

УДК 539.27:149:547.541.513:621.384.66.8

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДА

© 2011 В.М. Петров¹, Н.И. Гиричева¹, Г.В. Гиричев², А.В. Бардина¹, В.Н. Петрова², С.Н. Иванов^{1*}¹Ивановский государственный университет²Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 28 октября 2010 г.

Выполнено совместное электронографическое и квантово-химическое (B3LYP/6-311+G**, B3LYP/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ, midix (Cl) и MP2/cc-pVTZ) исследование строения молекулы 2-NO₂-C₆H₄-SO₂Cl. Экспериментально установлено, что при температуре 345(5) К в газовой фазе присутствуют два конформера симметрии C₁. Конформер I, с близким к перпендикулярному расположением связи S—Cl относительно плоскости бензольного кольца (торсионный угол C(NO₂)—C—S—Cl равен 84(3)°, содержится в преобладающих количествах (69(12) %). В конформере II связь S—Cl расположена вблизи от плоскости бензольного кольца (угол C(NO₂)—C—S—Cl равен 172(3)°). Получены следующие экспериментальные значения межъядерных расстояний (Å) для конформера I: $r_{hl}(C—H) = 1,064(15)$, $r_{hl}(C—C)_{cp} = 1,397(3)$, $r_{hl}(C—S) = 1,761(6)$, $r_{hl}(S—O)_{cp} = 1,426(4)$, $r_{hl}(S—Cl) = 2,043(5)$, $r_{hl}(N—O)_{cp} = 1,222(4)$, $r_{hl}(C—N) = 1,485(16)$. В обоих конформерах группа NO₂ более чем на 30° развернута относительно плоскости бензольного кольца.

Ключевые слова: 2-нитробензолсульфонилхлорид, конформер, молекулярная структура, внутреннее вращение, потенциальные функции, газовая электронография, квантово-химические расчеты, масс-спектрометрия.

Ароматические сульфонилогалогениды находят широкое практическое применение [1]. Информация о структуре этих молекул важна для развития стереохимии замещенных производных бензолсульфоновой кислоты.

Данная работа является продолжением серии работ, посвященных электронографическим и квантово-химическим исследованиям структуры молекул арилсульфонилгалогенидов [2—6]. В работах [2, 3] была изучена структура *para*-метил- и *para*-нитрозамещенных бензолсульфонилгалогенидов (4-МБСФ, 4-МБСБ [2] и 4-НБСХ [3]) и установлено перпендикулярное расположение плоскости, содержащей связь S—Cl, относительно плоскости бензольного кольца. При наличии в *ortho*-положении к сульфонилогалогенидной группе метильной группы [4], нитрогруппы [5] или атома галогена [6] ориентация связи S—Cl отличается от перпендикулярной.

ortho-Замещенные ароматические сульфопроизводные представляют особый интерес, их молекулы характеризуются структурным многообразием конформационных состояний, обусловленных возникновением так называемого *ortho*-эффекта. Этот эффект является результатом суммарного орбитального и стерического взаимодействий заместителей как между собой, так и с бензольным кольцом, что находит проявление в аномальном изменении (по сравнению с *meta*- и *para*-замещенными) физических свойств соединений, отсутствии соблюдения про-

* E-mail: serg_ivan@inbox.ru

стных корреляционных зависимостей между молекулярными дескрипторами и реакционной способностью [7].

Настоящая работа посвящена изучению структурных и конформационных особенностей молекулы 2-нитробензолсульфонилхлорида (2-НБСХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческий препарат 2-НБСХ предварительно отмывали ледяной водой от нитробензолсульфоновой и хлористо-водородной кислот, фильтровали, сушили и дважды перекристаллизовывали из смешанного растворителя гексан/пропан-2-ол (80/20 об.%) до достижения температуры плавления 67—68 °С (68—69 °С [8]). Анализ препарата методом газожидкостной хроматографии показал отсутствие *мета*- и *пара*-изомеров.

Съемки электронограмм проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [9], позволяющем осуществлять одновременный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Испарение препарата происходило из эффузионной ячейки, выполненной из нержавеющей стали X18H10T (отношение площади поперечного сечения внутренней цилиндрической части эффузионной ячейки с препаратом к площади эффузионного отверстия составляло примерно 150).

Температура ячейки измерялась вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20 и составила 345(5) К. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO, которую снимали непосредственно до и после съемки электронограмм исследуемого вещества.

