

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 19.

Компьютерное моделирование механизмов сульфонирования амидов и гидразидов ароматических карбоновых и сульфоновых кислот

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*[†] Татьяна Петровна,
Круглякова Алена Андреевна, Заборщикова Полина Евгеньевна
и Двойникова Алена Валерьевна

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, сульфонирование, сахарин, бензамид, бензолсульфонамид, бензгидразид, бензолсульфогидразид, 3-нитробензолсульфонилхлорид.

Аннотация

В продолжение проведенных ранее исследований механизмов реакций аренсульфонилхлоридов с амидами и гидразидами бензойной и бензолсульфоновой кислот, проведено квантово-химическое моделирование методом DFT//B3LYP/6-311G(d,p) механизма реакции хлорангидрида 3-нитробензолсульфокислоты с имидом 2-сульфобензойной кислоты, содержащим как карбонильную, так и сульфонильную группы, в газовой фазе путем расчета трехмерной поверхности потенциальной энергии указанного процесса. Показано, что в рассмотренной реакции может реализовываться единственный маршрут, начинающийся как аксиальная атака нуклеофила и содержащий единственную седловую точку. При дальнейшем сближении молекул реагентов происходит уменьшение угла атаки молекулы нуклеофила до $\approx 115^\circ$ в активированном комплексе и 100° – в продукте реакции. Установлено, что изученный процесс протекает по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения S_N2 , предполагающему образование единственного активированного комплекса на пути реакции. Обнаружено, что геометрическая конфигурация реакционного центра в активированном комплексе процесса является близкой к тетрагональной пирамиде, что объясняется взаимным отталкиванием свободных электронных пар атомов кислорода сульфонильной группы 3-нитробензолсульфонилхлорида и карбонильной и сульфонильной групп сахараина, что препятствует сближению молекул реагентов на коротких расстояниях в аксиальном направлении. Найдено, что в изучаемой реакции образуется циклическое переходное состояние, в котором образующиеся и разрыхляющиеся связи лежат в одной плоскости, а расстояние H-Cl соответствует длине сильной водородной связи. Рассчитана энергия активации реакции – она составила 181 кДж/моль; указанная величина сопоставлена с величинами энергий активации реакций 3-нитробензолсульфонилхлорида с бензамидом, бензолсульфонамидом, бензгидразидом и бензолсульфогидразидом, а также с величинами изменения энтальпий активации указанных реакций в растворителе вода (20 % масс.) – 1,4-диоксан. Установлено, что рассчитанные значения энергий активации реакций коррелируют с экспериментальными величинами их энтальпий активации за исключением реакции с участием бензгидразида. Константы скорости сульфонирования сахараина, бензолсульфонамида, бензгидразида и бензолсульфогидразида увеличиваются с уменьшением энтальпий активации реакций. Аномально высокое значение константы скорости реакции с участием бензамида объясняется относительной простотой его структуры, которая создает меньшие стерические препятствия при взаимодействии с ацилирующим агентом по сравнению с другими нуклеофилами.