

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 17.

Квантово-химическое исследование механизмов сульфонилирования гидразидов бензойной и бензолсульфоновой кислот в газовой фазе

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*[†] Татьяна Петровна
и Круглякова Алена Андреевна

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, бензгидразид, бензолсульфогидразид, 3-нитробензолсульфонилхлорид.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов взаимодействия 3-нитробензолсульфонилхлорида с бензгидразидом (методом RHF/6-31G(d)) и бензолсульфогидразидом (методом DFT//B3LYP/6-311G(d,p)) в газовой фазе. Рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии указанных процессов в координатах угла атаки нуклеофила и расстояния между реагирующими молекулами. Установлено, что в обоих рассмотренных случаях реакции в газовой фазе могут протекать по единственному маршруту, через единственную седловую точку, соответствующую единственному переходному состоянию; процессы начинаются как аксиальная атака нуклеофила, которая в дальнейшем, по мере сближения молекул реагентов, идет с уменьшением угла атаки. Показано, что оба исследуемых процесса протекают в соответствии с бимолекулярным согласованным механизмом нуклеофильного замещения S_N2 , который предполагает образование единственного активированного комплекса на пути реакции и отсутствие на нем промежуточных продуктов. Сканирование внутренней координаты реакции бензгидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом позволило подтвердить маршрут и механизм указанного процесса и уточнить структуру его продуктов и реагентов. Найдено, что геометрическая структура реакционного центра в активированных комплексах реакций является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной, что обусловлено изменением угла атаки нуклеофила при сближении молекул реагентов. Установлено, что в реакциях с участием гидразидов образуется «синхронное» переходное состояние, в котором новая связь S-N образуется одновременно с разрывлением старой связи S-Cl. Рассчитаны энергии активации реакций; они составили 173 и 113 кДж/моль, соответственно. Высокие полученные значения объясняются тем, что моделирование проводилось для процессов, протекающих в газовой фазе. Показано, что понижение энергии активации реакции с участием бензолсульфогидразида по сравнению с реакцией бензгидразида обусловлено уменьшением стерических затруднений при нуклеофильной атаке, создаваемых неподеленной электронной парой вторичной аминогруппы бензолсульфогидразида, по сравнению с молекулой бензгидразида. Рассчитанные величины зарядов на атомах азота групп –NH– в молекулах гидразидов указывают на ослабление α -эффекта при переходе от бензолсульфогидразида к бензгидразиду.