

УДК 539.27:547.541:544.12:544.14

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2011 В.М. Петров¹, Н.И. Гиричева¹, Г.В. Гиричев^{2*}, В.Н. Петрова², С.Н. Иванов¹, А.В. Бардина¹¹Ивановский государственный университет²Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 19 марта 2010 г.

С доработки — 7 мая 2010 г.

Выполнено совместное электронографическое и квантово-химическое (B3LYP/6-311++G**, B3LYP/cc-pVTZ) исследование строения молекулы 2-нитробензолсульфоновой кислоты (2-НБСК). Квантово-химические расчеты показали, что молекула 2-НБСК имеет пять конформеров, энергия Гиббса одного из которых более чем на 4,5 ккал/моль ниже энергии остальных конформеров. Экспериментально было установлено, что насыщенный пар 2-НБСК при $T = 394(5)$ К содержит только низкоэнергетический конформер, в котором имеется внутримолекулярная водородная связь между атомом Н гидроксильной группы и одним из атомов О группы NO_2 . Торсионный угол C—C—S—O(H) , определяющий положение связи S—O(H) , равен $-72(7)^\circ$, а группа NO_2 существенно развернута относительно плоскости бензольного кольца ($\text{C1—C2—N—O} = 40(5)^\circ$). Получены следующие экспериментальные значения межъядерных расстояний для этого конформера (Å): $r_{\text{H1}}(\text{C—H})_{\text{cp}} = 1,07(2)$, $r_{\text{H1}}(\text{C—C})_{\text{cp}} = 1,401(4)$, $r_{\text{H1}}(\text{C—S}) = 1,767(6)$, $r_{\text{H1}}(\text{S=O})_{\text{cp}} = 1,412(4)$, $r_{\text{H1}}(\text{S—O}) = 1,560(6)$, $r_{\text{H1}}(\text{N—O})_{\text{cp}} = 1,217(5)$, $r_{\text{H1}}(\text{C—N}) = 1,461(8)$, $r_{\text{H1}}(\text{O—H}) = 0,99(3)$.

Ключевые слова: 2-нитробензолсульфоновая кислота, конформер, молекулярная структура, газовая электронография, квантовая химия, масс-спектрометрия.

Аренсульфоновые кислоты и их производные являются важными объектами промышленной химии — служат основой для синтеза многих фармацевтических препаратов, средств защиты растений, высокотемпературных полимеров (полисульфонов), пищевых добавок, красителей, моющих средств, антиоксидантов, экстрагентов [1, 2]. Гидраты, нитро- и гидроксизамещенные бензолсульфоновой кислоты представляют интерес в качестве протонпроводящих компонент полимерных мембран топливных элементов. Как отмечено в работе [3], знание особенностей структуры индивидуального соединения может оказаться полезным при прогнозировании свойств протонпроводящего полимерного электролита, а, как отмечают авторы [2], информация о структурных и электронных характеристиках 2-НБСК важна для установления закономерностей протонного переноса в твердых электролитах.

Бензолсульфоновая кислота и ее замещенные являются родоначальниками большого класса органических соединений шестивалентной серы, таких как замещенные бензолсульфонилгалогениды, бензолсульфонамиды, бензолсульфогидразиды и др. К настоящему времени достаточно подробно изучена структура замещенных сульфонилгалогенидов и сульфонамидов как в газовой фазе [4—7], так и в кристаллическом состоянии [8—10]. В то же время ни структуру бензолсульфоновой кислоты, ни структуру ее замещенных в газовой фазе не исследовали. Также отсутствуют сведения о строении этих соединений в твердой фазе, что делает данное исследование актуальным.

* E-mail: G.V.Cirichev@mail.ru

Данная работа посвящена электронографическому и квантово-химическому исследованию кислоты (2-НБСК) в газовой фазе, анализу электронных характеристик молекулы, а также определению влияния внутримолекулярной водородной связи на стабилизацию определенных конформаций молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемки электронограмм проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [11], позволяющем осуществлять одновременный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Испарение препарата происходило из эффузионной ячейки, выполненной из молибдена (отношение площади поперечного сечения внутренней цилиндрической части эффузионной ячейки с препаратом к площади эффузионного отверстия составляло величину около 150).

Исходным соединением для структурного исследования 2-НБСК являлся моногидрат кислоты, который получали гидролизом соответствующего промышленного образца 2-нитробензолсульфонилхлорида по методике [12]. После фильтрования и выпаривания водного раствора 2-НБСК получали гидрат кислоты с температурой плавления $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13]).

