

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 22. Квантово-химическое исследование влияния растворителя на механизм сульфонилирования бензолсульфогидразида

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*⁺ Татьяна Петровна,
Заборщикова Полина Евгеньевна

Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.
ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: +7 (493) 237-37-03. E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, сульфонилирование, бензолсульфогидразид, 3-нитробензолсульфонилхлорид, сольватация.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций 3-нитробензолсульфонилхлорида с бензолсульфогидразидом (методом RHF/6-31G(d)) в континуальной модели растворителя (вода, РСМ) и в супермолекулярном приближении, моделирующем сольватацию первичной аминогруппы гидразида молекулой воды и молекулой 1,4-диоксана. Рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии указанных процессов в координатах угла атаки бензолсульфогидразида на сульфонильную группу сульфонилхлорида и расстояния между молекулами реагентов. Установлено, что в каждом из рассмотренных случаев взаимодействие может протекать по единственному маршруту, через единственную седловую точку, соответствующую единственному переходному состоянию. Процессы начинаются атакой нуклеофила в аксиальном или близком к аксиальному направлении; при сближении молекул реагентов, угол атаки уменьшается. Показано, что оба исследуемых процесса протекают в соответствии с бимолекулярным согласованным механизмом нуклеофильного замещения S_N2, который предполагает образование единственного переходного состояния на пути реакции. Установлено, что геометрическая конфигурация реакционных центров в активированных комплексах реакций является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной, что обусловлено изменением угла атаки нуклеофила при сближении молекул реагентов. Найдено, что в реакции, протекающей в континуальной модели растворителя, образуется переходное состояние, близкое к циклическому, и продукт реакции, нехарактерный для процессов сульфонилирования аминосоединений, представляющий собой четвертичную аммонийную соль с протонированной аминогруппой, что объясняется стабилизацией ионов в условиях неспецифической сольватации реагентов водой. В процессе, моделирующем специфическую сольватацию бензолсульфогидразида, образуется «синхронное» переходное состояние. Рассчитаны энергии активации реакций; они составили 278 кДж/моль – для процесса в континуальной модели растворителя и 257 кДж/моль – для реакции в супермолекулярном приближении. Высокое полученное значение в случае процесса в континуальной модели растворителя, вместе с образованием в нем нетипичного продукта реакции, свидетельствует о невозможности протекания процесса в воде, а в случае реакции, протекающей в условиях специфической сольватации, объясняется тем, что молекулы растворителей в активированном комплексе реакции не образуют циклов, способствующих разрыхлению ковалентных связей в реакционных центрах молекул реагентов.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Заборщикова П.Е. Квантово-химическое исследование влияния растворителя на механизм сульфонилирования бензолсульфогидразида. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.70. №6. С.11-19. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-6-11

или

Ludmila B. Kochetova, Tatyana P. Kustova, Polina E. Zaborshchikova. Quantum-chemical study of the effect of solvent on the mechanism of benzenesulfohydrazide sulfonation. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.70. No.6. P.11-19. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-6-11 (Russian)