23Å ∠НСО=121,37°
6	2-Метил- пентаналь	-10,438 0,919	0,188	0,783	r(C-H)=1,11Å r(C=O)=1,23Å ∠НСО=121,76°

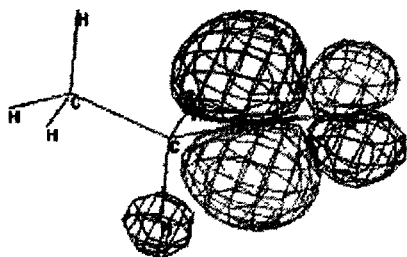


Рис. 2 Вид НСМО молекулы пропаналь

НСМО алифатических альдегидов, это π разрыхляющая молекулярная орбиталь, локализованная на карбонильном фрагменте (-C=O) (рис. 2). Коэффициенты при рл атомной орбитали углерода на НСМО также приведены в табл.2.

2. Анализ ВЗМО и НСМО реагирующих молекул

Первые стадии химического взаимодействия определяют, как правило, граничные орбитали реагирующих молекул. Энергетические параметры ВЗМО и НСМО реагирующих молекул позволяют говорить

о направлении изменения их реакционной способности по отношению к химическим превращениям. В зависимости от разности граничных орбиталей реагентов, реакции разделяют на имеющие зарядовый и орбитальный контроль. Оценить вклад зарядовых и орбитальных факторов в изменении полной энергии процесса можно с помощью уравнения (1), предложенного Клоппманом :

$$\Delta E_{\text{полн}} = -q_r q_s / R_{rs} \epsilon + \Delta S + \Sigma \Sigma (C_r^m C_s^n \Delta \beta_{rs})^2 / (E_m^* - E_n^*) \quad (1)$$

где $\Delta E_{\text{полн}}$ – изменение полной энергии при частичном образовании связи между атомом s молекулы электронодонора и атомом t молекулы электроакцептора в растворителе с диэлектрической постоянной ϵ ; C_r^m – коэффициент АО атома r в молекулярной орбитали m молекулы нуклеофила; C_s^n – коэффициент АО атома s в молекулярной орбитали n молекулы электрофила; β_{rs} – резонансный интеграл; E_m и E_n – величины, характеризующие энергии молекулярных орбиталей m и n в молекулах реагентов; q_r и q_s – полные заряды атомов r и s в изолированных молекулах реагентов.

Орбитальную энергию взаимодействия молекул ($E_{\text{орб.}}$), при постоянстве зарядового и сольватационного членов внутри данной серии, можно рассчитать по формуле (2):

$$E_{\text{орб.}} = - \frac{2(C_r C_s \beta_{rs})^2}{E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}} \quad (2)$$

где C_r^2 – вклад $p\pi$ – орбитали атома азота в ВЗМО амина; C_s^2 – вклад $p\pi$ – орбитали атома углерода в НСМО альдегида; β_{rs}^2 – резонансный интеграл; $E_{\text{ВЗМО}}$ – энергия высшей занятой молекулярной орбитали молекулы амина; $E_{\text{НСМО}}$ – энергия нижней свободной молекулярной орбитали молекулы альдегида.

Учитывая, что аминирующий агент внутри одной серии один и тот же, удобно приводить значения $E_{\text{орб.}}$ в единицах β_{rs}^2 , табл.3.

Таблица 3

Орбитальная составляющая энергии взаимодействия

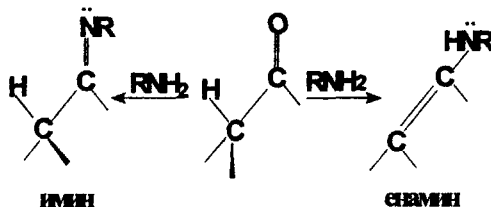
$E_{\text{орб.}} \beta_{rs}^2 \cdot 10^{-2}$ [эВ]

Взаимод. мол-лы	Гепта-наль	Окта-наль	Пропан-наль	2-этил-бутаналь	3-метил-бутаналь	2-метил-пентаналь
Анилин	3,35	3,35	3,35	3,34	3,33	3,35
о-Метил-анилин	3,05	3,06	3,06	3,05	3,04	3,06
м-Метил-анилин	3,04	3,04	3,05	3,03	3,03	3,04
п-Метил-анилин	2,86	2,86	2,86	2,85	2,84	2,86
п-Этил-анилин	2,89	2,89	2,89	2,88	2,87	2,84

