

## **Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 24. Квантово-химическое исследование механизма сульфонилирования гидрата бензолсульфогидразида**

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова\*<sup>+</sup> 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; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

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

### **Аннотация**

Проведено квантово-химическое моделирование механизма реакции 3-нитробензолсульфонилхлорида с бензолсульфогидразидом (методом RHF/6-31G(d)) в супермолекулярном приближении, моделирующем сольватацию первичной аминогруппы гидразида молекулой воды. Рассчитана трехмерная поверхность потенциальной энергии указанного процесса в координатах угла атаки молекулы бензолсульфогидразида на сульфонильную группу сульфонилхлорида и расстояния между атомами азота и серы молекул реагентов, образующими связь в целевом продукте реакции. Установлено, что взаимодействие может протекать по единственному маршруту, через единственную седловую точку, соответствующую переходному состоянию реакции. Процесс начинается аксиальной атакой нуклеофила; при сближении молекул реагентов, угол атаки уменьшается. Показано, что исследуемый процесс протекает по механизму S<sub>N</sub>2. Установлено, что геометрическая конфигурация реакционного центра в активированном комплексе реакции является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. В активированном комплексе сохраняется водородная связь между водородом аминогруппы и кислородом воды, не рвущаяся даже при образовании продуктов реакции; в молекулу HCl уходит атом водорода аминогруппы, не связанный с водой. Аминогруппа целевого продукта реакции образует 2 водородные связи: с молекулой воды в качестве Н-донора и с молекулой HCl в качестве Н-акцептора. Рассчитанная энергия активации реакции, составившая 197 кДж/моль, сопоставлена с энергиями активации реакций 3-нитробензолсульфонилхлорида с бензолсульфогидразидом в газовой фазе, в континуальной модели растворителя и в условиях сольватации бензолсульфогидразида молекулами воды и диоксана. Рассчитаны энтропии активации исследуемой реакции, реакции 3-нитробензолсульфонилхлорида с бензолсульфогидразидом в континуальной модели растворителя и в условиях сольватации бензолсульфогидразида молекулами воды и диоксана. На основе анализа активационных параметров реакций сделан вывод о том, что в реальном процессе в активированном комплексе должно участвовать большее количество молекул воды, образующих циклические структуры за счет водородных связей, что будет приводить к упорядочиванию активированного комплекса и понижению энергетического барьера реакции.

### **Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:**

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Заборщикова П.Е. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 24. Квантово-химическое исследование механизма сульфонилирования гидрата бензолсульфогидразида. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.73. №2. С.44-51. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-2-44

### **Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:**

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Заборщикова П.Е. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 24. Квантово-химическое исследование механизма сульфонилирования гидрата бензолсульфогидразида. *Бутлеровские сообщения А*. 2023. Vol.5. No.1. Id.8. DOI: 10.37952/ROI-jbc-RA/23-5-1-8.