Поскольку препарат 2-НБСК находился в виде кристаллогидрата, нагревание эффузионной ячейки в вакууме проводили медленно при непрерывном масс-спектрометрическом контроле количества выделяющейся воды. Наиболее интенсивный пик с массовым числом $m/e = 17$ (ион OH^+) был в интервале температур $30\text{—}70\text{ }^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем нагревании интенсивность иона OH^+ уменьшалась и при температуре свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ стала соизмерима с фоновой величиной. Съемки электронограмм проводили при температуре $121\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термодарой ВР 5/20. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO , которую снимали непосредственно до и после съемки электронограмм исследуемого вещества. Дифракционную картину регистрировали на фотопленки Кодак SO-163 формата 9×12 см. Основные условия проведения совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведен масс-спектр, записанный во время съемок электронограмм исследуемого вещества. Насыщенный пар 2-НБСК содержит только соответствующую молекулярную

Т а б л и ц а 1

Условия одновременного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента

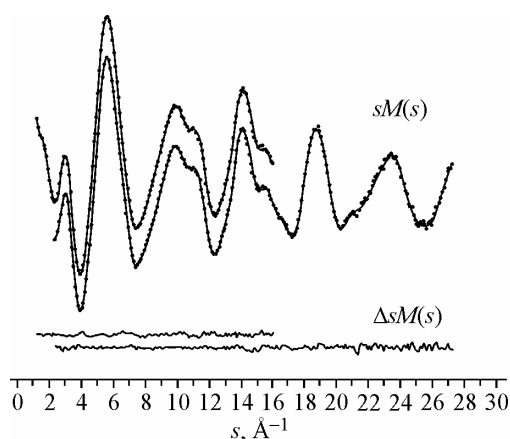
Параметр	Расстояние сопло—фотопленка	
	$L = 338\text{ мм}$	$L = 598\text{ мм}$
Ток луча, μA	1,35	0,72
Температура эффузионной ячейки, К	392(3)	396(3)
Ускоряющее напряжение, кВ	74,3	78,9
Ионизирующее напряжение масс-спектрометра, В	50	50
Время экспозиции, с	100	90
Остаточное давление в дифракционной камере, Тор	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, \AA^{-1}	2,3—27,2	1,2—16,0

Т а б л и ц а 2

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

Ион	m/e , а.е.м.	Относительная интенсивность
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}^+$	203	11,5
$\text{NO}_2\text{CH}_4\text{SO}_2^+$	186	27,9
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}^+$	170	100
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	122	5,7
$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$	108	9,8
$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}^+$	80	32,8
C_5H_4^+	64	45,9

Рис. 1. Функции $sM(s)$ и соответствующие им кривые разности $\Delta sM(s) = sM(s)_{\text{эксп}} - sM(s)_{\text{теор}}$ для конформера I с внутримолекулярной водородной связью (эксп. — точки, теор. — сплошная линия)



форму. Ассоциация молекул в парах отсутствует. Летучих примесей не обнаружено. В масс-спектре наиболее интенсивным является ион с массовым числом $m/e = 170$ а.е.м. со стехиометрией $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}^+$. Кроме этого масс-спектр содержит достаточно интенсивный молекулярный ион, осколочный ион $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$, связанный с отрывом группы OH, а также группу более легких ионов, являющихся результатом диссоциативной ионизации.

Фотометрирование электронограмм проводили на модернизированном фотометре MD-100 [14]. Отсутствие на линии фона $G(s)$ осцилляций, сравнимых по частоте с приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ при ее выделении из функции полной интенсивности рассеяния $I(s)$, проверяли посредством дифференцирования $G(s)$. Молекулярную составляющую интенсивности рассеяния рассчитывали по формуле $sM(s) = \frac{I(s) - G(s)}{G(s)} \cdot s$.