В табл. 1 приведен масс-спектр, записанный во время съемок электронограмм исследуемого вещества. Характер масс-спектра свидетельствует, что все зарегистрированные ионы образуются из одной молекулярной формы $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, а также об отсутствии как процесса термического разложения, так и летучих примесей в газовой фазе. Самым интенсивным в масс-спектре является пик осколочного иона с массовым числом $m/z = 186$ а.е.м. ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$), образующегося при отрыве атома хлора. Достаточно высока интенсивность пиков молекулярного иона $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}^+$ и осколочных ионов ($m/z = 76$ а.е.м. C_6H_4^+ , $m/e = 64$ а.е.м. SO_2^+ , $m/e = 46$ а.е.м. NO_2^+), образованных при разрыве связей между бензольным кольцом и функциональными группами SO_2Cl и NO_2 .

Фотометрирование электронограмм проводили на модернизированном фотометре MD-100 [10]. Молекулярную составляющую интенсивности рассеяния рассчитывали по формуле $sM(s) = \frac{I(s) - G(s)}{G(s)} \cdot s$.

Т а б л и ц а 1

Масс-спектр паров 2-НБСХ, записанный одновременно со съемкой электронограмм ($U_{\text{ион}} = 50$ В)

Ион	m/e , а.е.м.	Относительная интенсивность, %	Ион	m/e , а.е.м.	Относительная интенсивность, %
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{37}\text{Cl}^+$	223	11,7	$\text{SO}_2^{35}\text{Cl}^+$	99	3,1
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{35}\text{Cl}^+$	221	13,7	NC_6H_4^+	90	9,1
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$	186	100	C_6H_4^+	76	37,1
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+$	122	1,8	C_6H_3^+	75	23,9
$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$	108	12,7	SO_2^+	64	30,0
$\text{SO}_2^{37}\text{Cl}^+$	101	1,3	NO_2^+	46	45,2

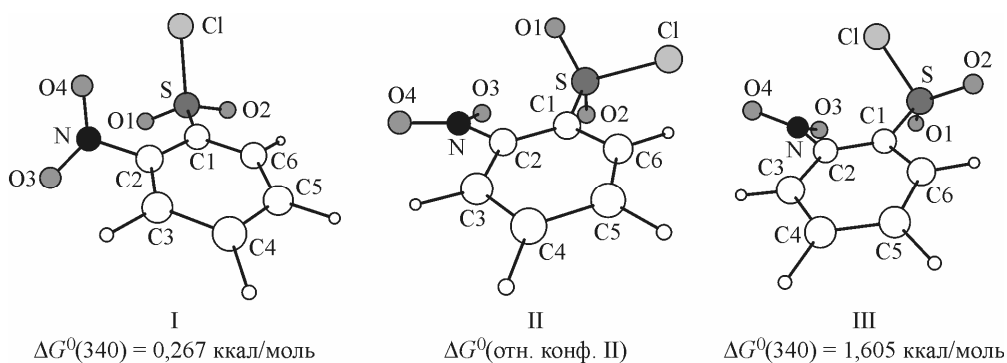


Рис. 1. Модели конформеров молекулы 2-НБСХ (относительная энергия Гиббса рассчитана методом B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl))

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Молекула 2-НБСХ имеет две нежесткие координаты, связанные с внутренним вращением группы SO_2Cl вокруг связи C1—S и группы NO_2 вокруг связи C2—N . На первом этапе методом B3LYP/6-311+G** найдены все возможные конформеры молекулы (рис. 1) путем двухмерного сканирования торсионных углов $\phi(\text{C2—C1—S—Cl})$ и $\phi(\text{C1—C2—N—O3})$ с шагом 20° . Характер полученной поверхности потенциальной энергии, приведенной на рис. 2, указывает на существование трех конформеров. На втором этапе проведена оптимизация геометрического строения и расчет силового поля найденных конформеров методом DFT/B3LYP с использованием базисов 6-311+G**, cc-pVTZ и комбинированного базиса (cc-pVTZ для атомов S, O, C, H, N и midix для атома Cl). Оптимизация геометрических параметров конформеров выполнена также методом MP2/сс-pVTZ.

Величины торсионных углов $\phi(\text{C2—C1—S—Cl})$ и $\phi(\text{C1—C2—N—O3})$, относительных энергий трех конформеров ΔE , относительных энергий Гиббса ΔG^0 , самых низких частот колебаний и мольных долей конформеров, соответствующих температуре электронографического эксперимента, приведены в табл. 2. Рассчитанные значения структурных параметров конформеров I и II даны в табл. 3, где они сравниваются с экспериментальными значениями.