Сравнивая данные табл.3, можно сказать, что при изменении строения углеводородного скелета алифатических альдегидов значение орбитальной составляющей меняется незначительно. При изменении строения аминирующего агента орбитальная составляющая изменяется в следующей последовательности: *анилин* > *о-метиланилин* > *м-метиланилин* > *п-этиланилин* > *п-метиланилин*. Используя этот ряд можно предсказать реакционную способность аминов в реакции образования азометинов. Наибольшая энергия взаимодействия характерна для анилина, следовательно, анилин будет наиболее реакционноспособен, наименее реакционноспособным в данном случае будет п-метиланилин.

3. Влияние строения молекул азометинов на их квантово-химические параметры

В реакции гидроаминирования первичный амин взаимодействует с карбонильным соединением через образование азометина, который затем восстанавливается до вторичного амина. В случае реакций образования азометинов, полученных на основе амина и алифатического альдегида имеет место прототропная таутомерия. Для ряда рассматриваемых субстратов впервые изучено таутомерное равновесие в системе азометин ↔ енамин. Квантово-химическое исследование показало, что в реакционной массе таутомеры должны находиться в соотношении 1:1, но следует отметить, что на соотношение азометин : енамин очень влияет среда растворителя в котором протекает реакция. Енамины получают с удовлетворительными выходами только в неполярных средах, поскольку в нашей работе рассматривается влияние полярных растворителей, то енаминная форма будет образовываться в незначительных количествах. Поэтому в рамках нашей работы дальнейшее изучение енаминной формы не проводилось.



Проведен расчет молекул азометинов, образующихся при взаимодействии первичного ароматического амина с исследуемыми альдегидами.

Распределение электронной плотности в молекулах азометинов с алифатическим фрагментом, свидетельствует о том, что имеется

только один реакционный центр, т.к. максимум электронной плотности сосредоточен в области двойной связи $-C=N-$ (рис.3).

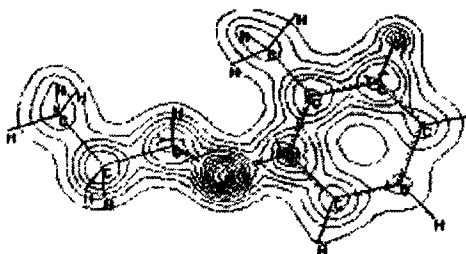


Рис.3. Распределение электронной плотности в молекуле пропилиден-о-метиланилина

Энергии ВЗМО и НСМО практически одинаковы для всех субстратов. Заряды на реакционных центрах отличаются незначительно. Длина связи $-C=N$, практически не изменяется. Торсионный угол между плоскостями бензольного и алифатического

фрагмента варьируется в области от 178,08 до 179,98. Угол выхода двойной связи из плоскости бензольного кольца составляет 34-40°.

4. Квантово-химическое моделирование влияния растворителя на процесс восстановления некоторых азометинов

Так как реакции гидроаминирования протекают в жидкой фазе, то было проведено моделирование влияния растворителя на процесс восстановления азометинов. Для этого методом AM1 рассчитаны их аддукты с молекулами растворителей. В качестве растворителей взяты этанол и 2-пропанол, как наиболее часто используемые в эксперименте.

Наибольшее влияние на изменение квантово-химических характеристик молекул субстратов, оказывают молекулы растворителя, образующие с ним водородные связи. В связи с этим, нами рассчитаны аддукты субстратов с одной молекулой спирта.

Чтобы проследить тенденции в изменении зарядов на реакционных центрах молекул субстратов с увеличением количества молекул растворителя в сольватной оболочке, рассчитаны аддукты нескольких молекул азометинов (пропилиденанилина, пропилиден-о-метиланилина, пропилиден-п-этиланилина) с 2-3 молекулами растворителя.

Моделирование взаимодействия молекул субстрата с несколькими молекулами спирта проводили, учитывая распределение электронной плотности в изучаемой молекуле. Молекулы растворителя добавляли в расчетную систему так, чтобы они были расположены около реакционного центра субстрата (связи $>C=N-$), так

как на ней сосредоточен максимум электронной плотности (рис.3). Результаты расчетов представлены в табл.4.