Функции $sM(s)$ и соответствующие им кривые разности $\Delta sM(s) = sM(s)_{\text{эксп}} - sM(s)_{\text{теор}}$ приведены на рис. 1.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Поскольку молекула 2-НБСК имеет три нежесткие торсионные колебательные координаты, то у нее может быть несколько вращательных конформеров. Поэтому перед проведением структурного анализа электронографических (ЭГ) данных для оценки стартового приближения к конформационному составу пара, а также к геометрическим и колебательным параметрам конформеров были выполнены квантово-химические расчеты методом DFT/B3LYP с базисными наборами 6-311+G** и cc-pVTZ [15]. По данным двух вариантов расчетов (пакет Gaussian-03 [16]) установлено, что молекула 2-НБСК имеет пять конформеров (рис. 2), образующихся в результате вращения группы SO_3H вокруг связи C—S, группы O—H вокруг связи S—O и группы NO_2 вокруг связи C—N. При этом геометрические параметры, полученные в расчетах с разными базисами, хорошо согласуются между собой. Оба варианта расчета свидетельствуют о том, что конформер I (см. рис. 2) является существенно более устойчивым, чем остальные конформеры. В табл. 3 приведены значения некоторых структурных параметров конформеров, их относительных энергий и энергий Гиббса.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Согласно масс-спектрометрическим данным (см. табл. 2), насыщенный пар содержит только одну молекулярную форму — 2-нитробензолсульфовую кислоту.

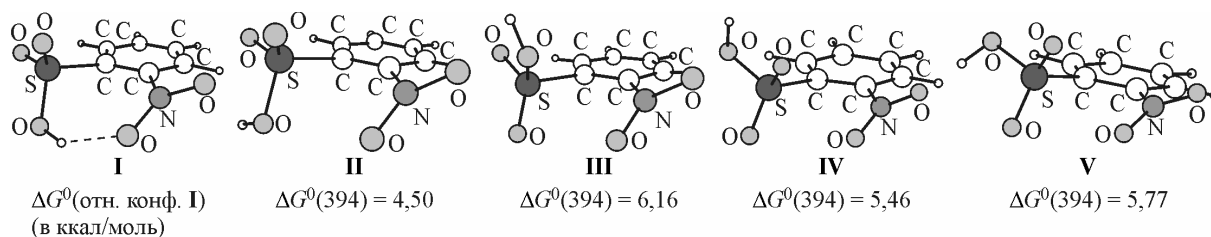


Рис. 2. Конформеры молекулы 2-НБСК

Основные геометрические параметры (межъядерные расстояния, Å, углы, град.), наиболее низкие частоты колебания, относительные энергии (ккал/моль) и мольные доли конформеров молекулы 2-НБСК по данным расчетов V3LYP/6-311++G** и V3LYP/cc-pVTZ

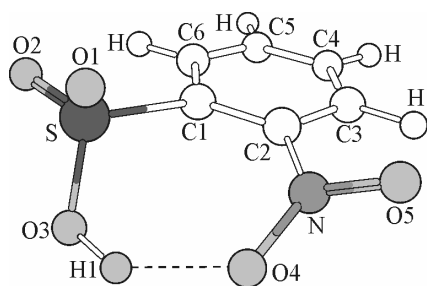
Параметр	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
	V3LYP/6-311++G**					V3LYP/cc-pVTZ				
$\phi(\text{C—C—S—O})$	-74,5	-80,6	-74,3	-96,1	-91,0	-73,2	-80,4	-74,6	-93,8	-89,2
$\phi(\text{C—C—N—O})$	37,6	43,8	44,3	38,7	35,3	37,0	42,6	40,7	37,0	33,9
$\phi(\text{H—O—S=O})$	-47,7	3,8	-9,2	12,8	13,7	-49,1	5,1	-10,4	14,3	2,7
O—H	0,978	0,970	0,970	0,969	0,970	0,979	0,969	0,969	0,968	0,969
S—O(H)	1,618	1,635	1,639	1,649	1,652	1,599	1,616	1,619	1,628	1,630
(O)H...O(S)	2,614	2,386	2,417	2,415	2,385	2,590	2,355	2,376	2,382	2,342
$\angle(\text{S—O—H})$	107,4	107,5	108,0	107,9	106,7	106,5	106,9	107,1	107,3	106,4
ΔE , ккал/моль	0,0	5,75	6,62	6,70	7,32	0,0	5,50	6,64	6,75	7,21
ΔG^0 , ккал/моль	0,0	4,57	5,34	5,59	5,94	0,0	4,50	5,46	5,77	6,16
χ , мольная доля*	0,9946	0,0028	0,0018	0,0007	0,0001	0,9943	0,0031	0,0019	0,0006	0,0001
ν_1 , см ⁻¹	60	46	38	37	33	59	45	33	38	36

* Состав пара соответствует $T = 394$ К.

