

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 16.

Квантово-химическое моделирование механизма сульфонилирования *N*-метиланилина в водном 1,4-диоксане

© 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*-метиланилин, бензолсульфонилхлорид.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование методом RHF/6-31G(d) механизма взаимодействия вторичного жирноароматического амина *N*-метиланилина с бензолсульфонилхлоридом в условиях специфической сольватации *N*-метиланилина одной молекулой воды и одной 1,4-диоксана, и в условиях специфической сольватации *N*-метиланилина двумя молекулами воды и одной 1,4-диоксана. Рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии указанных процессов. Показано, что в обоих случаях реализуется единственный маршрут, начинающийся как аксиальная атака нуклеофила, идущая в дальнейшем с уменьшением угла атаки по мере сближения молекул реагентов. Установлено, что оба моделируемых процесса 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 активированных комплексах реакций является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной, что связано с изменением угла атаки *N*-метиланилина при сближении молекул реагентов. В реакции БСХ с *N*-метиланилином, сольватированном молекулой воды и молекулой 1,4-диоксана, активированный комплекс сольватируется только молекулой 1,4-диоксана, в то время как молекула воды удаляется от реакционного центра, тогда как в реакции БСХ с *N*-метиланилином, сольватированным двумя молекулами воды и одной молекулой 1,4-диоксана активированный комплекс сольватируется молекулой 1,4-диоксана и одной молекулой воды, которая образует водородную связь с атомом хлора, и способствует разрыхлению связи S–Cl. Рассчитаны энергии активации реакций; показано, что специфическая сольватация повышает энергетический барьер реакций по сравнению с газовой фазой, что обусловлено частичной дегидратацией молекулы *N*-метиланилина, перед образованием активированного комплекса. Понижение энергии активации реакции с участием *N*-метиланилина, сольватированного двумя молекулами воды и одной 1,4-диоксана по сравнению со случаями неспецифической сольватации участников реакции и сольватации *N*-метиланилина одной молекулой воды и одной 1,4-диоксана обусловлено присутствием в системе второй молекулы воды, образующей связь с аминогруппой и облегчающей разрыв связи N–H.