

**Полная исследовательская публикация** Тематический раздел: Квантово-химические исследования.  
Утверждённая научная специальность ВАК: 1.4.3. Органическая химия; 1.4.4. Физическая химия;  
1.4.14. Кинетика и катализ  
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/24-79-7-12  
Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-7-12  
УДК 541.124: 547.29'054. Поступила в редакцию 16 июля 2024 г.

## **Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 28. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования гидратов аммиака фенилацетатом в газовой фазе**

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова\*+ Татьяна Петровна

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, ацилирование, аммиак, фенилацетат.

### **Аннотация**

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций фенилового эфира уксусной кислоты с аммиаком, сольватированным одной и двумя молекулами воды (метод RHF/6-31G(d)). Фрагменты трехмерных поверхностей потенциальной энергии изучаемых процессов, охватывающие диапазон углов атаки нуклеофила от фронтального до аксиального, рассчитаны в координатах расстояния между взаимодействующими атомами азота и карбонильного углерода молекул реагентов, и угла атаки молекулы аммиака на карбонильную группу молекулы сложного эфира. Установлено, что оба моделируемых процесса могут протекать по единственному маршруту, проходящему через единственную седловую точку. Взаимодействие начинается как атака нуклеофилов в аксиальном направлении; в ходе сближения молекул реагентов угол атаки нуклеофила увеличивается. Установлено, что оба исследуемых процесса протекают по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения. Показано, что реакционные центры в активированных комплексах реакций имеют конфигурацию искаженного тетраэдра. Образование активированных комплексов сопровождается десольватацией молекулы аммиака. Переходное состояние реакции моногидрата аммиака с фенилацетатом имеет циклическое строение. Структурные параметры активированного комплекса реакции моногидрата аммиака с фенилацетатом сопоставлены с литературными данными о структуре активированного комплекса реакции аммиака с фенилацетатом в газовой фазе и показано, что активированный комплекс реакции с участием моногидрата аммиака является более продуктоподобным. В реакции с участием дигидрата аммиака переходное состояние сжатое. Рассчитаны энергии активации изученных процессов: для реакции моногидрата аммиака с фенилацетатом величина энергетического барьера составила 318 кДж/моль, для реакции с участием дигидрата аммиака – 298 кДж/моль. Высокие величины энергий активации объясняются затратами энергии на десольватацию молекулы аммиака при образовании активированных комплексов реакций. Снижение величины энергетического барьера реакции с участием дигидрата аммиака по сравнению с реакцией моногидрата на 20 кДж/моль объясняется с позиции существующих представлений о том, что рост числа молекул растворителя в сольватной оболочке аминосоединения понижает расчетную величину энергии активации реакций ацилирования.

### **Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:**

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 28. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования гидратов аммиака фенилацетатом в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2024. Т.79. №7. С.12-22. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-7-12

### **Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:**

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 28. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования гидратов аммиака фенилацетатом в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения А*. 2024. Т.8. №3. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-7-12/ROI-jbc-RA/24-8-3-2

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

Ludmila B. Kochetova, Tatyana P. Kustova. Kinetics and mechanism of acyl transfer reactions. Part 28. Quantum-chemical simulation of the mechanism of ammonia hydrates acylation by phenyl acetate in the gas phase. *Butlerov Communications A*. 2024. Vol.8. No.3. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-7-12/ROI-jbc-A/24-8-3-2

**12** \_\_\_\_\_ © *Бутлеровские сообщения*. 2024. Т.79. №7. \_\_\_\_\_ г. Казань. Республика Татарстан. Россия.