Для проведения структурного анализа была выбрана модель (нумерация атомов показана на рис. 3), позволяющая описывать геометрию любого из пяти конформеров молекулы 2-НБСК. Она включала 18 независимых параметров, учитывала неэквивалентность связей С—С бензольного кольца, допускала возможность вращения группы SO₃H вокруг связи C1—S, группы O—H вокруг связи S—O₃ и нитрогруппы относительно связи C2—N, а также возможность выхода атома S из плоскости бензольного кольца. В качестве независимых параметров были выбраны 8 межъядерных расстояний (C3—H, O3—H1, C1—C2, C2—N, N=O, C1—S, S=O1, S—O3), 7 валентных углов (C2—C1—C6, C1—S—O3, C1—S=O1, O1=S—O3, S—O3—H1, O4—N—C2, O4=N=O5) и 3 торсионных угла: $\phi(\text{O3—S—C1—C2})$, $\phi(\text{H1—O3—S—C1})$ и $\phi(\text{O4—N—C2—C1})$. Было принято, что все связи С—Н в бензольном фрагменте эквивалентны и направлены по биссектрисе соответствующих углов С—С—С.

Длины связей С—С в бензольном кольце в МНК анализе $sM(s)$ уточняли в группе. Величины $\Delta r(\text{C—C})$, характеризующие неравноценность длин связей С—С, были заимствованы из квантово-химических расчетов методом V3LYP/6-311++G** и в ходе МНК-анализа не варьировали. Аналогичную процедуру использовали при уточнении валентных углов в бензольном кольце. Отметим, что величины $\Delta r(\text{C—C})$ и разница в валентных углах в бензольном кольце, полученные в расчетах с разными базисами, практически совпадают (табл. 4).

Все геометрические построения проводили в рамках r_{h1} -структуры. Необходимые значения колебательных поправок к межъядерным расстояниям вычисляли с учетом нелинейной связи



между декартовыми и внутренними координатами по программе SHRINK [17]. При этом использовали силовое поле, полученное в квантово-химических расчетах методом V3LYP/6-311++G**. Амплитуды колебаний термов с близкими межъядерными расстояниями уточняли в группах.

Рис. 3. Геометрическая модель конформера I молекулы 2-НБСК с нумерацией атомов

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и рассчитанные структурные параметры (расстояния, Å, углы, град.) конформера I молекулы 2-NO₂—C₆H₄SO₂OH

Параметр	ЭГ <i>r</i> _{h1} -структура	B3LYP/6-311++G** <i>r</i> _e -структура	B3LYP/cc-pVTZ <i>r</i> _e -структура
C—H	1,071(11)* <i>p</i> ₁	1,083	1,080
C1—C2	1,409(4)** <i>p</i> ₂	1,401	1,398
(C—C)ср.	1,401(4)	1,393	1,390
C—S	1,767(6) <i>p</i> ₃	1,818	1,812
S—O3	1,560(6) <i>p</i> ₄	1,618	1,599
	1,414(4) <i>p</i> ₅	1,451	1,443
	1,410(4) (<i>p</i> ₅)	1,447	1,440
O3—H1	0,985(25) <i>p</i> ₆	0,978	0,979
C2—N	1,461(8) <i>p</i> ₇	1,481	1,479
N—O4	1,225(5) <i>p</i> ₈	1,230	1,229
N—O5	1,210(5) (<i>p</i> ₈)	1,215	1,213
∠C2—C1—C6	118,8(3) <i>p</i> ₉	118,7	118,6
∠C1—C2—C3	121,2(3) (<i>p</i> ₉)	121,1	121,1
∠C1—S—O3	103,7(23) <i>p</i> ₁₀	103,2	102,8
∠O1—S—O3	109,8(27) <i>p</i> ₁₂	110,2	110,3
∠O2—S—O3	104,8(27) (<i>p</i> ₁₂)	105,2	105,6
∠O1—S—O2	122,1(50)	121,8	121,4
∠S—O3—H1	106(10) <i>p</i> ₁₃	107,4	106,5
∠C2—C1—S	125,0(3) (<i>p</i> ₉)	124,9	124,9
∠C2—N—O4	118,4(5) <i>p</i> ₁₄	118,1	118,5
∠C2—N—O5	117,6(5) (<i>p</i> ₁₄)	117,4	117,3
∠O4—N—O5	124,0(10) <i>p</i> ₁₅	124,4	124,2
∠C1—C2—N	122,9(4) (<i>p</i> ₉)	123,0	123,2
∠C2—C1—S—O3	-71,5(63) <i>p</i> ₁₆	-74,5	-73,2
∠C1—S—O3—H1	66,9*** <i>p</i> ₁₇	66,9	65,2
∠C1—C2—N—O4	40,2(42) <i>p</i> ₁₈	37,6	37,0
Мольная доля	1,0	0,995	0,994
<i>R</i> _{<i>j</i>} , %	3,17		