На рис. 3 показана потенциальная функция внутреннего вращения сульфонилхлоридной группы, полученная методом B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl) при сканировании торсионного угла

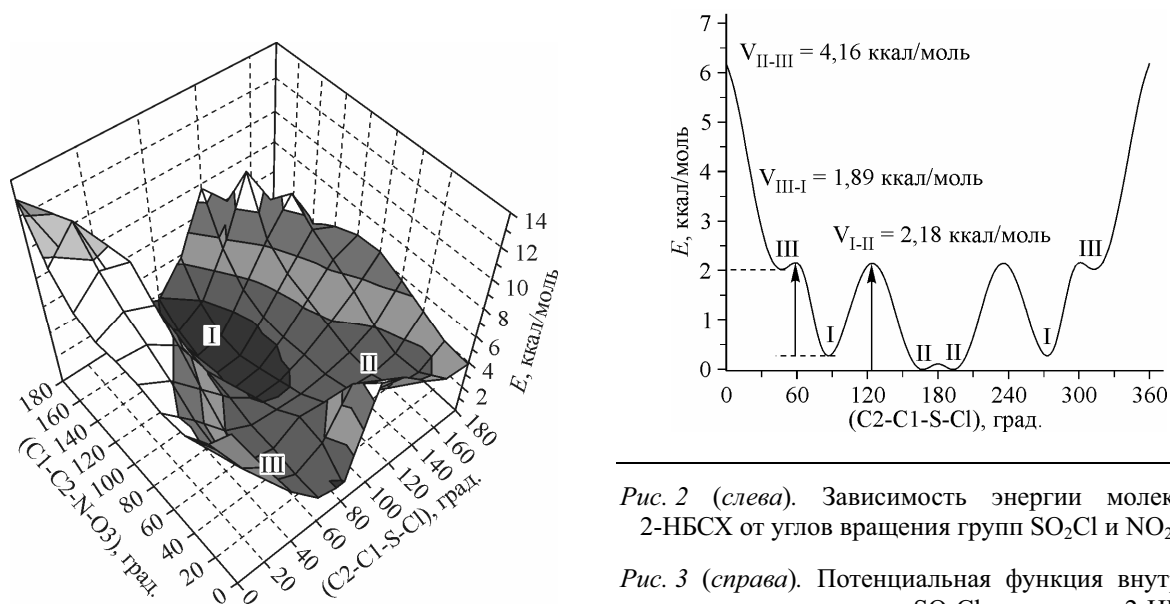


Рис. 2 (слева). Зависимость энергии молекулы 2-НБСХ от углов вращения групп SO_2Cl и NO_2

Рис. 3 (справа). Потенциальная функция внутреннего вращения группы SO_2Cl молекулы 2-НБСХ (B3LYP/gen: Cl (midix); S,O,N,H (cc-pVTZ))

Торсионные углы (град.), относительные энергии, наиболее низкие частоты колебаний и мольные доли конформеров молекулы 2-НБСХ

Параметр	Конформер			Конформер		
	I	II	III	I	II	III
	B3LYP/6-311+G**			B3LYP/cc-pVTZ		
$\phi(\text{C2—C1—S—C1})$	87,5	146,1	53,7	88,5	147,0	52,1
$\phi(\text{C1—C2—N—O3})$	133,1	41,6	35,2	133,8	42,3	35,5
ΔE , ккал/моль	0	2,32	2,79	0	2,40	2,14
ΔG^0 , ккал/моль	0	1,87	2,07	0	2,05	1,99
ν_1 , см^{-1}	44	19	24	42	24	27
χ , мольная доля *	0,933	0,028	0,039	0,910	0,040	0,050
	B3LYP/cc-pVTZ, midix(C1)			MP2/ cc-pVTZ		
$\phi(\text{C2—C1—S—C1})$	86,7	166,6	46,5	89,4	141,9	49,2
$\phi(\text{C1—C2—N—O3})$	140,0	23,4	42,1	128,4	49,3	49,9
ΔE , ккал/моль	0,34	0	2,00	0	2,46	2,04
ΔG^0 , ккал/моль	0,27	0	1,61	0**	2,11**	1,89**
ν_1 , см^{-1}	44	28	42	—	—	—
χ , мольная доля *	0,382	0,564	0,054	0,905**	0,040**	0,055**

* Состав пара соответствует $T = 340$ К.

** Относительную свободную энергию Гиббса ΔG^0 оценивали по величине ΔE в предположении, что разница $\Delta E - \Delta G^0$ при расчете методом MP2/cc-pVTZ равна таковой, полученной в расчете методом B3LYP/cc-pVTZ.

$\phi(\text{C2—C1—S—C1})$ с шагом 10° и с оптимизацией всех остальных геометрических параметров молекулы.

Отметим, что сочетание метода DFT/B3LYP с различными базисными наборами предсказывает различные соотношения конформеров в газовой фазе и дает отличия в структурных параметрах, обсуждаемые ниже.

Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета Gaussian 03 [11].

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Согласно масс-спектрометрическим данным (см. табл. 1), насыщенный пар при температуре ЭГ эксперимента содержит только одну молекулярную форму — 2-НБСХ.

