

УДК (539.27 + 539.149 + 621.384.66.8):547.541.513

В.М. ПЕТРОВ, В.Н. ПЕТРОВА, В.В. КИСЛОВ, С.Н. ИВАНОВ, Г.В. ГИРИЧЕВ, С.Ю. НОСКОВ,
А.В. КРАСНОВ**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ
4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДА**

Выполнено совместное электронографическое и масс-спектрометрическое исследование строения молекулы 4-метилбензолсульfoxлорида при температуре 330(2) К. Проведен анализ электронографических данных в терминах r_α -структуры. Рассмотрено несколько моделей геометрического строения, имеющих различные ориентации сульфохлоридной группы относительно плоскости бензольного кольца. Получены следующие значения структурных параметров: $r_\alpha(\text{C—H})_{\text{мет}} = 1,104(41) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{C—H})_{\text{фен}} = 1,103(27) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{C—C})_{\text{фен}} = 1,403(7) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{C—C})_{\text{мет}} = 1,512(25) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{C—S}) = 1,758(6) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{S=O}) = 1,419(3) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{S—Cl}) = 2,049(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{CCH}_{\text{мет}} = 106,9(47)^\circ$, $\angle \text{CSO} = 110,5(6)^\circ$, $\angle \text{CSCl} = 101,3(6)^\circ$, $\angle \text{OSO} = 120,5(9)^\circ$. Угол между плоскостью бензольного кольца и плоскостью, в которой располагается связь S — Cl, составил 83° . Проведены неэмпирические и полуэмпирические квантовохимические расчеты геометрических и энергетических параметров, которые сопоставляются с электронографическими данными.

Ароматические сульфогалогениды и сульфохлориды, в частности, являются удобными модельными объектами для изучения механизмов реакций нуклеофильного замещения у атома серы сульфониальной группы [1 — 3]. Реакционная способность арилсульфогалогенидов определяется их молекулярным строением и зависит от природы, положения заместителя в бензольном кольце, а также природы уходящей группы — галогена [2, 3]. Сведения о структуре соединений этого класса очень важны для понимания тонких закономерностей протекания реакций с их участием.

К настоящему времени структура замещенных бензолсульфогалогенидов экспериментально не исследовалась. В литературе имеются данные о структуре фенилметилсульфона [4] и бензолсульfoxлорида [5], полученные методом газовой электронографии. Установлено, что молекула $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$ относится к точечной группе симметрии C_s с "перпендикулярным" расположением связи S—C_{мет} относительно плоскости бензольного кольца. Для бензолсульfoxлорида лучшего согласия теоретической и экспериментальной кривой интенсивности рассеяния удалось добиться для асимметричной модели молекулы с углом между плоскостью, в которой расположена связь S — Cl, и плоскостью бензольного кольца, равным 75° .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный для съемок электронограмм насыщенных паров коммерческий препарат 4-метилбензолсульfoxлорида (4-МБСХ) очищали перекристаллиза-

Т а б л и ц а 1

Условия электронографического эксперимента

| | | |
|--|---------------------|---------------------|
| Расстояние сопло ампулы — фотопластинка, мм | 338 | 598 |
| Ускоряющее напряжение, кВ | 100 | 100 |
| Температура эксперимента, °С | 55,5(20) | 57,5(20) |
| Длина волны электронов, Å | 0,03799 | 0,03819 |
| Время экспозиции электронограмм, мин | 2,0 | 1,5 |
| Остаточное давление в дифракционной камере, Торр | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | $2,5 \cdot 10^{-6}$ |
| Интервал углов рассеяния, Å ⁻¹ | 6,6–30,6 | 2,4–16,2 |

цией из смеси гептана с изопропанолом до получения температуры плавления 68,0 — 68,5 °С (лит. $T_{пл} = 69,0$ °С [6]).

Препарат загружали в эффузионную ячейку в сухой камере. Съёмки электронограмм проводили на комплексе приборов электронограф ЭМР-100 / масс-спектрометр АПДМ-1 [7], позволяющем осуществлять одновременный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Для испарения препарата была использована никелевая эффузионная ячейка с соплом открытого типа (диаметр сопла 0,6 мм, длина канала 3 мм, отношение площади отверстия к поверхности испарения $\approx 5 \cdot 10^{-3}$). Температуру ячейки измеряли вольфрамрениевой термпарой ВР-5/20. Электронограммы получены с двух расстояний сопло ячейки — фотопластинка, при ускоряющем напряжении 100 кВ. Дифракционная картина регистрировалась на сверхконтрастные диапозитивные пластинки формата 9×12 см чувствительностью 6 ед. ГОСТ. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине от кристаллического стандарта ZnO, съёмки которой проводили до и после получения электронограмм исследуемого вещества. Основные условия получения электронограмм приведены в табл. 1.