* Погрешность в межъядерных расстояниях рассчитывали по формуле $[(2,5\sigma_{LS})^2 + (0,002r)^2]^{0,5}$, погрешности в углах приняты равными $3\sigma_{\text{МНК}}$.

** *p*_{*i*} — независимо варьируемый параметр; (*p*_{*i*}) — параметр, уточнявшийся в *i*-й группе.

*** Величина торсионного угла ∠C1—S—O3—H1 на финальной стадии расчетов принята равной расчетному значению.

Разбиение амплитуд колебаний по группам проводили в соответствии с принадлежностью термов к пикам на функции *f*(*r*) (рис. 4) и показано в табл. 5. Для проведения анализа МНК использовали модифицированную программу KCED-35, аналогичную описанной в работе [18].

Структурные параметры конформера I молекулы 2-НБСК, полученные в результате МНК-анализа функции *sM*(*s*), приведены в табл. 4. Шесть коэффициентов корреляции имели абсолютную величину, превышающую 0,75: *p*₁₀/*p*₁₆ = -0,82, *p*₂/*p*₅ = -0,81, *p*₁₂/*p*₁₃ = 0,78, *p*₁₄/*p*₁₅ = -0,95, *l*₄/*p*₁₂ = 0,97, *l*₄/*p*₁₃ = 0,76 (нумерация подстрочных индексов параметров *p* приведена в табл. 4, подстрочные индексы среднеквадратичных амплитуд *l* см. в табл. 5).

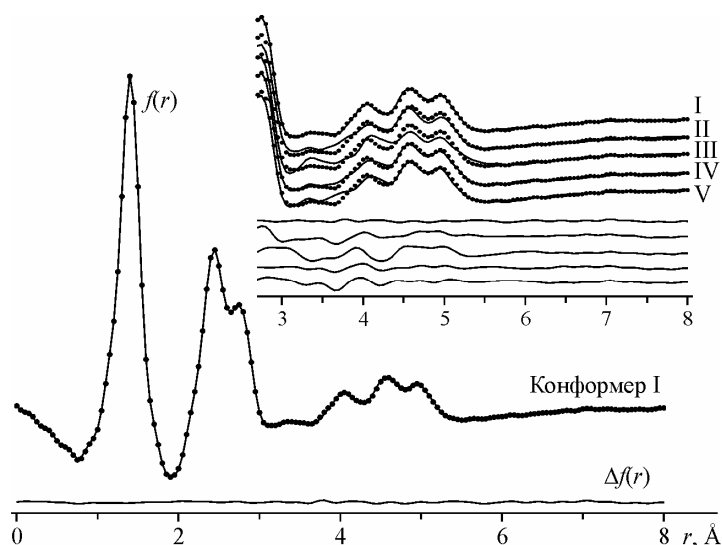


Рис. 4. Функции $f(r)$ и соответствующие им кривые разности $\Delta f(r) = f(r)_{\text{эксп.}} - f(r)_{\text{теор.}}$ для пяти конформеров молекулы 2-НБСК (эксп. — точки, теор. — сплошная линия)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение конформеров 2-нитробензолсульфоновой кислоты и внутримолекулярная водородная связь. На рис. 2 показаны найденные в расчетах методом B3LYP/сс-pVTZ 5 конформеров молекулы 2-НБСК. Во всех конформерах вниз направлена одна из связей S—O, положение которой близко к ортогональному относительно плоскости бензольного кольца. Значение соответствующего торсионного угла O—S—C—C дано в табл. 3.