При введении молекулы растворителя изменяются электронные характеристики молекул субстратов. Эффективный суммарный заряд на имино- группе приобретает более отрицательное значение. Увеличение количества молекул растворителя в сольватной оболочке усиливает эту тенденцию (табл.4). Следует отметить, что в среде этилового спирта заряды на реакционном центре молекул азометинов имеют более отрицательные значения, чем в среде 2-пропанола.

Из литературы известно, что при активации на палладиевых кластерах водород приобретает положительный заряд. Поэтому можно предположить, что чем более отрицательное значение будет иметь заряд на реакционном центре, тем выше скорость гидрирования субстрата. По данным расчетов можно сказать, что в среде этилового спирта, гидрирование азометинов будет протекать с большей скоростью, чем в среде 2-пропанола, что и подтверждается экспериментально (см. раздел 6).

Проведено моделирование полной сольватной оболочки для некоторых молекул пропилиденанилинов (пропилиденанилина, пропилиден-о-метиланилина, пропилиден-п-этиланилина). Рассчитанные характеристики изучаемых молекул, так же приведены в табл.4.

Сопоставляя квантово-химические расчеты изолированной молекулы с расчетами в растворителе, можно сказать, что в растворителе молекулы азометинов подвергаются дополнительной поляризации, заряд на реакционном центре субстрата увеличивается, причем приблизительно на одну и ту же величину для каждого субстрата.

5. Жидкофазное гидрирование некоторых фурфурилиденов

Проведено квантово-химическое изучение молекул азометинов, полученных на основе фурфурала, анилина и двенадцати его замещенных. Рассчитаны экспериментальные и геометрические характеристики указанных молекул. Проведено моделирование влияния растворителя (этанол или 2-пропанол) и получены квантово-химические параметры сольватированных фурфурилиденов. Оказалось, что введение растворителя приводит к большей поляризации изученных молекул и увеличению эффективного

Таблица 4

Квантово-химические характеристики изолированных молекул пропилиденанилинов и их параметры в окружении 1,2,3 молекул растворителя

		Расчеты методом AM1, программы Hyper Chem							Расчеты методом AM1-SM1, программы AMSOL	
		Без растворителя	1 молекула		2 молекулы		3 молекулы			
Пропиленанилин	Характ-ки мол-л	-	этанол	2- пропа- нол	этанол	2- пропа- нол	этанол	2- пропа- нол	Изолиро- ванная мол-ла	Мол-ла в окружении мол-л р-ля
	Евзмо	-9 082	-9,124	-9,152	-9,172	-9,241	-9,102	-9,172	-9,071	-9,438
	q(N)	-0,152	-0,171	-0,162	-0,181	-0,178	-0,184	-0,181	-0,149	-0,205
	q(C)	-0,141	-0,041	-0,045	-0,041	-0,040	-0,043	-0,040	-0,049	-0,038
	q(N=C)	-0,201	-0,213	-0,211	-0,224	-0,221	-0,230	-0,226	-0,198	-0,243
	R(N=C)	1,288	1,288	1,287	1,289	1,288	1,288	1,288	1,287	1,287
Пропилено- мстиланилин	Евзмо	-8,944	-8,965	-9,057	-9,139	-9,028	-8,993	-9,171	-8,946	-9,289
	q(N)	-0,154	-0,166	-0,167	-0,178	-0,170	-0,189	-0,187	-0,148	-0,195
	q(C)	-0,047	-0,047	-0,044	-0,046	-0,051	-0,041	-0,039	-0,052	-0,047
	q(N=C)	-0,202	-0,212	-0,207	-0,222	-0,218	-0,227	-0,221	-0,200	-0,242
	R(N=C)	1,288	1,288	1,287	1,288	1,288	1,289	1,288	1,288	1,288
Пропилен-л- этиланилин	Евзмо	-8,895	-9,001	-8,996	-8 903	-9,082	-8,913	-9,187	-8,864	-9,204
	q(N)	-0,151	-0,168	-0,167	-0,176	-0,168	-0,190	-0,185	-0,148	-0,204
	q(C)	-0,052	-0,047	-0,046	-0,049	-0,052	-0,041	-0,034	-0,053	-0,044
	q(N=C)	-0,203	-0,215	-0,213	-0,225	-0,220	-0,231	-0,229	-0,202	-0,248
	R(N=C)	1,288	1,288	1,288	1,289	1,288	1,288	1,288	1,288	1,288

отрицательного заряда на $>C=N-$ связи фурфурилдена, причем величина дополнительного заряда зависит как от природы растворителя, так и от строения фурфурилдена. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по гидрированию фурфуриленов в присутствии Pd/C. Показано, что скорость реакции увеличивается с ростом заряда на реакционном центре (связи $>C=N-$) фурфурилдена.

