

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Утверждённая научная специальность ВАК: 1.4.3. Органическая химия; 1.4.14. Кинетика и катализ
Дополнительная научная специальность ВАК: 1.4.4. Физическая химия
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/23-74-4-22
Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-22
УДК 544.43. Поступила в редакцию 20 марта 2023 г.

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 25. Компьютерное моделирование маршрута реакции бензгидразида с 4-нитробензолсульфонилхлоридом 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 (493) 237-37-03. E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, сульфонилирование, бензгидразид, 4-нитробензолсульфонилхлорид.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизма реакции гидразида бензойной кислоты с хлорангидридом 4-нитробензолсульфоновой кислоты в газовой фазе (методом RHF/6-31G(d)). Рассчитана трехмерная поверхность потенциальной энергии изучаемого процесса в координатах расстояния между атомами серы и азота молекул реагентов, образующими связь в целевом продукте реакции и угла атаки молекулы бензгидразида на сульфонильную группу сульфонилхлорида. Установлено, что исследуемая газофазная реакция может проходить по единственному маршруту, проходящему через единственную седловую точку, соответствующую переходному состоянию. Процесс начинается атакой нуклеофила в аксиальном направлении под углом 180°; в ходе сближения молекул реагентов угол нуклеофильной атаки уменьшается до 147.5° в седловой точке и 100° – в минимуме, соответствующем образованию продуктов. Найдено, что исследуемая реакция протекает по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения, как и реакции бензгидразида с другими хлорангидридами ароматических сульфоновых кислот. Установлено, что конфигурация реакционного центра в активированном комплексе реакции является промежуточной между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой, что типично, для реакций сульфонилирования соединений, содержащих аминогруппу; переходное состояние реакции – «синхронное». Найдены тенденции в изменении структурных характеристик активированных комплексов реакций гидразида бензойной кислоты с 4-нитробензолсульфонилхлоридом, 3-нитробензолсульфонилхлоридом, бензолсульфонилхлоридом и 4-метилбензолсульфонилхлоридом, обусловленные электронными эффектами заместителей в бензольном кольце сульфонилхлоридов. Рассчитана энергия активации реакции бензгидразида с 4-нитробензолсульфонилхлоридом, она составила 178 кДж/моль. Полученное значение находится в диапазоне величин энергетических барьеров реакций сульфонилирования бензгидразида, рассчитанных ранее, но превышает величину, ожидавшуюся на основе данных кинетических исследований других реакций сульфонилирования, в частности реакции бензгидразида с хлорангидридом 3-нитробензолсульфоновой кислоты. Высокое рассчитанное значение активационного барьера может объясняться влиянием на протекание изучаемых процессов энтропийного фактора и меньшей компактностью активированного комплекса реакции с участием 4-нитробензолсульфонилхлорида по сравнению с активированным комплексом реакции с 3-нитробензолсульфонилхлоридом.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Двойникова А.В. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 25. Компьютерное моделирование маршрута реакции бензгидразида с 4-нитробензолсульфонилхлоридом в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.74. №4. С.22-29. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-22

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Двойникова А.В. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 25. Компьютерное моделирование маршрута реакции бензгидразида с 4-нитробензолсульфонилхлоридом в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения А*. 2023. Vol.5. No.2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-RA/23-5-2-3.