С целью контроля состава пара исследуемого вещества одновременно со съёмками электронограмм проводилась запись масс-спектра. В табл. 2 приведены относительные интенсивности зарегистрированных ионов. Отсутствие в масс-спектре ионов с массой, большей $m/e = 192$ ($C_7H_7SO_2^+ Cl$), позволяет считать, что в насыщенных парах отсутствуют полимерные формы 4-МБСХ. Отметим, что в масс-спектре не зарегистрирован также ион с массой $m/e = 172$ ($C_7H_7SO_3H^+$), что свидетельствует об отсутствии в образце продукта его гидролиза — 4-метилбензолсульфокислоты.

Электронограммы фотометрировали по диаметру и для дальнейшей обработки были отобраны по четыре полных микрофотометрических записи, полученные с каждого расстояния сопло ячейки — фотопластинка. Функции усредненных интен-

Т а б л и ц а 2

Масс-спектр молекулы 4-МБСХ (ионизирующее напряжение 50 В)

| m/e | Молекулярная формула | $I_{отн}, \%$ |
|-------|---|---------------|
| 35 | Cl | — |
| 36 | HCl (Cl ³⁵) | 20 |
| 38 | HCl (Cl ³⁷) | 7,7 |
| 44 | CS ⁺ | 15,9 |
| 51 | ClO ⁺ (Cl ³⁵) | 17,8 |
| 53 | ClO ⁺ (Cl ³⁷) | 6,5 |
| 64 | SO ₂ ⁺ | 65,4 |
| 76 | C ₆ H ₄ ⁺ | 12,1 |
| 89 | CH—C ₆ H ₄ ⁺ | 21,9 |
| 90 | CH ₂ —C ₆ H ₄ ⁺ | 10,7 |
| 91 | CH ₃ —C ₆ H ₄ ⁺ (C ¹²) | 100 |
| 92 | CH ₃ —C ₆ H ₄ ⁺ (C ¹³) | 30,2 |
| 124 | C ₆ H ₄ —SO ⁺ | 21,9 |
| 125 | CH ₃ —C ₆ H ₄ —S ⁺ | 4,7 |
| 155 | CH ₃ —C ₆ H ₄ —SO ₂ ⁺ (C ¹²) | 38,3 |
| 156 | CH ₃ —C ₆ H ₄ —SO ₂ ⁺ (C ¹³) | 11,9 |
| 190 | CH ₃ —C ₆ H ₄ —SO ₂ Cl ⁺ (Cl ³⁵) | 11,7 |
| 192 | CH ₃ —C ₆ H ₄ —SO ₂ Cl ⁺ (Cl ³⁷) | 4,9 |

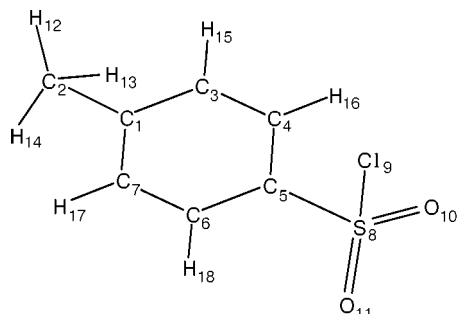
сивностей рассеяния были получены с использованием программ [8] в диапазонах углов рассеяния $s = 2,4—16,2 \text{ \AA}^{-1}$ и $s = 6,6—30,6 \text{ \AA}^{-1}$. Для выделения приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния использовали графическую процедуру проведения линии фона.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

На первом этапе структурного анализа предполагалось, что бензольное кольцо имеет локальную симметрию D_{6h} (рис. 1). При этом учитывали возможность вращения метильной и сульфохлоридной групп относительно связей $C_1—C_2$ и $C_5—S_8$ соответственно на угол, который может меняться от 0 до 360° . При таких допущениях структура молекулы 4-МБСХ была описана с помощью 18 независимых геометрических параметров (7 межъядерных расстояний, 9 валентных и 2 торсионных углов, учитывающих повороты метильной и сульфохлоридной групп). Следует отметить, что данный набор независимых параметров позволял учесть и возможность выхода связей $C_1—C_2$ и $C_5—S_8$ из плоскости бензольного кольца. Величины остальных межъядерных расстояний и углов рассчитывали по геометрическим соотношениям в рамках r_α -структуры. Переход от r_α - к r_α -параметрам проводился с помощью величин D -поправок ($D = l/r - U/2r$). Параллельные (l) и перпендикулярные ($U = \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle$) среднеквадратичные амплитуды колебаний рассчитывались при температуре электронографического эксперимента по программе NORCRD [11]. Силовое поле подбиралось с учетом наилучшего воспроизведения экспериментальных частот и отдельных амплитуд колебаний молекул бензолсульфохлорида ($C_6H_5—SO_2Cl$) [12, 13] и толуола ($C_6H_5—CH_3$) [14].

