

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 18.

Квантово-химическое исследование механизмов реакций бензамида и бензолсульфонамида с хлорангидридом 3-нитробензолсульфокислоты 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, бензамид, бензолсульфонамид, 3-нитробензолсульфонилхлорид.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов взаимодействия хлорангидрида 3-нитробензолсульфоновой кислоты с амидами бензойной и бензолсульфоновой кислот (методом DFT//B3LYP/6-311G(d,p)) в газовой фазе путем расчета трехмерных поверхностей потенциальной энергии указанных реакций. Установлено, что в обоих рассмотренных процессах может реализовываться единственный маршрут, содержащий единственную седловую точку и начинающийся как аксиальная атака нуклеофила. Дальнейшее сближение молекул реагентов идет с уменьшением угла нуклеофильной атаки до $\approx 130^\circ$ в активированном комплексе реакции и 100° – в продукте реакции – сульфонамиде. Показано, что изучаемые реакции идут по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения S_N2 , предполагающему образование единственного активированного комплекса на пути реакции. Обнаружено, что геометрическое строение реакционных центров в активированных комплексах процессов является промежуточным между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой, что объясняется изменением угла нуклеофильной атаки при сближении молекул реагентов. Найдено, что в реакции сульфонилирования бензамида образуется циклическое переходное состояние, в котором образующиеся и разрыхляющиеся связи лежат в одной плоскости, а расстояние Н–Cl соответствует длине водородной связи. В реакции бензолсульфонамида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом переходное состояние циклическим не является. Рассчитаны энергии активации реакций; они составили 155 кДж/моль в реакции сульфонилирования бензамида и 150 кДж/моль – в процессе с участием амида бензолсульфокислоты. Близость полученных значений связана с близким строением амидной и сульфамидной групп, содержащих электрофильные центры вблизи аминогрупп. Существенное различие в константах скорости изученных реакций, обнаруженное ранее, при их протекании в водном диоксане объясняется особенностями специфической сольватации групп $-\text{CONH}_2$ и $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, и вкладом энтропийного фактора в скорость реакции: циклический активированный комплекс реакции бензамида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом является более упорядоченным по сравнению с нециклическим активированным комплексом реакции с участием бензолсульфонамида, что может способствовать более быстрому протеканию первого процесса.