

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 13.

Квантово-химическое моделирование механизмов реакций аренсульфонилирования вторичных жирноароматических аминов

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*[†] Татьяна Петровна,
Троицкая Дарья Евгеньевна и Романова Юлия Михайловна

Кафедра органической и физической химии. Ивановский государственный университет.
Ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: (84932) 37-37-03. E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, аренсульфонилирование, *N*-метиланилин, *N*-этиланилин, бензолсульфонилхлорид.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций вторичных жирноароматических аминов – *N*-метиланилина и *N*-этиланилина с бензолсульфонилхлоридом в газовой фазе, а также реакции *N*-метиланилина с бензолсульфонилхлоридом в условиях специфической и неспецифической сольватации молекул реагентов водой. Рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии указанных процессов. Показана невозможность реализации тыловой атаки нуклеофила на сульфонильный реакционный центр в газофазной реакции *N*-метиланилина с бензолсульфонилхлоридом. В зависимости от физико-химических свойств моделируемой среды, в рассмотренных реакциях могут реализовываться: маршрут с фронтальной атакой молекулы алкиланилина на сульфонильный реакционный центр, маршрут с аксиальной атакой нуклеофила, идущей с уменьшением угла атаки по мере сближения молекул реагентов, либо равновероятны оба указанных маршрута. Установлено, что все рассмотренные реакции протекают по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения с образованием единственного переходного состояния на любом из возможных маршрутов. Найдено, что геометрическая конфигурация активированных комплексов определяется маршрутом реакций: при реализации фронтальной атаки нуклеофила образуется активированный комплекс в виде тетрагональной пирамиды; при протекании процесса по пути с аксиальной атакой нуклеофила образуется переходное состояние с конфигурацией, промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной, что связано с изменением угла атаки нуклеофила при сближении молекул реагентов. Рассчитаны энергии активации изученных процессов, в газовой фазе они существенно превышают значения, полученные экспериментально; энергия активации реакции с участием *N*-этиланилина значительно выше, чем реакции с участием *N*-метиланилина, что объясняется ростом стерических затруднений с увеличением размера заместителя в аминогруппе. Показано, что учет сольватации молекулы *N*-метиланилина одной молекулой воды мало влияет на энергетику его реакции с бензолсульфонилхлоридом, а учет неспецифической сольватации водой повышает энергетический барьер реакции, что возможно связано с усилением электростатического отталкивания между отрицательно заряженными атомами функциональных групп молекул реагентов в условиях неспецифической сольватации.