Группа NO₂ во всех конформерах существенно развернута вокруг связи C—N относительно плоскости бензольного кольца. Конформер I заметно отличается от остальных конформеров наличием в нем внутримолекулярной водородной связи, проявляющейся в направленности связи O—H к группе NO₂. Характерной чертой конформеров II—V является такое положение связи O—H, при котором она практически заслоняет одну из связей S=O фрагмента SO₂. При этом конформеры IV и V отличаются тем, что связь O—H в них направлена к разным атомам кислорода фрагмента SO₂. В принципе такую же пару образуют конформеры I и II, только в конформере I "ожидаемое" направление связи O—H к атому O группы SO₂ изменилось за счет возникшей водородной связи с атомом O группы NO₂.

Конформеру III также мог бы сопутствовать конформер, отличающийся от него направлением связи O—H. Однако попытка оптимизировать данную структуру привела к структуре изомера, являющегося зеркальным отражением конформера I. Отметим, что каждый из конформеров II—V также имеет свой зеркальный изомер.

Относительные энергии ΔE и относительные энергии Гиббса пяти конформеров заметно отличаются (см. табл. 3). Наиболее устойчивым является конформер I с внутримолекулярной водородной связью между атомом H группы SO₃H и одним из атомов кислорода группы NO₂. Согласно расчетам, расстояние (O)H...O(NO₂) составляет 1,863 Å, что намного короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и O. Угол O(H)—H...O(NO₂) равен 146,2°. Расстояние между атомом-донором водорода O(H) и атомом-акцептором O(NO₂) (2,732 Å) незначительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (2,80 Å) этих атомов. Межъядерное расстояние O—H в конформере I составляет величину 0,979 Å и несколько удлиняется по сравнению с $r(\text{O—H})$ в других конформерах, где водородная связь отсутствует, а расстояние S—O(H), напротив, сокращается. Наличие водородной связи в конформере I отражается и на рассчитанных значениях частоты валентного колебания связи O—H: в конформере I оно на $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ (B3LYP/6-311++G**) или на $\sim 190 \text{ см}^{-1}$ (B3LYP/сс-pvtz) ниже, чем в конформерах II—V. Таким образом, присутствие внутримолекулярной водородной связи существенно понижает энергию конформера I по сравнению с остальными конформерами и значительно изменяет геометрию фрагмента SO₂OH.

Т а б л и ц а 5

Межъядерные расстояния, экспериментальные и вычисленные значения амплитуд колебаний и поправок (за исключением термов для несвязанных атомов, включающих атомы водорода) для конформера I молекулы 2-НБСК (нумерация атомов приведена на рис. 3)

Параметр	r_a	$l_{\text{эсп.}}$	$l_{\text{расч.}}$	$\Delta r = r_{\text{н1}} - r_a$	№ группы
O3—H1	0,980(10)	0,071(2)	0,070	0,005	1
C3—H	1,065(5)	0,076(2)	0,075	0,005	1
N—O5	1,209(3)	0,039(2)	0,039	0,001	1
N—O4	1,224(3)	0,040(2)	0,040	0,001	1
C2—C3	1,395(1)	0,049(1)	0,046	0,002	2
C5—C6	1,401(1)	0,049(1)	0,046	0,001	2
C1—C2	1,407(1)	0,050(1)	0,046	0,002	2
S—O2	1,410(1)	0,039(1)	0,036	0,001	2
S—O1	1,414(1)	0,040(1)	0,036	0,001	2
C2—N	1,459(3)	0,057(1)	0,053	0,002	2
S—O3	1,559(2)	0,051(1)	0,048	0,001	2
C1—S	1,766(2)	0,056(2)	0,055	0,002	3
O4—O5	2,146(3)	0,057(4)	0,049	0,004	4
C2—O5	2,285(3)	0,070(4)	0,061	0,005	4
C3—C5	2,423(7)	0,064(4)	0,056	0,005	4
C1—C3	2,439(2)	0,065(4)	0,056	0,005	4
N—C3	2,417(3)	0,073(4)	0,064	0,006	4
O3—O2	2,352(13)	0,078(4)	0,070	0,004	4
O2—O1	2,468(21)	0,069(4)	0,060	0,004	4
N—C1	2,515(3)	0,075(4)	0,066	0,006	4
C1—O1	2,570(6)	0,092(4)	0,084	0,005	4
C6—S	2,689(2)	0,055(1)	0,069	0,007	5
O4—O3	2,793(17)	0,136(1)	0,149	-0,032	5
C1—C4	2,803(6)	0,050(1)	0,063	0,007	5
C2—S	2,815(2)	0,060(1)	0,074	0,007	5
O4—O1	2,842(28)	0,200(1)	0,214	0,002	5
N—S	3,217(2)	0,163(5)	0,109	0,007	6
C2—O3	3,336(11)	0,178(5)	0,125	0,010	6
C5—S	4,007(2)	0,059(4)	0,070	0,014	7
C4—O5	4,108(13)	0,101(4)	0,112	0,012	7
C4—S	4,557(6)	0,084(3)	0,073	0,017	8
N—O2	4,549(3)	0,115(3)	0,104	0,015	8
C4—O4	4,617(11)	0,114(3)	0,103	0,025	8
O5—O3	4,595(17)	0,163(3)	0,152	0,025	8
C5—O1	4,875(14)	0,115(7)	0,125	0,024	9
C4—O2	5,098(11)	0,098(7)	0,107	0,022	9