При проведении структурного анализа предполагали, что пар состоит из двух конформеров I и II (см. рис. 1). Обоснованность данного выбора обсуждается ниже. Геометрическая конфигурация конформеров I и II молекулы 2-НБСХ была описана 17 независимыми параметрами, учитывающими неэквивалентность связей С—С бензольного кольца, отклонение связей С1—S и С2—N от биссекторного расположения относительно углов С2—C1—C6 и С1—C2—C3, выход атомов S и N из плоскости бензольного кольца, а также возможность вращения сульфонила хлоридной и нитрогрупп вокруг связей S—C1 и C2—N соответственно (см. рис. 1). В качестве независимых параметров были выбраны 7 межъядерных расстояний (С3—Н, С1—C2, С2—N, С1—S, N—O, S—O, S—C1), 6 валентных углов (С1—C2—C3, С1—S—C1, С1—S—O1, O1—S—C1, С2—N—O3, O3—N—O4) и 4 торсионных угла: 2 угла $\phi(\text{C2—C1—S—C1})$, учитывающие поворот группы SO_2Cl вокруг связи С1—S, и 2 угла $\phi(\text{C1—C2—N—O3})$, учитывающие поворот группы NO_2 вокруг связи С2—N в конформерах I и II соответственно. Было принято, что все

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и рассчитанные структурные параметры конформеров I и II молекулы 2-NO₂-C₆H₄SO₂Cl (расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	ЭГ <i>r</i> _{hl} -структура	B3LYP/6-311+G** <i>r</i> _e -структура	B3LYP/cc-pVTZ midix(Cl) <i>r</i> _e -структура	MP2/ cc-pVTZ <i>r</i> _e -структура
1	2	3	4	5
Конформер I				
C—H	1,064(15)* <i>p</i> ₁ **	1,083	1,080	1,080
C1—C2	1,404(3) <i>p</i> ₂ **	1,398	1,396	1,394
(C—C)ср.	1,397(3)	1,393	1,389	1,392
C—S	1,761(6) <i>p</i> ₃	1,811	1,802	1,777
S—Cl	2,043(5) <i>p</i> ₄	2,113	2,046	2,052
S—O1	1,424(4) <i>p</i> ₅	1,447	1,440	1,438
S—O2	1,428(4) (<i>p</i> ₅)**	1,451	1,443	1,441
C2—N	1,485(16) <i>p</i> ₆	1,484	1,479	1,463
N—O4	1,221(4) <i>p</i> ₇	1,218	1,216	1,227
N—O5	1,223(4) (<i>p</i> ₇)	1,221	1,218	1,228
∠C2—C1—C6	119,7(3) ^a <i>p</i> ₈	119,5	119,3	119,7
∠C1—C2—C3	121,0(3) (<i>p</i> ₈)	120,5	120,6	120,6
∠Cl—S—C1	103,1(6) <i>p</i> ₉	102,2	102,9	101,0
∠C1—S—O1	109,5(5) <i>p</i> ₁₀	109,6	109,7	109,6
∠C1—S—O2	107,4(5) (<i>p</i> ₁₀)	107,3	107,5	107,9
∠O1—S—Cl	108,2(6) <i>p</i> ₁₁	108,5	108,4	108,2
∠O2—S—Cl	105,6(6) (<i>p</i> ₁₁)	105,6	105,8	106,1
∠O1—S—O2	121,6(16)	121,8	121,0	122,1
∠C2—C1—S	124,9(3) (<i>p</i> ₈)	124,5	124,4	123,4
∠C2—N—O3	116,3(8) <i>p</i> ₁₂	117,1	116,9	116,7
∠C2—N—O4	116,2(8) (<i>p</i> ₁₂)	116,5	116,8	116,5
∠O3—N—O4	126,9(18) <i>p</i> ₁₃	126,4	126,3	126,8
∠C1—C2—N	123,4(3) (<i>p</i> ₈)	123,3	123,0	122,7
∠C2—C1—S—Cl	84(3) * <i>p</i> ₁₄	87,5	86,7	89,4
∠C1—C2—N—O3	141(5) <i>p</i> ₁₅	133,1	140,0	128,4
Мольная доля	0,69(12) *	0,933	0,381	0,988
<i>R</i> _f , %	4,58			
Конформер II				
C—H	1,065(15) (<i>p</i> ₁)	1,082	1,079	1,080
C1—C2	1,408(3) (<i>p</i> ₂)	1,399	1,400	1,394
(C—C)ср.	1,398(3)	1,392	1,389	1,391
C—S	1,783(6) (<i>p</i> ₃)	1,825	1,824	1,786
S—Cl	2,059(5) (<i>p</i> ₄)	2,149	2,084	2,079
S—O1	1,423(4) (<i>p</i> ₅)	1,446	1,439	1,437
S—O2	1,422(4) (<i>p</i> ₅)	1,446	1,437	1,437
C2—N	1,486(16) (<i>p</i> ₆)	1,483	1,480	1,463
N—O4	1,222(4) (<i>p</i> ₇)	1,219	1,217	1,228
N—O5	1,224(4) (<i>p</i> ₇)	1,220	1,219	1,228
∠C2—C1—C6	119,0(3) (<i>p</i> ₈)	119,1	118,6	119,3
∠C1—C2—C3	121,2(3) (<i>p</i> ₈)	120,8	120,8	120,9

