

Kokkuvõte bakalaureusetööst „Sekundaarse amiini 1,2-liitumine α,β -küllastumata aldehüüdile: kvantkeemiline modelleerimine“

Autor: Andre Roden

Juhendaja: Merle Uudsemaa

Keemiainstituut

Reaktsioonis, kus osalevad α,β -küllastumata aldehüüd, *N*-bensüülaminokrotonaat ja dietüülamiin, tekivad olulised farmakofoorid 3-asabitsüklo[3.2.0]heptaani derivaadid. Käesolevas töös uuriti selles reaktsioonis tõenäoliselt toimuvat 1,2-liitumist α,β -küllastumata aldehüüdi ja sekundaarse amiini vahel. Aldehüüdiks võeti krotoonaldehüüd ja amiinideks dietüülamiin ja *N*-bensüül-4-aminometüülkrotonaat. Siirdeoleku leidmiseks viidi läbi QST3 ja IRC arvutused, lisaks ühepunktisarvutused tehti võrdluse eesmärgil nelja meetodiga: B3LYP, MPW1K, B3PW91 ja M06.

MPW1K annab termokeemia tulemustena energiaparandused märkimisväärselt madalamad, kui teised meetodid. M06 annab väga madalaid lahustit arvestavaid energiad. Üldiselt annab B3LYP kõige kõrgemad energiad, M06 kõige madalamad ja MPW1K ja B3PW91 jäävad nende vahele, vahed on mitmekümne kilodžaulilised, mis võib uuritud reaktsioonide puhul tähendada vahet toimuva ja mittetoimuva reaktsiooni vahel. Tulemusi arvestades võib hinnata parimaks meetodiks M06.

Leidis kinnitust välja pakutud reaktsioonimehhanism. Esimese sammuna toimub sekundaarse amiini nukleofiilne atakk aldehüüdi karbonüülsele süsinikule, mille käigus katkeb karbonüülse kaksiksideme π -side süsiniku ja hapniku aatomi vahel. Teise sammuna võtab alusena käituv amiin moodustunud vaheühendi lämmastiku küljest happelise vesiniku, kust kolmanda sammuna kantakse omakorda see üle vaheühendi anioonsele hapnikule.

Nii liituva amiini kui alusena toimiva amiini konformatsioonist sõltub olulisel määral reaktsiooni aktivatsioonienergia ja liituva amiini konformatsioonist ka lõppenergia. Siirdeoleku C-N-side ei sõltu molekulide geomeetriast. Dietüülamiini liitumisel on siirdeenergia madalam ja ta liitub tõenäolisemalt aldehüüdile kui aminokrotonaat. Samas näitavad arvutustulemused, et aktivatsioonienergia sõltub liituva molekuli konformatsioonist.

Vaheühendi steeriline takistus määrab selle, kas alus saab liitumisreaktsiooni toimumiseks piisavalt reaktsioonikeskme lähedale. Seetõttu on ebatõenäoline, et aminokrotonaat reaktsioonil täiendava aluse rollis võiks olla.