П р и м е ч а н и е. В скобках приведена величина $\sigma_{\text{МНК}}$.

Как отмечалось выше, в конформерах II—V связь O—H практически заслоняет одну из связей S=O (см. рис. 2). В конформере I связь O—H повернута по отношению к связи S=O на 49° и направлена в сторону атома O группы NO₂. Большое число конформеров и зеркальных изомеров молекулы 2-НБСК вызвано *орто*-положением функциональных групп, способствующим, кроме того, возникновению внутримолекулярной водородной связи.

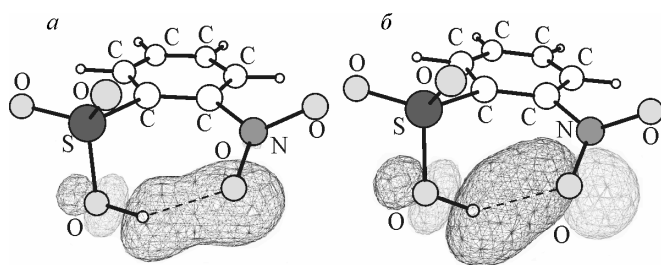


Рис. 5. Образование внутримолекулярной водородной связи в конформере I: а) донорно-акцепторное взаимодействие $sp^{0,34}$ гибридной орбитали атома $O(NO_2)$ с разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(O-H)$; б) взаимодействие донорной p -орбитали атома $O(NO_2)$ с орбиталью $\sigma^*(O-H)$

Между конформерами существуют значительные потенциальные барьеры. Так, барьер перехода из конформера I в конформер II составляет 8,7 ккал/моль, из IV в V — 1,8 ккал/моль, а из III в V — 1,9 ккал/моль, т.е. каждому конформеру молекулы 2-НБСК соответствует достаточно глубокий минимум энергии.

Для пяти конформеров 2-НБСК выполнен NBO-анализ [19] распределения электронной плотности (B3LYP/сс-pVTZ). Показано (рис. 5, а, б), что в конформере I с внутримолекулярной водородной связью между атомом H группы SO_3H и атомом O группы NO_2 наблюдается взаимодействие разрыхляющей орбитали $\sigma^*(O-H)$ с двумя неподеленными парами атома $O(NO_2)$. Энергия взаимодействия $sp^{0,34}$ гибридной орбитали атома $O(NO_2)$ и $\sigma^*(O-H)$ (см. рис. 5, а), рассчитанная по теории возмущений второго порядка, составляет 3,4 ккал/моль, в то время как энергия взаимодействия p -орбитали атома $O(NO_2)$ и $\sigma^*(O-H)$ (см. рис. 5, б) составляет 6,4 ккал/моль. При этом наблюдается ослабление связи O—H в группе SO_3H и увеличение положительного заряда на атоме H (до +0,515) по сравнению с аналогичными величинами (+0,503) в других конформерах 2-НБСК, в которых внутримолекулярная водородная связь отсутствует. Вероятно, перечисленные взаимодействия являются причиной большей устойчивости конформера I по сравнению с другими.

Выполненное электронографическое исследование позволяет проверить вывод об особой устойчивости конформера I, а также данные о структуре этого конформера, полученные в результате квантово-химических расчетов.