МНК анализ проводился по модифицированной программе KCED-35, алгоритм аналога которой описан в работе [15]. Амплитуды колебаний уточнялись в группах, соответствующих общему пику на кривой радиального распределения, при этом амплитудам колебаний, входящим в одну группу, сообщались одинаковые приращения.

Отдельно остановимся на определении угла поворота τ сульфохлоридной группы относительно плоскости бензольного кольца. На рис. 2, *a, б, в, г* представлены ньюменовские проекции молекулы 4-МБСХ, характеризующие различные возможные ориентации сульфогруппы относительно плоскости бензольного кольца, соответствующие следующим значениям торсионного угла τ : $0, 90, 114, 158^\circ$. Эти конформации характеризуют совмещенное или перпендикулярное плоскости бензольного кольца расположение плоскостей, в которых лежат связи $S—Cl$ или $S=O$ соответственно. Для каждой конформации по программе NORCRD рассчитывались параллельные амплитуды колебаний и величины D -поправок. Наилучше-



го согласия между экспериментальными и теоретическими кривыми приведенных молекулярных составляющих интенсивности рассеяния $sM(s)$ удалось достигнуть при фиксированном значении угла $\tau = 90^\circ$ ($R_f = 7,96\%$). Для остальных конформаций наблюдаются существенно более высокие значения фактора расхождения R_f ($\tau = 0^\circ$, $R_f = 17,60\%$; $\tau = 114^\circ$, $R_f = 13,11\%$; $\tau = 158^\circ$,

Рис. 1. Модель молекулы 4-МБСХ

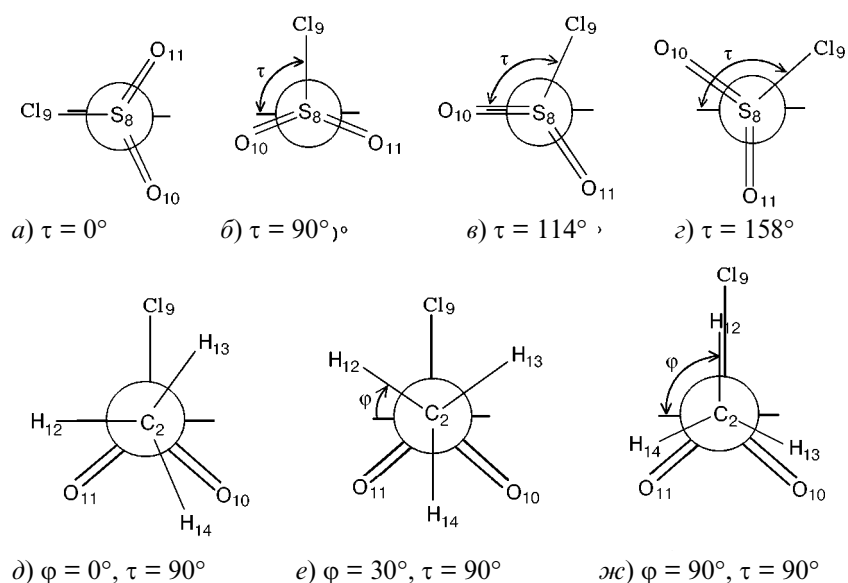


Рис. 2. Ньютоновские проекции вдоль связей C_5-S_8 (а, б, в, г) и C_1-C_2 (д, е, ж) для различных конформеров молекулы 4-МБСХ

$R_f = 18,62\%$), что позволяет считать, что при температуре выполненного эксперимента в молекуле 4-МБСХ отсутствует свободное вращение группы $-SO_2Cl$ относительно связи C_5-S_8 . Такие расчеты выполнены для двух значений угла поворота метильной группы относительно плоскости бензольного кольца φ , равных 0 и 90° (см. рис. 2, д, ж). При этом были получены близкие значения R_f -факторов.

Попытка уточнить угол τ привела к значениям 82 и 83° при угле $\varphi = 0$ и $\varphi = 90^\circ$ соответственно (табл. 3). В этом случае также получаются практически одинаковые значения фактора рассогласования R_f , что позволяет сделать вывод о невозможности определения угла φ только по данным электронографического эксперимента. Выполненные расчеты показывают, что ориентация метильной группы практически не сказывается на результатах определения положения сульфонильной группы. Экспериментальные функции $sM(s)$ и $f(r)$ сопоставлены с их теоретическими аналогами на рис. 3 и 4.