6. Гидрогенизационное аминирование алифатических альдегидов ароматическими аминами

Впервые изучено гидрогенизационное аминирование октанала и пропанала анилином, о-метиланилином и п-этиланилином, а также 2-этилбутанала о-метиланилином и п-этиланилином. Реакции проводились в следующих условиях: 1 ммоль амина, 3 ммоль альдегида; 10 мл растворителя (этанол, 2-пропанол), $T=$, 298К, 308К, 318К; 1 атм. H_2 , 0,05г Pd/C, содержание палладия 1 мас.%. Результаты эксперимента приведены в табл.5.

Таблица 5

Значения наблюдаемых констант скорости восстановительного аминирования октанала, пропанала, 2-этилбутанала анилином, о-метиланилином и п-этиланилином в этаноле

№	Название азометина	$k_{эф}$, моль/(л*с*г кат.)		
		T=298 К	T=308 К	T=318 К
1	Октилиденанилин	160	255	418
2	Пропилиденанилин	185	270	456
3	2-Этилбутилиденанилин	246	339 (эксп.) 345 (расч.)	581
4	Октилиден-о-метиланилин	141	223	346
5	Пропилиден-о-метиланилин	163	250	375
6	2-Этилбутилиден-о-метиланилин	206	310	496
7	Октилиден-п-этиланилин	245	291	561
8	Пропилиден-п-этиланилин	274	315	593
9	2-Этилбутилиден-п-этиланилин	353	386	695

Условия: 1 ммоль амина, 3 ммоль альдегида, 10 мл этанола, 1 атм. H_2 , 0,05г Pd/C, содержание палладия 1 мас.%. Ошибка определения константы – 6%.

Сопоставление квантово-химических расчетов с результатами гидрирования, показало, что с ростом заряда на реакционном центре субстрата, значение эффективной константы скорости увеличивается (рис.4). Зависимость близка к линейной ($r = 0,94 \pm 0,02$) и описывается уравнением (3):

$$\lg k = (-25,71 \pm 3,67)q - (3,07 \pm 0,78) \quad (3).$$

Для проверки применимости полученного уравнения изучено жидкофазное гидрогенизационное аминирование 2-этилбутанала анилином (табл.5, поз.3). Согласно расчету по уравнению 3, величина эффективной константы скорости реакции составила 345 (моль/(л*с*г кат.)), тогда как эксперимент дает 339 (моль/(л*с*г кат.)). Таким образом, расхождение рассчитанной и экспериментальной величины эффективной константы скорости реакции составило менее 3%, что ниже ошибки эксперимента.

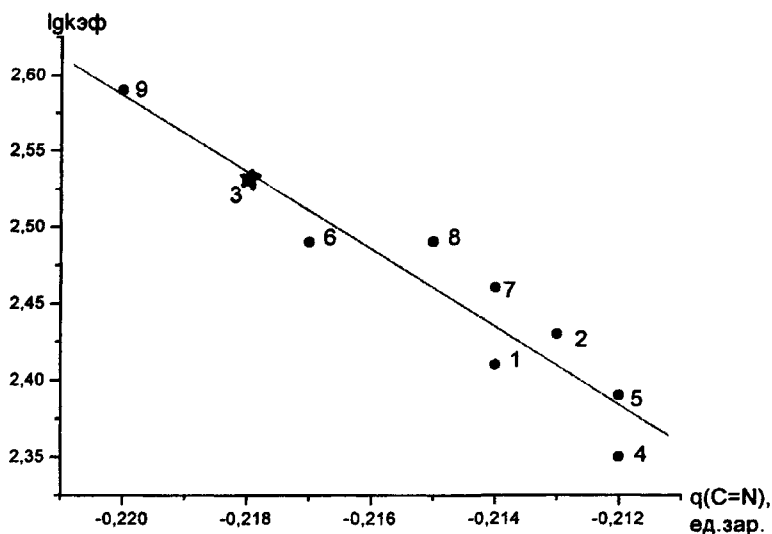


Рис.4 Зависимость логарифма наблюдаемых констант скорости от суммарного заряда на реакционном центре изученных молекул (условия реакции и обозначение субстратов см. в табл.5, $T=308K$)

