

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 27. Квантово-химическое моделирование механизма аминоллиза 4-нитрофенилацетата в газовой фазе

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*⁺ Татьяна Петровна,
Крылова Анна Александровна

Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.
ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: +7 (493) 237-37-03. E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, аминоллиз, аминосоединения, 4-нитрофенилацетат.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций 4-нитрофенилового эфира уксусной кислоты с аммиаком, глицином и глициллейцином в газовой фазе (методом RHF/6-31G(d)). Трёхмерные поверхности потенциальной энергии изучаемых процессов рассчитаны в координатах расстояния между взаимодействующими атомами молекул реагентов, и угла атаки молекулы аминосоединения на реакционный центр. Расчет аксиально-тылового фрагмента потенциальной поверхности реакции глицина с 4-нитрофенилацетатом, не позволивший установить механизм реакции, в связи с отсутствием на нем максимумов и минимумов, показал необходимость рассмотрения в реакциях с участием сложных эфиров фрагментов ППЭ, охватывающих направления атаки нуклеофила от фронтального до аксиального. Установлено, что все моделируемые газофазные процессы могут протекать по единственному маршруту, проходящему через единственную седловую точку. Процессы с участием аммиака и глициллейцина начинаются атакой нуклеофилов в аксиальном направлении; в ходе сближения молекул реагентов угол нуклеофильной атаки увеличивается; реакция с участием глицина начинается фронтальной атакой нуклеофила. Установлено, что все исследуемые процессы протекают по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения. Найдено, что конфигурация реакционного центра в активированном комплексе реакции 4-нитрофенилацетата с глицином близка к тетраэдрической; в реакциях с участием аммиака и глициллейцина реакционный центр имеет конфигурацию искаженного тетраэдра. В реакциях глицина и глициллейцина переходное состояние сжатое. Переходное состояние реакции глицина с 4-нитрофенилацетатом имеет циклическое строение с внутримолекулярным переносом протона. В активированном комплексе реакции с участием аммиака присутствие в феноксидном кольце эфира нитрогруппы ускоряет отщепление уходящей группы, по сравнению с незамещенным фенилацетатом. Рассчитаны энергии активации изученных процессов: для реакции 4-нитрофенилацетата с аммиаком величина энергетического барьера составила 231 кДж/моль, для реакции с глициллейцином – 187 кДж/моль. Найденное соотношение энергетических барьеров согласуется с экспериментальными данными, полученными для реакций аммиака и глициллейцина с 2,4,6-тринитрофенилбензоатом в водном 1,4-диоксане.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Крылова А.А. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 27. Квантово-химическое моделирование механизма аминоллиза 4-нитрофенилацетата в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2024. Т.78. №6. С.15-25. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-15

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Крылова А.А. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 27. Квантово-химическое моделирование механизма аминоллиза 4-нитрофенилацетата в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения А*. 2024. Т.7. №2. Id.13. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-15/ROI-jbc-RA/24-7-2-13

The output for citing the English online version of the article:

Ludmila B. Kochetova, Tatyana P. Kustova, Anna A. Krylova. Kinetics and mechanism of acyl transfer reactions. Part 27. Quantum-chemical simulation of the mechanism of 4-nitrophenylacetate aminolysis in the gas phase. *Butlerov Communications A*. 2024. Vol.7. No.2. Id.13. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-15/ROI-jbc-A/24-7-2-13
г. Казань. Республика Татарстан. Россия. _____ © *Бутлеровские сообщения*. 2024. Т.78. №6 _____ 15