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5
$\angle \text{Cl—S—Cl}$	100,9(6) (p_9)	100,7	100,8	99,7
$\angle \text{C1—S—O1}$	109,6(5) (p_{10})	109,5	109,8	109,5
$\angle \text{C1—S—O2}$	110,4(5) (p_{10})	109,7	110,5	109,7
$\angle \text{O1—S—Cl}$	104,8(6) (p_{11})	105,0	105,1	106,3
$\angle \text{O2—S—Cl}$	104,3(6) (p_{11})	105,8	104,6	105,4
$\angle \text{O1—S—O2}$	124,0(16)	123,7	123,4	123,4
$\angle \text{C2—C1—S}$	122,8(3) (p_8)	121,6	122,4	121,1
$\angle \text{C2—N—O3}$	116,5(8) (p_{12})	116,8	117,0	116,2
$\angle \text{C2—N—O4}$	116,7(8) (p_{12})	116,9	117,3	116,9
$\angle \text{O3—N—O4}$	126,3(18) (p_{13})	126,3	125,7	126,8
$\angle \text{C1—C2—N}$	123,1(3) (p_8)	122,9	122,7	122,3
$\angle \text{C2—C1—S—Cl}$	172(3) p_{16}	146,1	166,6	141,9
$\angle \text{C1—C2—N—O3}$	39(7) p_{17}	41,6	23,4	49,3
Мольная доля	0,31(12)	0,028	0,566	0,010
$R_f, \%$	4,58			

* Погрешности в межъядерных расстояниях рассчитаны по формуле $[(2,5\sigma_{LS})^2 + (0,002 \cdot r)^2]^{0,5}$, погрешности в валентных углах приняты равными $3\sigma_{\text{МНК}}$, погрешности в торсионных углах приняты равными $\sigma_{\text{МНК}}$, погрешности в мольной доле соответствуют уровню значимости 0,05 согласно критерию Гамильтона [17] (рис. 6).

** p_i — независимо варьируемый параметр; (p_i) — параметр, уточнявшийся в i -й группе.

связи С—Н в бензольном кольце эквивалентны и направлены по биссектрисе соответствующих углов С—С—С.

Длины связей С—С в бензольном кольце были уточнены в группе. Величины $\Delta r(\text{C—C})$, характеризующие неравноценность длин связей С—С, были заимствованы из квантово-химических расчетов методом B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl) и в ходе МНК анализа не варьировались. Также фиксировалась разница между независимыми межъядерными расстояниями, соответствующими двум конформерам молекулы 2-НБСХ. Исключение составляло межъядерное расстояние S—Cl, величина которого в каждом конформере уточнялась независимо. Аналогичная процедура была использована при уточнении валентных углов.

Отметим, что разница в межъядерных расстояниях и валентных углах двух конформеров,

полученная в расчетах с разными базами, практически совпадает (см. табл. 3). Все геометрические построения проводились в рамках

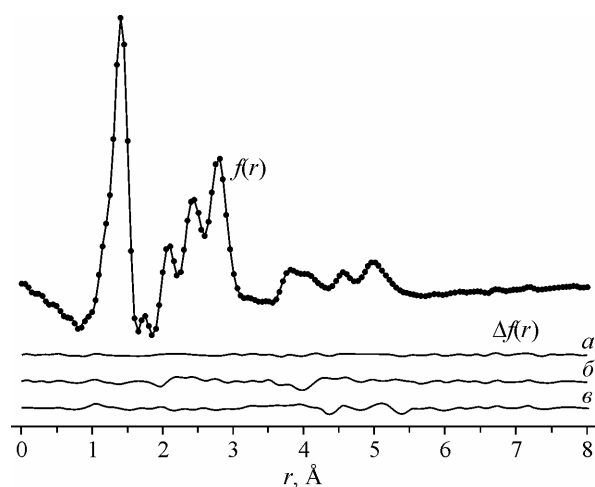
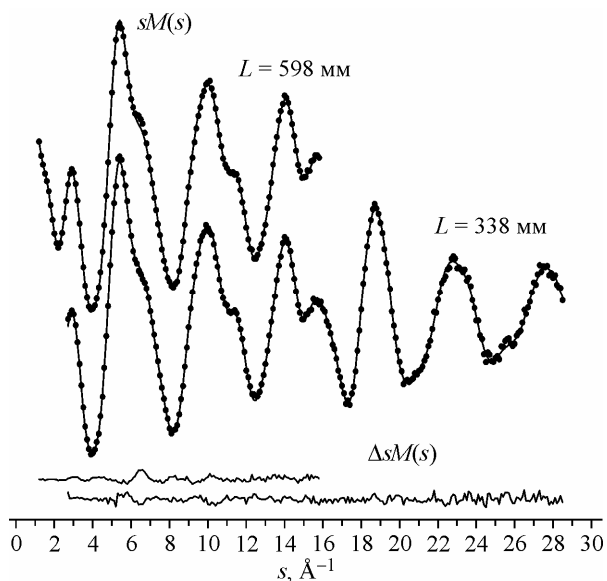


