

**Полная исследовательская публикация** Тематический раздел: Теоретическая и компьютерная химия.  
Регистрационный код публикации: 6-8-1-18 Подраздел: Физическая органическая химия.  
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции "Бутлеровские чтения". <http://butlerov.com/readings/>  
УДК 547.541.51:542.938: 542.944: 541.544. Поступила в редакцию 21 сентября 2006 г.

## Одноэлектронный перенос в $S_NS$ -реакциях ароматических производных серы различной валентности и $sp^2$ -атоме углерода

© Крылов Евгений Николаевич

Кафедра органической и биологической химии. Ивановский государственный университет.  
Ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: (4932) 37-37-03. E-mail [enk2005@rambler.ru](mailto:enk2005@rambler.ru)

**Ключевые слова:** сульфонилгалогениды,  $S_NS$ -реакции, одноэлектронный перенос, квантовохимический расчет, сродство к электрону.

### Аннотация

С позиций теории одноэлектронного переноса проведен анализ реакций нуклеофильного замещения на атоме сульфониальной серы и ее низковалентных аналогах в их ароматических производных в сопоставлении с аналогичными процессами на  $sp^2$ -атоме углерода. Показана возможность реализации в этих реакциях механизма одноэлектронного переноса (SET). Смещение механизма реакции в сторону механизма  $S_N2$ , обнаруживаемое корреляциям по Гаммету и диаграмме О'Феррала, увеличивает вероятность реализации SET-механизма. Реакционная способность органических производных S(IV) и S(VI) соответствует концепции Пирсона, при этом локализованные (жесткие) и делокализованные (мягкие) нуклеофилы образуют с этими соединениями отдельные реакционные серии. Соблюдение соотношения активность/селективность для замещения на атоме сульфониальной серы и формальное нарушение его для аналогичного процесса на S(VI) объяснено переносом реакционного центра при изменении жесткости нуклеофилов. Реакционная способность соединений S(II) описана на основе теории возмущений.