

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 21. Квантово-химическое изучение влияния строения аренсульфонилхлорида на механизм сульфонилирования бензгидразида в газовой фазе

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*[†] Татьяна Петровна,
Двойникова Алена Валерьевна

Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.
ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: +7 (84932) 37-37-03.

E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, сульфонилирование, бензгидразид, аренсульфонилхлориды.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов взаимодействия бензгидразида с 4-метилбензолсульфонилхлоридом и бензолсульфонилхлоридом в газовой фазе методом RHF/6-31G(d). Рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии указанных процессов в координатах угла атаки нуклеофила и расстояния между реагирующими молекулами. Показано, что в обоих рассмотренных случаях в газовой фазе может реализовываться единственный маршрут реакции, содержащий единственную седловую точку, соответствующую единственному переходному состоянию. Оба изученных процесса начинаются аксиальной атакой нуклеофила на сульфонильный реакционный центр; в дальнейшем, по мере сближения молекул реагентов, угол атаки нуклеофила уменьшается. Доказано, что обе исследуемых реакции протекают в соответствии с бимолекулярным согласованным механизмом нуклеофильного замещения S_N2 , который предполагает образование на пути реакции единственного переходного состояния и отсутствие на нем минимумов, соответствующих промежуточным продуктам. Установлено, что геометрическая конфигурация реакционного центра в активированных комплексах реакций является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной, что обусловлено изменением угла атаки молекулы бензгидразида в ходе сближения молекул реагентов. Наблюдается тенденция к уменьшению длин связей S-N и H-Cl и увеличению длин связи S-Cl в активированных комплексах реакций в ряду 4-метилбензолсульфонил-хлорид, бензолсульфонилхлорид, 3-нитробензолсульфонилхлорид, что объясняется электронными эффектами заместителей в бензольном кольце ацилирующего агента и согласуется с экспериментальными данными по реакционной способности аренсульфонилхлоридов в процессах ацилирования. Рассчитаны величины энергий активации реакций; они превышают энергию активации реакции бензгидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом и составляют 178 кДж/моль для реакции бензгидразида с бензолсульфонилхлоридом и 184 кДж/моль для реакции бензгидразида с 4-метилбензол-сульфонилхлоридом. Полученный ряд значений энергий активации согласуется с кинетическими данными ацилирования соединений, содержащих аминогруппы: введение электроноакцепторной нитрогруппы в ароматическое кольцо сульфонила увеличивает константы скорости ацилирования, а электронодонорной метильной группы – уменьшает. Полученные высокие значения энергий активации объясняются тем, что моделирование проводилось для процессов, протекающих в газовой фазе.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Двойникова А.В. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 21. Квантово-химическое изучение влияния строения аренсульфонилхлорида на механизм сульфонилирования бензгидразида в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.69. №1. С.24-33. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-1-24.

или

L.B. Kochetova, T.P. Kustova, A.V. Dvoynikova. Kinetics and mechanism of acyl transfer reactions. Part 21. Quantum-chemical study of study of the effect of the structure of arensulfonyl chloride on the mechanism of benzhydrazide sulfonylation in the gas phase. *Butlerov Communications* 2022. Vol.69. No.1. P.24-33. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-1-24. (Russian)