Основные выводы

1. С применением полуэмпирических, квантово-химических методов исследования впервые изучены и систематизированы особенности геометрического и электронного строения молекул 14 ароматических аминов, 6 алифатических альдегидов, фурфурала, 43 азометинов и 30 енаминов построенных на их основе. Квантово-химическое изучение реакций образования азометинов, показало, что по мере сближения молекул альдегида и амина орбитальная составляющая будет вносить все больший вклад в энергию взаимодействия молекул, а зарядовая меньший, причем в реакциях участвуют ВЗМО амина и НСМО альдегида.

2. Проведено теоретическое изучение таутомерного равновесия азометин – енамин, показавшее, что в изученных условиях таутомеры находятся в эквимолекулярном соотношении.

3. Впервые проведено моделирование влияния растворителя на процесс восстановления молекул азометинов (супермолекулярный и континуальный подход). Тенденции изменения энергетических и электронных характеристик, полученных с использованием обоих подходов, носят одинаковое направление: и в том и в другом случае суммарный отрицательный заряд на реакционном центре молекул азометинов в среде растворителя увеличивается, по сравнению с изолированной системой.

4. Квантово-химическое изучение молекул азометинов показало, что скорость аминирования зависит от природы углеводородного скелета альдегида: альдегиды с разветвленным углеводородным скелетом аминируются легче, чем с линейным. Заместители в углеводородном радикале в α -положении по отношению к двойной связи приводят к увеличению суммарного заряда на реакционном центре и росту скорости гидроаминирования. Заместители в углеводородном скелете алкильного радикала в β -положении по отношению к двойной связи и радикалы нормального строения не оказывают значительного влияния на величину суммарного заряда на реакционном центре и скорость процесса. Установлено, что введение электронодонорных групп в ароматическое кольцо амина увеличивает заряд на реакционном центре, что приводит к увеличению скорости реакции, а электрооакцепторные заместители, снижают величину суммарного заряда на имино- группе, замедляя восстановление молекул азометинов.

5. Сопоставление реакционной способности изучаемых субстратов в жидкофазном каталитическом гидрировании с результатами их квантово-химических расчетов показало возможность использования величины эффективного заряда на реакционном центре субстратов ($>C=N$ -связи) (q) в качестве индекса реакционной способности. Получено уравнение, достаточно адекватно описывающее влияние эффективного заряда на скорость реакции. Проверка уравнения показала, что рассчитанное и экспериментальное значение эффективной константы скорости близки по своей величине. Это позволяет прогнозировать реакционную способность неизученных азометинов, не проводя эксперимент.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Животягина С.Н., Волкова Т. Г., Клюев М. В.. Квантово-химическое моделирование взаимодействия ненасыщенных соединений с растворителями // Тез. докл. Межвузовской научно-технической конференции "Молодые ученые -развитию текстильной и легкой промышленности" Иваново, 2002.-С.282-283.

2. Клюев М.В., Волкова Т.Г., Лура Б.Б., Давыдова А.А., Животягина С.Н., Абдуллаев М.Г. Использование квантово-химических расчетов для изучения строения активных центров катализаторов и механизмов гидрирования // Тез. докл. VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» Москва, 2002, -С.178-179

3 Животягина С.Н., Волкова Т. Г., Клюев М. В.. Моделирование образования водородной связи в системе субстрат-растворитель В кн. "Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул." Иваново, 2003, - С.42-44.

4. Клюев М.В., Волкова Т.Г., Лура Б.Б., Давыдова А.А., Животягина С.Н.Абдуллаев М.Г. Квантово-химические расчеты для изучения строения активных центров катализаторов и механизма гидрирования. В кн. "Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул.", Иваново 2003г, -С.30-33.

5. Волкова Т. Г., Животягина С.Н., Клюев М. В.. Квантово-химический подход к изучению реакции образования азометинов // Тез. докл. Науч. конф. "Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: теория, методология и практика ", Иваново, 2003г,- С.30-31.