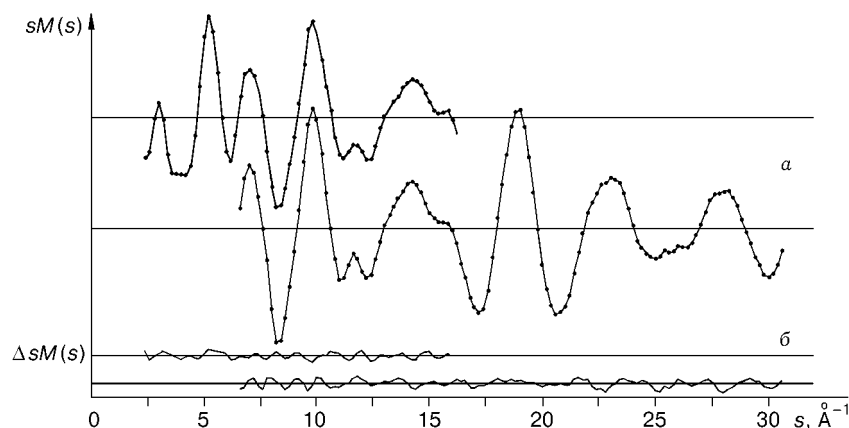


Рис. 3. Экспериментальные кривые приведенных молекулярных составляющих интенсивностей рассеяния $sM_{\text{эксп}}(s)$ (а) и кривые разности (б) для молекулы 4-МБСХ

Результаты* МНК анализа, приведенные для различных конформаций молекулы 4-МБСХ

| Параметр | r_a | l | r_a | l | r_a | l | r_a | l |
|--|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| C ₁ —C ₂ | 1,5118 (0,0109)** | 0,0518 (0,0009) | 1,5118 (0,0108) | 0,0518 (0,0009) | 1,5142 (0,0102) | 0,0514 (0,0009) | 1,5142 (0,0102) | 0,0513 (0,0009) |
| C ₁ —C ₃ | 1,4027 (0,0026) | 0,0458 (0,0009) | 1,4027 (0,0025) | 0,0458 (0,0009) | 1,4018 (0,0026) | 0,0454 (0,0009) | 1,4017 (0,0026) | 0,0453 (0,0009) |
| C ₅ —C ₈ | 1,7579 (0,0018) | 0,0470 (0,0009) | 1,7579 (0,0018) | 0,0470 (0,0009) | 1,7574 (0,0018) | 0,0467 (0,0009) | 1,7574 (0,0018) | 0,0466 (0,0009) |
| S ₈ —Cl ₉ | 2,0494 (0,0009) | 0,0570 (0,0009) | 2,0494 (0,0009) | 0,0570 (0,0009) | 2,0496 (0,0009) | 0,0567 (0,0009) | 2,0497 (0,0009) | 0,0567 (0,0009) |
| S ₈ —O ₁₀ | 1,4187 (0,0005) | 0,0338 (0,0009) | 1,4187 (0,0005) | 0,0338 (0,0009) | 1,4187 (0,0005) | 0,0334 (0,0009) | 1,4187 (0,0005) | 0,0333 (0,0009) |
| C ₂ —H ₁₂ | 1,12 | 0,0783 (0,0009) | 1,1041 (0,0162) | 0,0783 (0,0009) | 1,12 | 0,0783 (0,0009) | 1,1078 (0,0180) | 0,0783 (0,0009) |
| C ₃ —H ₁₅ | 1,10 | 0,0779 (0,0009) | 1,1030 (0,0109) | 0,0779 (0,0009) | 1,10 | 0,0779 (0,0009) | 1,1004 (0,0124) | 0,0779 (0,0009) |
| ∠OSO | 120,5(3) | | 120,5(3) | | 120,3(3) | | 120,3(3) | |
| ∠ClSO | 106,1(1) | | 106,1(1) | | 106,1(1) | | 106,1(1) | |
| ∠H ₁₂ CH ₁₃ | 109,3 | | 111,9(13) | | 109,3 | | 111,7(10) | |
| ∠ClSC | 101,3(2) | | 101,3(2) | | 101,3(2) | | 101,3(2) | |
| ∠OSC | 110,4(2) | | 110,5(2) | | 110,5(2) | | 110,6(2) | |
| ∠C ₁ C ₂ H ₁₂ | 109,3 | | 106,9(16) | | 109,3 | | 107,8(15) | |
| ∠τ | 83 | | 83 | | 82 | | 82 | |
| ∠φ | 90 | | 90 | | 0 | | 0 | |
| R _f , % | 7,31 | | 7,18 | | 7,18 | | 7,08 | |

* Межъядерные расстояния и среднеквадратичные амплитуды колебаний (Å), углы (град).