Рис. 4. Функции $f(r)$ и соответствующие им кривые разности $\Delta f(r) = f(r)_{\text{эксп}} - f(r)_{\text{теор}}$ для молекулы 2-НБСХ (эксп. — точки, теор. — сплошная линия): а — кривая разности для оптимального конформационного состава ($\chi_{\text{I}} = 0,69$, $\chi_{\text{II}} = 0,31$), $R_f = 4,58\%$; б — кривая разности для конформационного состава ($\chi_{\text{I}} = 0,37$, $\chi_{\text{II}} = 0,59$, $\chi_{\text{III}} = 0,04$), соответствующего расчетам B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl), $R_f = 6,12\%$; в — кривая разности для конформационного состава ($\chi_{\text{I}} = 0,91$, $\chi_{\text{II}} = 0,04$, $\chi_{\text{III}} = 0,05$), соответствующего расчету B3LYP/сс-pVTZ, $R_f = 6,71\%$

Рис. 5. Функции $sM(s)$ (эксп. — точки, теор. — сплошная линия) и соответствующие им кривые разности $\Delta sM(s) = sM(s)_{\text{эксп}} - sM(s)_{\text{теор}}$ для оптимального конформационного состава ($\chi_I = 0,69$, $\chi_{II} = 0,31$)



r_{h1} -структуры. Необходимые для этого значения колебательных поправок вычислялись с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами по программе SHRINK [12]. При этом использовалось силовое поле, полученное в квантово-химических расчетах методом B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl). Амплитуды колебаний термов с близкими межъядерными расстояниями уточнялись в группах. Разбиение амплитуд колебаний по группам проведено в соответствии с принадлежностью термов к пикам на функции $f(r)$ (рис. 4). Для проведения МНК анализа использовали модифицированную программу KCED-35, аналогичную описанной в работе [13]. Девять коэффициентов корреляции имели величину, большую чем 0,7: $p_1/p_7 = 0,76$, $p_6/p_{11} = 0,71$, $p_{11}/p_{15} = 0,84$, $p_6/p_{14} = -0,84$, $p_{11}/p_{14} = -0,75$, $p_{14}/p_{15} = -0,73$, $p_6/p_{17} = 0,82$, $p_{11}/p_{17} = 0,76$, $p_{15}/p_{17} = 0,85$.

Результаты расчетов, при которых получены значения структурных параметров молекулы 2-НБСХ, соответствующие наилучшему согласию экспериментальной и теоретической кривых молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, приведены в табл. 3. Экспериментальные функции $sM(s)$ сопоставлены с их теоретическими аналогами на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности структуры конформеров. Различные сочетания метод/базис дают одинаковые ответы о числе конформеров молекулы 2-НБСХ, а также о взаимном расположении заместителей в этих конформерах (см. рис. 1 и табл. 2, 3). В "ортогональном" конформере I связь S—Cl лишь незначительно отклоняется в направлении группы NO₂ от ортогонального положения по отношению к плоскости бензольного кольца. При этом группа NO₂ заметно поворачивается вокруг связи C—N. Один из атомов кислорода группы NO₂ ориентируется таким образом, чтобы расстояние между ним и двумя ближайшими атомами O и Cl группы SO₂Cl было максимальным. В конформере II одна из связей S—O занимает близкое к ортогональному положение относительно плоскости бензольного кольца, а группа NO₂ ориентирует один из атомов O между двумя атомами кислорода группы SO₂Cl.

В конформере III один из атомов кислорода нитрогруппы так же, как в конформере I, ориентируется между атомами O и Cl группы SO₂Cl. Однако, если в первом конформере ближайший атом O (NO₂) и атом Cl (SO₂Cl) находились оба над плоскостью бензольного кольца, то в конформере III они расположены по обе стороны этой плоскости.

Отметим, что в каждом из конформеров расстояния (NO₂)O...Cl(SO₂Cl) и (NO₂)O...O(SO₂Cl) оказались близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3,1 и 2,8 Å), а группа NO₂ оказалась существенно развернутой по отношению к плоскости бензольного кольца. Подобное строение конформеров подтверждается электронографическими данными.