6. Животягина С.Н.. Квантово-химическое изучение реакции образования (2-метилпропилиден) анилина // Тез. докл. науч. конф. “Молодая наука в классическом университете”, ИвГУ 2003г, - с.15.
7. Животягина С.Н., Волкова Т. Г., Клюев М. В. Квантовохимическое изучение специфической сольватации субстратов в жидкофазном гидрировании // Известия вузов. Химия и химическая технология.- 2004г., Т.47, Вып.9.- С 42 – 45.
8. Волкова Т. Г., Животягина С.Н., Клюев М. В., Лура Б.Б. Сопоставление результатов квантово-химических расчетов молекул фурфурала, ряда аминов и азометинов, полученных на их основе, с реакционной способностью $C=N$ связи в гидрировании // Тез. докл. науч. конф. “Научно–исследовательская деятельность в классическом университете: теория, методология и практика “, Иваново, 2004, -С 26-27.
9. Животягина С.Н., Волкова Т. Г., Клюев М. В. Гидрирование азометинов: квантово-химическое моделирование влияния растворителя // Тез. докл. Всероссийской науч. конф. “Молодые женщины в науке”, Иваново, 2004, -С. 221-222.
10. Животягина С.Н. Моделирование переходного состояния реакции взаимодействия фурфурола и анилина // Тез. докл. науч. конф. фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых “Молодая наука в классическом университете”, Иваново, 2004, С.9-10.
11. Животягина С.Н., Волкова Т. Г., Клюев М. В., Лура Б.Б. Изучение реакционной способности азометинов, полученных на основе фурфурала, анилина и ряда его производных // Тез. докл. IX Международной конф. “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, Россия, Плес, 2004г, -С.199.
12. Животягина С.Н., Волкова Т. Г., Клюев М. В., Абдуллаев М.Г., Лура Б.Б. Квантовохимическое моделирование жидкофазного гидрирования некоторых фурфурилиденов // Вестник ИвГУ, серия «Биология. Химия. Физика. Математика.», 2004г., Вып.3- С.62-66.
13. Кочетова Л.Б., Клюев М.В., Животягина С.Н., Абдуллаев М.Г. Квантовохимический подход к изучению реакции гидрогенизационного аминирования алифатических альдегидов пиридинкарбонowymi кислотами на палладиевых катализаторах // Тез. докл. науч. конф. “Научно–исследовательская деятельность в классическом университете: теория, методология и практика “, Иваново, 2005, -С.23-25.

14. Животягина С.Н., Магдалинова Н.А., Теоретическое исследование молекул азометинов и таутомерных им енаминов, полученных на основе анилина, его производных и ряда алифатических альдегидов // Тез. докл. науч. конф “Молодая наука в классическом университете”, Иваново, 2005, -С.5.
15. Животягина С.Н., Клюев М. В., Волкова Т. Г., Магдалинова Н.А. Взаимосвязь строения молекул некоторых азометинов с их электронными и геометрическими характеристиками // Тез. докл. П школы –семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2005, -С.73.
16. Животягина С.Н., Клюев М. В., Волкова Т. Г., Магдалинова Н.А. Изучение взаимосвязи между химической структурой азометинов и их реакционной способностью // Тез. докл. VIII научной школы-конференции по органической химии, Казань, 2005,- С 35.
17. Магдалинова Н.А., Корсаков А.С., Животягина С.Н., Клюев М. В., Гиричева Н.И. Квантово-химическое изучение геометрического строения молекул некоторых азометинов // Тез. докл. IVсероссийской школы-конференции «Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность», Иваново, 2005г., -С19.
18. Животягина С.Н., Клюев М. В., Волкова Т. Г. Квантово-химические параметры строения молекул некоторых азометинов // В кн. «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2005г., -С.53-68.
19. Животягина С.Н., Клюев М. В., Волкова Т. Г., Магдалинова Н.А. Моделирование влияния растворителя на процесс восстановления пропилиденанилинов // Вестник ИвГУ, серия «Биология. Химия. Физика. Математика.», 2005г., Вып.3,- С. 24-29

Животягина Светлана Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ
АЗОМЕТИНОВ И ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В
ЖИДКОФАЗНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ
ГИДРИРОВАНИИ**

А в т о р е ф е р а т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Подписано в печать

Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать плоская.

Усл. печ. л. 1,16. Уч. – изд. л. 0,80. Тираж 100 экз.

Издательство «Ивановский Государственный Университет»

153025, Иваново, ул. Ермака, 39.

№ 17766

РНБ Русский фонд

2006-4

15938