** В скобках приведены величины σ_{мнк}.

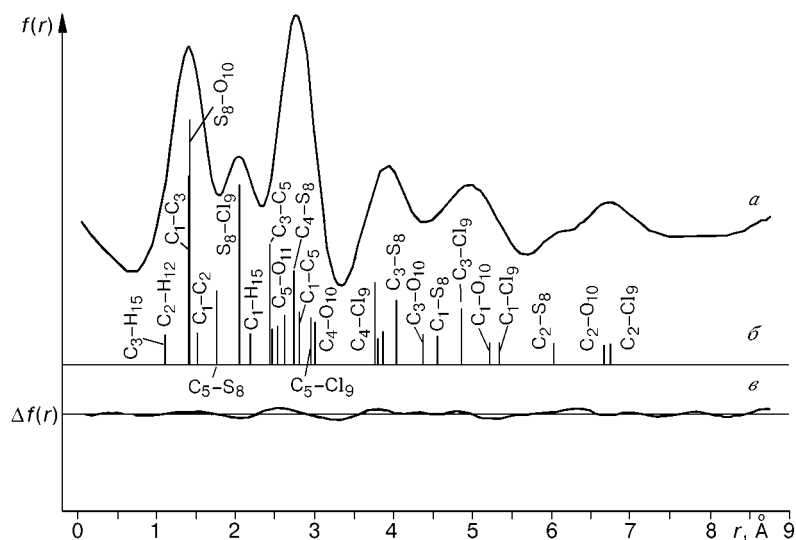


Рис. 4. Экспериментальная функция радиального распределения (а), штрих-диаграмма спектра межъядерных расстояний (б) и кривая разности (в) для молекулы 4-МБСХ

РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Параллельно с электронографическим экспериментом были проведены полуэмпирические (ПЭ) и неэмпирические (НЭ) расчеты структуры молекулы 4-МБСХ, а также барьеров внутреннего вращения сульфохлоридной и метильной групп. Все ПЭ и НЭ расчеты выполнялись в приближении ограниченного метода Хартри — Фока без учета электронной корреляции. ПЭ расчеты методами AM1 [9] и PM3 [10] проводились по программе MOPAC 6. НЭ расчеты выполнялись в стандартном базисе 6-311G**, который является трехэкспоненциальным валентно-расщепленным базисом с поляризационными функциями на всех атомах. Как показали проведенные нами предварительные НЭ расчеты некоторых арилсульфогалогенидов, для достаточно точного расчета структуры этих соединений требуется добавление в расчетный базис по крайней мере *d*-поляризационных функций. НЭ расчеты выполнялись по программе GAUSSIAN 94 на рабочей станции Alpha Digital 5 в университете г. Инсбрука (Австрия). Оптимизация геометрии проводилась без наложения ограничений по симметрии.

В табл. 4 результаты расчетов сравниваются с экспериментальными значениями структурных параметров. Из таблицы видно, что ПЭ методы демонстрируют достаточно хорошее согласие расчетных валентных углов с экспериментальными, в то время как многие расчетные межъядерные расстояния заметно отличаются от экспериментальных величин. Метод PM3, по всей видимости, обеспечивает лучшее совпадение с экспериментальными параметрами по сравнению с AM1, который дает сильно заниженное значение межъядерного расстояния C₅ — S₈.

Гораздо лучшее согласие расчетных и экспериментальных параметров дает НЭ расчет в базисе 6-311G**, причем даже без учета электронной корреляции. Большинство рассчитанных межъядерных расстояний и углов согласуется в пределах погрешности электронографического эксперимента с экспериментальными величинами. Исключение составляют расчетные значения межъядерных расстояний C₁ — C₃, C₃ — C₄ и C₄ — C₅, величины которых получаются несколько занижен-

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры молекулы 4-МБСХ по результатам электронографического эксперимента и квантовохимического расчета

| Параметр | Эксперимент: r_α -параметры | | ПЭ расчет | | НЭ расчет |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|--------|-----------|
| | I | II | AM1 | PM3 | 6-311G** |
| $r(C_3-H_{15})$ | 1,083(27)* | 1,072(18) | 1,101 | 1,097 | 1,075 |
| $r(C_4-H_{16})$ | 1,083(27) | 1,072(18) | 1,106 | 1,099 | 1,073 |
| $r(C_2-H_{12})$ | 1,084(41) | 1,084(18) | 1,120 | 1,098 | 1,087 |
| $r(C_1-C_3)$ | 1,396(7) | 1,402(7) | 1,402 | 1,397 | 1,392 |
| $r(C_3-C_4)$ | 1,396(7) | 1,390(7) | 1,388 | 1,387 | 1,380 |
| $r(C_4-C_5)$ | 1,396(7) | 1,395(7) | 1,405 | 1,400 | 1,385 |
| $r(C_1-C_2)$ | 1,482(25) | 1,481(27) | 1,480 | 1,484 | 1,508 |
| $r(C_5-S_8)$ | 1,755(6) | 1,757(6) | 1,640 | 1,748 | 1,754 |
| $r(S_8-Cl_9)$ | 2,045(5) | 2,043(5) | 2,100 | 2,109 | 2,054 |
| $r(S_8-O_{10})$ | 1,413(3) | 1,413(3) | 1,394 | 1,427 | 1,412 |
| $\angle(C_4-C_5-S_8)$ | 120 | 120 | 120,93 | 120,83 | 119,27 |
| $\angle(C_5-S_8-Cl_9)$ | 101,3(6)** | 100,6(6) | 98,56 | 97,38 | 101,95 |
| $\angle(C_5-S_8-O_{10})$ | 110,4(6) | 110,9(5) | 112,14 | 112,38 | 109,79 |
| $\angle(Cl_9-S_8-O_{10})$ | 106,1(3) | 106,1(4) | 106,63 | 106,03 | 105,91 |
| $\angle(O_{10}-S_8-O_{11})$ | 120,5(9) | 120,2(10) | 118,46 | 119,68 | 121,56 |
| α | 120 | 121,45 | 118,15 | 118,34 | 121,45 |
| β | 120 | 118,86 | 121,07 | 120,93 | 118,86 |
| γ | 120 | 120,99 | 120,28 | 120,30 | 120,99 |
| δ | 120 | 118,85 | 119,15 | 119,20 | 118,85 |
| $\angle(C_3-C_1-C_2)$ | 120 | 120 | 120,38 | 120,38 | 120,55 |
| $\angle(C_1-C_3-H_{15})$ | 120 | 120 | 119,79 | 119,86 | 119,78 |
| $\angle(C_1-C_2-H_{12})$ | 106,9(47) | 107,3(55) | 111,12 | 111,92 | 111,20 |
| $\angle(H_{12}-C_2-H_{13})$ | 111,9(40) | 111,6(53) | 108,60 | 107,71 | 108,40 |
| τ | 83 | 83 | 90,30 | 89,81 | 90,67 |
| θ^{***} | — | — | 179,18 | 179,88 | 178,9 |
| ε^{***} | — | — | 21,64 | 20,95 | 21,29 |
| φ | 90 | 90 | 87,92 | 88,73 | 88,59 |

