

## Реакционная способность арилсульфонилгалогенидов как функция молекулярного электростатического потенциала реакционного центра

© Крылов<sup>1\*</sup> Евгений Николаевич и Вирзум<sup>2+</sup> Людмила Викторовна

<sup>1</sup> Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.  
ул. Ермака, д.39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: (4932) 37-37-03. E-mail: EugenNKrylov@gmail.com

<sup>2</sup> Кафедра естественнонаучных дисциплин. Ивановская государственная сельскохозяйственная  
академия им. Д.К. Беляева. ул. Советская, д.45. г. Иваново, 153000. Россия. E-mail: virzum@list.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** сульфонилгалогениды, гидролиз, изотопный обмен, молекулярный электростатический потенциал.

### Аннотация

Для исследования реакционной способности арилсульфонилгалогенидов в качестве дескриптора впервые рассмотрен молекулярный электростатический потенциал (МЭП). В качестве модельной использована реакция гидролиза ароматических сульфонилгалогенидов в среде смешанных растворителей ацетон-вода (по литературным данным констант скоростей). Расчет параметров структур молекул замещенных арилсульфонилгалогенидов проведен программным комплексом ADF2014 на уровне теории DFT/M06/6-311+G\* с учетом влияния растворителя в рамках модели диэлектрического континуума методом РСМ. Обнаружено, что величина МЭП на атоме сульфониальной серы весьма чувствительна к изменению в структуре субстратов, что позволяет выявить изменение соотношения между скоростью нуклеофильной атаки и анионоидного отрыва уходящей группы. В частности, на примере реакции гидролиза замещенных тиофенсульфонилхлоридов показано, что ускорение реакции наблюдается при увеличении донорных свойств заместителей и связанным с ними увеличением отрицательного значения МЭП на атоме сульфониальной серы. Антибатный характер зависимости величин константы гидролиза от величины МЭП свидетельствует о том, что не нуклеофильная атака является скоростью определяющей при взаимодействии тиофенсульфонилхлоридов и гидроксил-аниона в данной выборке, а отрыв хлорид-аниона. Обнаружено также, что тиофенсульфонилхлориды с акцепторными заместителями образуют свою реакционную серию с положительным трендом зависимости константы гидролиза от величины электростатического потенциала и нуклеофильной атаккой как скорость определяющей. В общем смысле наблюдаемая картина указывает на данную реакцию как на реакцию с нестабильным механизмом, когда изменяется соотношение между степенью образования связи S-нуклеофил и разрыва связи S-галоген с реализацией более тесной или рыхлой структуры переходного состояния. Это позволяет использовать МЭП в качестве дескриптора реакционной способности в реакциях гидролиза арилсульфонилгалогенидов и выявить детали изменения структуры переходных состояний при реализации механизмов, отличных от чистого S<sub>N</sub>2 механизма. Данная физическая величина является более подходящим статическим дескриптором по сравнению с зарядом на атомах, поскольку представляет собой физически наблюдаемую экспериментальную величину.