В табл. 3 сравниваются основные структурные параметры конформеров I и II молекулы 2-НБСХ, определенные экспериментально и рассчитанные с использованием разных методов и базисов. Следует отметить, что наблюдается хорошее согласие с экспериментом всех рассчитанных методами B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl) и MP2/сс-pVTZ параметров, включая величины межъядерных расстояний S—Cl. В то же время расчет B3LYP/6-311+G** дает завышенные значения последних величин.

Структурные параметры конформеров молекул 2-НБСФ и 2-НБСХ
(межъядерные расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	2-НБСФ [6] (конф. I)	2-НБСФ [6] (конф. II)	2-НБСХ (конф. I)	2-НБСХ (конф. II)
$r(\text{C—C})_{\text{ср.}}$	1,404(3)**	1,404(3)	1,397(3)	1,398(3)
$r(\text{C}_S\text{—C}_R)$	1,410(3)	1,412(3)	1,404(3)	1,408(3)
$r(\text{C—S})$	1,757(5)	1,773(5)	1,761(6)	1,783(6)
$r(\text{S—X})^*$	1,527(5)	1,554(5)	2,043(5)	2,059(5)
$r(\text{S=O})$	1,412(4)	1,409(4)	1,426(4)	1,423(4)
$r(\text{C—N})$	1,483(8)	1,481(8)	1,485(16)	1,486(16)
$r(\text{N=O})$	1,211 (3)	1,212(3)	1,222(4)	1,223(4)
$\angle\text{C—S—X}$	98,9(14)	94,6(14)	103,1(6)	100,9(6)
$\angle\text{C—C}_S\text{—C}$	119,5(1)	118,9(1)	119,7(3)	119,0(3)
$\angle\text{C—C}_R\text{—C}$	120,7(1)	121,1(1)	121,0(3)	121,2(3)
$\angle\text{C}_R\text{—C}_S\text{—S—X}$	83,7(56)	146,2(92)	84(3)	172(3)
$\angle\text{C1—C2—N—O3}$	126,2(14)	28,3(181)	141(5)	39(7)
Мольная доля	0,74(12)	0,26(12)	0,69(12)	0,31(12)
$R_f, \%$	2,62	2,62	4,58	4,58

* X = Hal (F, Cl).

** Схема расчета погрешностей приведена в табл. 3.

Влияние природы заместителей на геометрию конформеров. Природа и положение заместителей оказывают влияние на величины валентных углов в бензольном кольце. Нитро- и сульфонилхлоридная группы являются электроноакцепторными заместителями, которые по отдельности приводят к увеличению углов $\text{C—C}_R\text{—C}$ при заместителях на $1\text{—}3^\circ$ по сравнению с 120° [2—4, 14]. В молекуле 2-НБСХ воздействие заместителей на бензольное кольцо определяется не только природой заместителей, но также стерическими и электронными взаимодействиями между заместителями, находящимися в *орто*-положении. Как следует из табл. 3, валентный угол при сульфонилхлоридной группе в конформере I $\angle\text{C2—C1—C6} = 119,7(3)^\circ$, а угол при нитрогруппе $\angle\text{C1—C2—C3} = 121,0(3)^\circ$. Таким образом, по характеру искажения бензольного кольца можно сделать вывод о том, что группа NO_2 является более сильным электроноакцептором, чем группа SO_2Cl .

В табл. 3 сравниваются экспериментальные структурные параметры конформеров молекул 2-НБСХ и 2-НБСФ. Молекула 2-НБСФ, так же как 2-НБСХ, имеет 3 конформера [5], строение которых сходно со строением конформеров 2-НБСХ. С увеличением электроотрицательности галогена наблюдается изменение геометрических параметров сульфонилгалогенидной группы в соответствии с моделью ОЭПВО [14]. Поскольку связывающая электронная пара S—Cl занимает больший объем на валентной оболочке атома серы по сравнению со связывающей электронной парой S—F , это приводит к увеличению валентного угла C—S—Hal и увеличению расстояния S—O при переходе от $\text{—SO}_2\text{F}$ к $\text{—SO}_2\text{Cl}$ (табл. 4).

Конформационный состав и роль электронографических данных. В зависимости от уровня квантово-химических расчетов для молекулы 2-НБСХ можно прийти к различным выводам об относительной устойчивости конформеров (см. табл. 2) и высоты барьеров между ними (см. рис. 2 и 3).

Так, методы $\text{B3LYP/6-311+G}^{**}$, B3LYP/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ (см. табл. 2) указывают на то, что конформер I должен быть намного устойчивее конформеров II и III. На рис. 2 показана ППЭ как функция торсионных углов $\phi(\text{C2—C1—S—Cl})$ и $\phi(\text{C1—C2—N—O3})$, построенная по результатам расчетов $\text{B3LYP/6-311+G}^{**}$.

