

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 12.

## Реакционная способность аренаминов в амидообразовании

© Кочетова<sup>1</sup> Людмила Борисовна, Кустова<sup>1\*</sup> Татьяна Петровна,  
Курицын<sup>2</sup> Лев Викторович и Дицина Ольга Юрьевна<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кафедра органической и физической химии; <sup>2</sup> Кафедра неорганической и аналитической химии.  
Ивановский государственный университет. Ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия.  
Тел.: <sup>1</sup> (4932) 37-37-03, <sup>2</sup> (4932) 37-37-03. E-mail: [kustova\\_t@mail.ru](mailto:kustova_t@mail.ru)

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** ацилирование, аренамины, аминокислоты, сложные эфиры, вода–1,4-диоксан.

### Аннотация

Индикаторным спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакций анилина, *n*-толуидина а также анионных форм *m*- и *n*-аминобензойных кислот с пикрилбензоатом и *n*-нитрофенилацетатом в растворителе вода (40 масс.%) – 1,4-диоксан при 298 К. Полученные кинетические данные сопоставлены с результатами исследования кинетики других реакций ацильного переноса: взаимодействия аминокислот,  $\alpha$ -аминокислот и аренаминов со сложными эфирами, бензоилхлоридом и сульфонилхлоридами. Выявлен ряд общих закономерностей. Введение метильной группы в *n*-положение молекулы анилина увеличивает его реакционную способность во всех указанных реакциях, что соответствует представлениям об электронодонорном действии данного заместителя. Константы скорости реакций аминокислот с разными ацилирующими агентами ниже констант ацилирования анилина и  $\alpha$ -аминокислот. Во всех рассматриваемых реакциях скорость ацилирования *n*-аминобензойной кислоты меньше, чем *meta*-изомера. Установлено существование единой зависимости Бренстеда для реакций анионов аминокислот и  $\alpha$ -аминокислот с пикрилбензоатом. Получены уравнения взаимосвязи констант скорости реакций анионных форм ароматических и алифатических аминокислот с пикрилбензоатом и констант скорости реакций тех же аминокислот с *n*-нитрофенилацетатом и хлорангидридами *m*-нитробензолсульфоновой и бензойной кислот в растворителе вода–1,4-диоксан. Кинетические данные сопоставлены с результатами квантово-химического моделирования электронной структуры изученных нуклеофилов. Показано, что более высокая реакционная способность пикрилбензоата по сравнению с *n*-нитрофенилацетатом обусловлена большими величинами положительного заряда на карбонильном атоме углерода пикрилбензоата и более низкой энергией НСМО его молекулы, а также отсутствием стерических препятствий атаке нуклеофила со стороны заместителей в феноксидном радикале благодаря его расположению под углом 71.1° по отношению к плоскости ацильной части молекулы. Установлено, что реакционная способность замещенных аренаминов в ацилировании определяется как электронными, так и орбитальными характеристиками нуклеофильных агентов, причем закономерности влияния квантово-химических характеристик молекулярных и анионных форм аминокислот на их реакционную способность различны.