* Погрешности в межъядерных расстояниях рассчитаны по уравнению $\delta = \sqrt{(2,5\sigma_{\text{МНК}})^2 + (0,002r)^2}$.

** Погрешности в углах приняты равными $3\sigma_{\text{МНК}}$.

*** $\theta = \angle(S_8-C_5-C_4-C_3)$; $\varepsilon = \angle(O_{10}-S_8-C_5-C_4)$.

ными. Можно отметить также, что все квантовохимические расчеты дают приблизительно одинаковые значения торсионных углов τ и φ , близкие к 90° .

Для определения возможных конформеров 4-МБСХ и расчета барьеров внутреннего вращения сульфонильной и метильной групп ПЭ методом РМЗ были рассчитаны кривые потенциальной энергии $E_{4\text{-МБСХ}} = f(\tau)$ и $E_{4\text{-МБСХ}} = f(\varphi)$, которые приведены на рис. 5. Расчет энергий проводился методом сеток при фиксирован-

Рис. 5. Зависимость энергии молекулы 4-МБСХ (эВ) от величин торсионных углов τ (а) и φ (б)

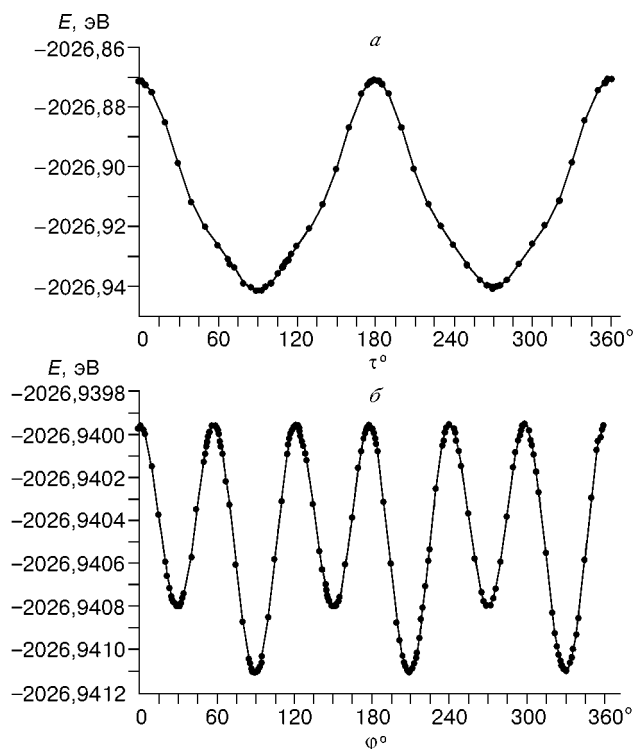
ных значениях углов τ или φ путем оптимизации остальных геометрических параметров.