Экспериментальные свидетельства существования внутримолекулярной водородной связи в молекуле 2-НБСК. Проведенные в настоящей работе квантово-химические расчеты структуры и силового поля молекулы 2-НБСК дают основание предполагать существование в насыщенных парах при температуре ЭГ эксперимента только конформера с внутримолекулярной водородной связью (см. рис. 2, конформер I). Однако для повышения надежности выводов о конформационном составе нами был выполнен МНК-анализ, в котором предпринята попытка согласовать экспериментальную функцию интенсивности рассеяния с теоретической для каждого конформера. При этом использовали единую схему МНК-анализа, в которой величины торсионных углов $\phi(O(H)-S-C-C)$, $\phi(H-O-S-C)$ и $\phi(O=N-C-C)$, характеризующие тот или иной конформер, были зафиксированы на значениях, полученных методом B3LYP/6-311++G**. Все остальные структурные параметры, включая амплитуды колебаний, уточняли. Колебательные характеристики были рассчитаны для каждого конформера по программе SHRINK с использованием силового поля, полученного методом B3LYP/6-311++G**. Результаты расчетов показали, что для конформера I величина R_f -фактора составила 3,2, для II — 7,6, для III — 7,0, для IV — 5,8, для V — 6,6 %.

Более информативным по сравнению с величинами R_f -фактора может оказаться анализ конформационно-зависимой области на кривых $f(r)$ для отдельных конформеров (см. рис. 4). Например, для теоретической кривой $f(r)$, соответствующей конформеру II, наблюдается большая разница с экспериментальной кривой $f(r)_{\text{экс}}$ в диапазонах $r = 3,0-3,7$ и $4,0-4,9 \text{ \AA}$, которые соответствуют валентно-несвязанным парам атомов, характеризующим взаимную ориентацию групп SO_2OH и NO_2 . Аналогичная картина наблюдается и на разностных кривых, соответствующих остальным конформерам. Таким образом, предположение о существовании в насыщенном паре над 2-НБСК при температуре ЭГ эксперимента только конформера I является достаточным, чтобы получить хорошее согласие экспериментальной и теоретической кри-

вых $f(r)$, а существенно большие величины R_f -фактора для остальных конформеров свидетельствуют об их практически полном отсутствии в исследуемом паре.

В табл. 4 сравниваются экспериментальные и рассчитанные параметры конформера I. Метод ВЗЛУР в сочетании с базисными наборами 6-311++G** и cc-pVTZ хорошо воспроизводит экспериментальные значения структурных параметров молекулы 2-НБСК. ЭГ данные показывают, что в насыщенном паре действительно доминирует конформер I, следовательно, его энергия существенно ниже энергии остальных конформеров молекулы 2-НБСК.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Общая органическая химия* / Под. ред. Д. Бартона, У. Оллиса. – М.: Химия, 1983. – Т. 5. – С. 508 – 548.
2. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. // Рос. хим. журн. – 2006. – **50**, № 6. – С. 95 – 104.
3. Писарева А.В., Шилов Г.В., Карелин А.И. и др. // Изв. АН. Сер. химич. – 2008. – № 2. – С. 356 – 365.
4. Петров В.М., Петрова В.Н., Кислов В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1137 – 1148.
5. Петрова В.Н., Петров В.М., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1089 – 1096.
6. Петрова В.Н., Петров В.М., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 5. – С. 883 – 890.
7. Petrov V.M., Girichev G.V., Oberhammer H. et al. // J. Phys. Chem., A; (Article). – 2008. – **112(113)**. – P. 2969 – 2976. DOI: 10.1021/jp710532z, ACS.
8. Parkanyi L., Besenyi G. // J. Mol. Struct. – 2004. – **691**. – P. 97.
9. Tremayne M., Seaton C.C., Glidewell C. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. – 2002. – **58**. – P. 823.
10. Zerbe E.-M., Moers O., Jones P.G., Blaschette A. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. – 2005. – **60**. – P. 125.
11. Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – № 2. – С. 187 – 190; Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1986. – № 4. – С. 167 – 169.
12. *Препаративная органическая химия* / Под. ред. Н.С. Вульфсона. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1959.
13. *Словарь органических соединений* / Под. ред. И. Хейльброн, Г.М. Бэнбери. – М.: Изд. иностр. лит-ры, 1949. – Т.3. – С. 97.
14. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // Изв. вузов. Технология текстил. пром-ти. – 2000. – № 2. – С. 142 – 146.
15. Woon D.E., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 1358.
16. 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.
17. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67; Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 1985. – **121**. – P. 143.
18. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 322.
19. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. – 1985. – **83**. – P. 735; Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. – 1988. – **88**. – P. 899; Carpenter J.E., Weinhold F. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1988. – **169**. – P. 41.