

Тематический раздел: Квантово-химические исследования.

Полная исследовательская публикация

Подраздел: Органическая химия.

Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/18-53-1-33

Цифровой идентификатор объекта – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-53-1-33>

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>

Статья публикуется по материалам 2-го этапа *Мини-Симпозиума “Бутлеровское наследие – 17-18”* (г. Казань).

Поступила в редакцию 12 января 2018 г. УДК 544.43.

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 14.

Аминолиз сложных эфиров: кинетический эксперимент и компьютерное моделирование механизма

© Кочетова Людмила Борисовна и Кустова*[†] Татьяна Петровна

Кафедра органической и физической химии. Ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия.

Тел.: (84932) 37-37-03. E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: механизмы реакций, аминолиз, сложные эфиры, кинетика, квантово-химическое моделирование, поверхности потенциальной энергии.

Аннотация

Проведен анализ литературных источников, посвященных установлению механизмов реакций сложных эфиров и родственных им соединений с аминосоединениями разных классов. Показано, что, несмотря на существующее мнение о кинетической неразличимости вероятных механизмов аминолиза – бимолекулярного согласованного механизма нуклеофильного замещения и механизма присоединения-отщепления, рядом авторов предпринимаются попытки их идентификации на основе исследования кинетических закономерностей указанных реакций. В качестве критериев реализации того или иного механизма рассматриваются величины постоянных в модифицированном уравнении Гаммета, значения угловых коэффициентов зависимости Бренстеда, величины кинетического изотопного эффекта, а также вид зависимостей Гаммета, Бренстеда и Юкава-Цуно. Считается, что нелинейный характер указанных зависимостей свидетельствуют о смене лимитирующей стадии процесса при стадийном механизме, тогда как линейные зависимости указывают на согласованное протекание аминолиза. Утверждается, что механизм аминолиза может меняться при варьировании структуры реагентов и природы используемого растворителя. Установлено, что в литературе мало внимания уделяется прямому установлению механизмов аминолиза путем квантово-химического моделирования, в имеющихся работах в качестве модельных рассматриваются простейшие молекулярные системы. Проведено моделирование механизмов реакций сложных эфиров с аммиаком, циклогексиламином и глицином в газовой фазе, а также с учетом специфической сольватации аммиака и циклогексиламина путем построения их поверхностей потенциальной энергии. Установлено, что указанные процессы протекают в одну стадию в соответствии с механизмом бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения, так как на всех полученных поверхностях потенциальной энергии присутствует единственная седловая точка, соответствующая единственному переходному состоянию реакции, и единственный минимум, соответствующий образованию продуктов. Специфическая сольватация нуклеофилов не меняет механизма рассмотренных реакций по сравнению с газовой фазой, но влияет на энергетику процессов, существенно понижая их энергетический барьер. Установлено соответствие полученных результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по кинетике моделируемых реакций аминолиза.