Минимумы энергии наблюдаются при значениях угла $\tau = 90^\circ$ и $\tau = 270^\circ$, что соответствует заслоненной конформации с перпендикулярным расположением проекции связи S—Cl относительно плоскости бензольного кольца (см. рис. 2, ж). Величина барьера внутреннего вращения (связь S—Cl лежит в плоскости бензольного кольца) составляет 6,72 кДж/моль, что позволяет судить об отсутствии сво-

бодного вращения сульфохлоридной группы относительно связи C₅—S₈ в условиях электронографического эксперимента. При повороте метильной группы вокруг связи C₁—C₂ также наблюдаются два минимума энергии при значениях углов $\varphi = 30^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$, глубина которых и соответственно барьеры внутреннего вращения существенно меньше, чем в случае вращения сульфогруппы (высоты барьеров составляют 0,08 и 0,11 кДж/моль соответственно). Разница между минимумами энергии вызвана разной взаимной ориентацией метильной группы и сульфогруппы в молекуле 4-МБСХ (см. рис. 2, е, ж). Следует отметить, что в методе газовой электронографии эти две конформации практически неразличимы, так как приводят к одинаковым значениям фактора рассогласования R_f , об этом свидетельствует и разница в энергиях барьеров, составляющая 0,03 кДж/моль. Рассчитанные в базе 6-311G** значения энергии молекулы 4-МБСХ при фиксированных значениях угла $\varphi = 0, 30$ и 90° показывают обратную картину: минимуму энергии отвечает шахматная конформация ($\varphi = 30^\circ$) с величиной барьера 0,034 кДж/моль, заслоненная конформация ($\varphi = 90^\circ$) лежит чуть выше по энергии, барьер составляет 0,003 кДж/моль. Общим выводом ПЭ и НЭ расчетов являются низкая величина барьера вращения метильной группы, свидетельствующая о ее свободном внутреннем вращении и очень близкие (практически одинаковые) энергии обеих конформаций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Некоторое противоречие между полученными нами электронографическими (см. табл. 3) и квантовохимическими (см. табл. 4) данными заключается в том, что минимальное значение фактора рассогласования R_f получено для конформации с $\tau = 82^\circ$ и $\varphi = 0^\circ$, в то время как по результатам квантовохимических расчетов предпочтительней является конфигурация с углами $\tau = 83^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$. Отметим, что наблюдаемые различия в R_f -факторах можно признать статистически незначимыми и



в качестве рекомендуемой следует выбрать структуру молекулы 4-МБСХ с параметрами, представленными в табл. 4 (I колонка, r_a -параметры) или в табл. 5 (последняя колонка, r_a -параметры).

В табл. 5 сравниваются полученные нами структурные параметры молекулы 4-МБСХ с имеющимися в литературе данными электронографического исследования строения сходственных молекул. Хорошее согласие наблюдается в величинах основных межъядерных расстояний и углов.

Представляется интересным проанализировать изменения величины межъядерного расстояния $r_a(S=O)$ в молекулах, представленных в табл. 5. Если в метилсульфохлориде [16], бензолсульфохлориде [5] и 4-МБСХ величины межъядерного расстояния $r_a(S=O)$ достаточно близки, то в SO_2Cl_2 [17] оно существенно короче, а в $C_6H_5SO_2CH_3$ [4] — длиннее. Это объясняется тем, что два электроотрицательных атома хлора в молекуле SO_2Cl_2 оттягивают на себя электронную плотность с атома серы, в результате возрастает положительный заряд на атоме серы, связь $S=O$ становится прочнее и межъядерное расстояние уменьшается. Напротив, в молекуле $C_6H_5SO_2CH_3$ метильная группа служит донором электронов, что приводит к уменьшению положительного заряда на атоме серы и соответственно уменьшению прочности связи и увеличению межъядерного расстояния.

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры молекулы 4-МБСХ и имеющиеся в литературе данные для сходственных молекул (межъядерные расстояния, Å, углы, град)

| Параметр | $C_6H_5CH_3$ | $C_6H_5SO_2Cl$ | CH_3SO_2Cl | SO_2Cl_2 | $C_6H_5SO_2CH_3$ | $CH_3C_6H_5-SO_2Cl$ |
|--------------------------|--------------|----------------|--------------|------------|------------------|---------------------|
| | [14] | [5] | [16] | [17] | [4] | Данная работа |
| $r_a(C_3-H_{15})$ | 1,104(5)* | 1,140(31) | — | — | 1,078(9) | 1,103(27) |
| $r_a(C_2-H_{12})$ | 1,124(5)* | — | — | — | — | 1,104(41) |
| $r_a(C_1-C_3)$ | 1,398(2) | 1,403(10) | — | — | 1,398(3) | 1,403(7) |
| $r_a(C_1-C_2)$ | 1,509(8) | — | — | — | — | 1,512(25) |
| $r_a(C_5-S)$ | — | 1,764(9) | 1,763(5) | — | 1,770(2) | 1,758(6) |
| $r_a(S=O)$ | — | 1,417(12) | 1,424(3) | 1,404(4) | 1,444(3) | 1,419(3) |
| $r_a(S-Cl)$ | — | 2,047(8) | 2,046(4) | 2,011(5) | — | 2,049(5) |
| $r_a(C_5-Cl)$ | — | 2,942(41) | — | — | — | 2,946(4) |
| $\angle C_1C_2H_{12}$ | 107,6(12) | — | — | — | — | 106,9(47) |
| $\angle H_{12}C_2H_{13}$ | — | — | — | — | — | 111,9(40) |
| $\angle C_5SCl$ | — | 100,9(20) | 101,0(14) | — | — | 101,3(6) |
| $\angle ClSO$ | — | 105,5(18) | 107,1(7) | 107,7(4) | — | 106,9(3) |
| $\angle OSO$ | — | 122,5(36) | 120,8(24) | 123,5(8) | 118,4(6) | 120,5(9) |
| $\angle C_5SO$ | — | 110,0(25) | — | — | 108,3(4) | 110,5(6) |
| $\angle \tau$ | — | 75,3(50) | — | — | 90 | 83 |
| $\angle \varphi$ | 90 | — | — | — | — | 90 |

