

Атомный электростатический потенциал реакционного центра и уходящей группы как дескриптор процессов аминолита фенил- и тиофенилацетатов и гидролиза ацетанилидов

© Крылов^{1*} Евгений Николаевич, Вирзум²⁺ Людмила Викторовна, Шаповалова² Татьяна Александровна и Груздев³ Матвей Сергеевич

¹ Кафедра физической и органической химии. Ивановский государственный университет. ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: (84932) 37-37-03. E-mail: enk2000S@yandex.ru

² Кафедра естественнонаучных дисциплин. Ивановская государственная сельскохозяйственная академия имени академика Д.К. Беляева. ул. Советская, 45. г. Иваново, 153012. Россия. E-mail: virzum@list.ru

³ Институт химии растворов РАН. ул. Академическая, 1. г. Иваново, 153045.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: молекулярный электростатический потенциал, карбонильный атом углерода, гидролиз ацетанилидов, аминолит ацетатов, нуклеофильная атака.

Аннотация

Реакции гидролиза ацетанилидов, аминолита фенил- и тиофенилацетатов являются родственными, поскольку представляют собой процессы нуклеофильного замещения на карбонильном атоме углерода. Современные представления о химической реакционной способности, основанные на теории DFT и опирающиеся на использование индексов реакционной способности, являющихся дескрипторами как реакционных центров, так и молекул в целом, к данным процессам ранее не прилагались. Одним из таких дескрипторов является атомный электростатический потенциал, характеризующий распределение электронной плотности на реакционном центре. Данный параметр был рассчитан на уровне теории DFT M06/6-311+G* (MeCN, SMD) с полной оптимизацией без ограничения по типу симметрии для структур замещенных фенилацетатов XPhO-C(O)Me, ацетанилидов XPhNHC(O)Me и тиофенилацетатов ZPhSC(=O)Me, а также безиламинов XPhCH₂NH₂ (X и Z-заместители). Обнаружено, что все зависимости между атомным электростатическим потенциалом, а также зарядом на реакционном центре в схеме Хиршфельда симбатны, во всех случаях скорость определяется нуклеофильной атакой на реакционный центр при одновременном соблюдении соотношения активность/селективность. На это указывает более высокая чувствительность реакции аминолита фенилацетатов к изменению V_{esp} на реакционном центре ($b = 266.5 \pm 9.5$) по сравнению с таковой для аминолита ТФА ($b = 93.9 \pm 14.4$). Это явление соответствует представлению о тиофенолят-анионе как более хорошей уходящей группе по сравнению с фенолят-анионом и о том, что анионоидный отрыв уходящей группы не лимитирует скорость реакции. Лимитирование скорости реакции нуклеофильной атакой реагента не противоречит представлениям о согласованном механизме реакции, поскольку известно, что такие реакции могут быть вполне согласованными, но не вполне синхронными.