Рис. 6. Зависимость R_f -фактора от мольной доли конформера II

Видно, что барьеры переходов между конформерами II \rightarrow I или III \rightarrow I невелики, а потенциальные ямы, соответствующие конформерам II и III, неглубоки, и, по нашим оценкам, в них укладывается 2—3 уровня энергии, соответствующих скоррелированному торсионному колебанию групп NO_2 и SO_2Cl . Поэтому при температуре электронографического эксперимента по результатам расчетов перечисленных выше сочетаний "метод/базис" подавляющее большинство молекул насыщенного пара 2-НБСХ должны иметь геометрию конформера I ($\chi_I = 0,93$, $\chi_{II} = 0,03$ и $\chi_{III} = 0,04$).

Другой вывод о конформационном составе пара следует из расчета B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl), который предсказывает большую устойчивость конформера II и наличие в насыщенном паре смеси из двух конформеров I и II в соизмеримых количествах (см. табл. 2). Потенциальная функция внутреннего вращения группы SO_2Cl в 2-НБСХ, полученная в рамках обсуждаемого метода, имеет те же особенности, что и потенциальные функции вращения группы SO_2F молекулы 2-НБСФ, рассчитанные методами B3LYP/6-311+G** и MP2/6-31G** [6]. Конформеру III на потенциальной функции соответствует неглубокий минимум, в котором укладывается не более двух колебательных уровней, соответствующих торсионному колебанию заместителей. Как было показано в работе [5] для 2-НБСФ, вклад в функцию $sM(s)$ от подобного конформера является меньше рассчитанного по величинам ΔG^0 (см. табл. 2).

Таким образом, все варианты квантово-химических расчетов предсказывают малую долю конформера III в равновесной смеси, оставляя ответ на вопрос об относительной концентрации конформеров I и II неоднозначным.

Полученные для 2-НБСХ электронографические данные позволяют внести ясность в этот вопрос, поскольку в структурном анализе ЭГ данных наиболее проблемные для расчетных методов величины (расстояние $r(\text{S}-\text{Cl})$ и относительная концентрация конформеров) являются надежно определяемыми параметрами.

Экспериментально было установлено соотношение между конформерами I и II, равное 69(12):31(12). Попытки зафиксировать состав пара, полученный в вариантах расчетов B3LYP/6-311+G**, B3LYP/сс-pVTZ и MP2/сс-pVTZ, приводили к значительному росту фактора R_f и несоответствию экспериментальных и теоретических функций $f(r)$ в конформационно-зависимой области (см. рис. 4).

На рис. 6 представлена зависимость фактора рассогласования R_f от состава пара. Минимум R_f -фактора достигается для 69 % конформера I. Согласно критерию Гамильтона [16] при уровне значимости 0,05, неопределенность в концентрации составляет 12 %. Таким образом, состав пара по расчетам в варианте B3LYP/сс-pVTZ, midix(Cl) лучше соответствует результатам ЭГ эксперимента.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-00796а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The chemistry of sulphonic acids and their derivatives / Eds. S. Patai, Z. Rappoport. – Chichester: Wiley, 1991.
2. Петров В.М., Петрова В.Н., Кислов В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1137 – 1148.
3. Петров В.М., Петрова В.Н., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 865 – 872.
4. Петров В.М., Петрова В.Н., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1089 – 1096.

5. *Petrov V.M., Girichev G.V., Oberhammer H. et al.* // *J. Mol. Struct.* – 2010. – **978**, N 1-3. – P. 97 – 103.
6. *Петрова В.Н., Петров В.М., Гиричев Г.В. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 5. – С. 883 – 890.
7. *Иванов С.Н., Гнедин Б.Г., Щукина М.В.* // *Журн. орг. химии.* – 1988. – **24**, вып. 4. – С. 810 – 817.
8. *Шрайдер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т.* Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983.
9. а) *Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // *Приборы и техника эксперимента.* – 1984. – № 2. – С. 187 – 190. б) *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // *Приборы и техника эксперимента.* – 1986. – № 4. – С. 167 – 169.
10. *Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И.* // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2000, № 2. – С. 142 – 146.
11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X, Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
12. *Sipachev V.A.* // *J. Mol. Struct.* – 2001. – **567-568**. – P. 67; *Sipachev V.A.* // *J. Mol. Struct.* – 1985. – **121**. – P. 143.
13. *Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R.* // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – **23**. – P. 322.
14. *Campanelli A.-R., Domenicano A., Ramondo F.* // *J. Phys. Chem.* – 2003. – **A107**. – P. 6429 – 6440.
15. *Гиллестри П., Харгумтау И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. – М.: Мир, 1992.
16. *Hamilton W.C.* // *Acta Crystallogr.* – 1965. – **18**. – P. 502.