* Рассчитаны по $r_g(C-H)_{cp} = 1,117(5)$ Å и $\Delta r = r(C-H)_{мет} - r(C-H)_{фен} = 0,020$ Å [14].

Близость полученного нами среднего значения межъядерного расстояния $r_a(C_1-C_3) = 1,403(7)$ Å к аналогичным величинам в толуоле ($r_a(C-C)_{cp} = 1,398(2)$ Å [14]), бензолсульфохлориде ($r_a(C-C)_{cp} = 1,403(10)$ Å [5]), фенолметилсульфоне ($r_a(C-C)_{cp} = 1,398(3)$ Å [4]) свидетельствует о надежности оп-

ределения данного параметра и позволяет провести расчеты, учитывающие неравноценности связей С—С в бензольном кольце. Для этого были использованы результаты неэмпирических квантовохимических расчетов (6-311G**), из которых брались различия величин межъядерных расстояний $\Delta_1 = r_e(\text{C}_1\text{—C}_3) - r_e(\text{C}_3\text{—C}_4) = 0,012 \text{ \AA}$ и $\Delta_2 = r_e(\text{C}_1\text{—C}_3) - r_e(\text{C}_4\text{—C}_5) = 0,007 \text{ \AA}$. Предполагалось, что в электронографическом исследовании разница между соответствующими величинами r_α -параметров будет равна расчетным значениям. Также фиксировалась разница в межъядерных расстояниях С—Н ($\Delta_3 = r_e(\text{C}_2\text{—H}_{12}) - r_e(\text{C}_3\text{—H}_{15}) = 0,012 \text{ \AA}$). Полученные при проведении МНК анализа значения структурных параметров молекулы 4-МБСХ приведены во втором столбце табл. 4. Очевидно, что электронографические данные малочувствительны к таким тонким особенностям структуры бензольного кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haughton A.R., Laird R.M., Spence M.J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1975. – N 6. – P. 637 – 643.
2. *Кислов В.В., Иванов С.Н., Гнедин Б.Г.* // Журн. орган. химии. – 1996. – **32**, № 5. – С. 716 – 721.
3. *Визгерт Р.В., Рублева Л.И., Максименко Н.Н.* // Там же. – 1990. – **26**, № 12. – С. 2605 – 2609.
4. *Brunvoll J., Exner O., Hargittai I. et al.* // J. Mol. Struct. – 1984. – **117**. – P. 317 – 322.
5. *Brunvoll J., Hargittai I.* // Ibid. – 1976. – **30**. – P. 361 – 378.
6. *Сьютер Ч.* Химия органических соединений серы. Ч. 2. – М.: Изд-во иностр. лит., 1951. – 268 с.
7. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. – 1986. – № 4. – С. 167 – 169.
8. *Ермолаева Л.И., Засорин Е.З., Бугаев Б.С.* Математическое обеспечение структурного анализа молекул методом газовой электронографии. 1. Программа первичной обработки экспериментальных данных. – 1979. – Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4203-79.
9. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – **107**. – P. 3902 – 3909.
10. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. – 1989. – N 10. – P. 209 – 217.
11. *Беляков А.В., Хайкин Л.С.* – 1968. – 7 с. – Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1909-78.
12. *Uno T., Machide K., Hanoi K.* // Spectrochim Acta. – 1968. – **24A**. – P. 1705 – 1712.
13. *Ham N.S., Hambly A.N., Laby R.H.* // Australian J. Chem. – 1960. – **13**. – P. 443 – 455.
14. *Seip R., Schultz G., Hargittai I., Szabo Z.G.* // Z. Naturforsch. – 1977. – **32a**. – P. 1178 – 1183.
15. *Andersen B., Scip H.M., Cyvin J.* // Chem Phys. – 1972. – **15**. – P. 263 – 270.
16. *Hargittai M., Hargittai I.* // J. Chem Phys. – 1973. – **59**. – P. 2513 – 2520.
17. *Hargittai I.* // Acad. Scient. Hung. – 1969. – **60**, N 3. – P. 231 – 236.

*Ивановская государственная химико-технологическая академия
Ивановский государственный университет
E-mail: girichev@icti.ivanovo.su*

*Статья поступила
10 июля 1998 г.*