

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 15.

Квантово-химическое моделирование механизмов реакций сульфонилирования *N*-этиланилина

© Кочетова Людмила Борисовна и Кустова Татьяна Петровна*⁺

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, сульфонилирование, *N*-этиланилин, бензолсульфонилхлорид.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование методом RHF/6-31G(d) механизма взаимодействия вторичного жирноароматического амина *N*-этиланилина с бензолсульфонилхлоридом в условиях неспецифической сольватации водой, в рамках континуальной модели растворителя, а также реакций сульфонилирования сольватоккомплексов *N*-этиланилина, содержащих одну молекулу воды, моделирующую специфическую сольватацию *N*-этиланилина водой, и одну молекулу воды и одну – диоксана, которые моделируют сольватацию амина водным диоксаном. Рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии указанных процессов. Показано, что в случае реакции, протекающей в условиях неспецифической сольватации реагентов, реализуется маршрут с аксиальной атакой молекулы *N*-этиланилина на сульфонильный реакционный центр, в двух других случаях реакции протекают по единственному маршруту, начинающемуся как аксиальная атака нуклеофила, идущая в дальнейшем с уменьшением угла атаки по мере сближения молекул реагентов. Установлено, что все моделируемые реакции протекают в соответствии с бимолекулярным согласованным механизмом нуклеофильного замещения S_N2 , предполагающим образование единственного активированного комплекса на пути реакции. Найдено, что геометрическая конфигурация реакционного центра в активированном комплексе реакции *N*-этиланилина с бензолсульфонилхлоридом в условиях неспецифической сольватации водой близка к тригонально-бипирамидальной, что определяется аксиальным направлением атаки нуклеофила, в двух других случаях она является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной, что связано с изменением угла атаки *N*-этиланилина при сближении молекул реагентов. В реакции с участием моногидрата *N*-этиланилина молекула воды образует с молекулами реагентов в активированном комплексе 6-членную циклическую структуру, в котором передача протона от аминогруппы *N*-этиланилина к молекуле хлороводорода происходит по эстафетному механизму с участием молекулы воды. Рассчитаны величины энергий активации изученных процессов; показано, что как специфическая, так и универсальная сольватация существенно понижают энергетический барьер реакции по сравнению с реакцией, протекающей в газовой фазе, что согласуется с данными полученными ранее для родственных процессов.