

УДК 539.27:149; 547.541.513; 621.384.66.8

## ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 4-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДА

© 2009 В.М. Петров<sup>1</sup>, В.Н. Петрова<sup>2</sup>, Г.В. Гиричев<sup>2\*</sup>, Н.И. Гиричева<sup>1</sup>, Х. Оберхаммер<sup>3</sup>, А.В. Бардина<sup>1</sup>, С.Н. Иванов<sup>1</sup>, А.В. Краснов<sup>2</sup><sup>1</sup>Ивановский государственный университет<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет<sup>3</sup>Институт физической и теоретической химии, университет г. Тюбинген, Германия

Статья поступила 16 октября 2008 г.

Выполнено совместное электронографическое и квантово-химическое (B3LYP/6-311+G\*\*, B3LYP/cc-pVTZ, MP2/6-31G\* и MP2/cc-pVTZ) исследование строения молекулы 4-нитробензолсульфонилхлорида. Установлено, что при температуре 391(3) К в газовой фазе присутствует единственный конформер симметрии  $C_s$ . Получены следующие экспериментальные значения структурных параметров:  $r_{\text{hl}}(\text{C—H})_{\text{cp}} = 1,086(6)$ ,  $r_{\text{hl}}(\text{C—C})_{\text{cp}} = 1,395(3)$ ,  $r_{\text{hl}}(\text{C1—S}) = 1,773(4)$ ,  $r_{\text{hl}}(\text{S=O}) = 1,423(3)$ ,  $r_{\text{hl}}(\text{S—Cl}) = 2,048(4)$ ,  $r_{\text{hl}}(\text{N—O}) = 1,224(3)$ ,  $r_{\text{hl}}(\text{N—C4}) = 1,477(3)$  Å,  $\angle(\text{C1—S=O}) = 109,0(4)$ ,  $\angle(\text{C1—S—O}) = 106,7(2)$ ,  $\angle\text{C1—S—Cl} = 100,2(13)$ ,  $\angle\text{O=S=O} = 122,9(11)$ ,  $\angle\text{O=N=O} = 123,6(5)^\circ$ . Торсионный угол  $\text{C2—C1—S—Cl}$ , характеризующий положение связи  $\text{S—Cl}$  относительно плоскости бензольного кольца, равен  $89(4)^\circ$ . Группа  $\text{NO}_2$  лежит в плоскости бензольного кольца. Рассчитанные методами B3LYP/6-311+G\*\* и MP2/6-31G\* барьеры внутреннего вращения составили: сульфонилхлоридной группы  $V_1 = 4,7$  и  $5,3$  ккал/моль, нитрогруппы  $V_2 = 4,9$  и  $6,0$  ккал/моль соответственно.

**Ключевые слова:** 4-нитробензолсульфонилхлорид, конформер, молекулярная структура, внутреннее вращение, потенциальные функции, газовая электронография, квантовая химия, масс-спектрометрия.

Данная работа является продолжением серии работ, посвященных электронографическим и квантово-химическим исследованиям структуры молекул арилсульфонилгалогенидов (АСГ) [1–6]. В работах [1–5] было установлено, что в *para*-метилзамещенных бензолсульфонилгалогенидах оптимальной является структура, в которой связь  $\text{S—Hal}$  располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца (4-метилбензолсульфонилфторид (4-МБСФ) и 4-метилбензолсульфобромид (4-МБСБ) [5]), или в плоскости, близкой к перпендикулярной кольцу (4-метилбензолсульфонилхлорид (4-МБСХ) [1]). Исследование структуры молекулы 1,3-бензолдисульфохлорида (1,3-БДСХ) [6] также показало перпендикулярное расположение плоскостей, содержащих связи  $\text{S—Cl}$ , относительно плоскости бензольного кольца. Представляло интерес выявить особенности строения молекулы сульфонилхлорида, содержащей в *para*-положении к сульфонильной группе заместитель, отличный от метильной группы, в частности, электроноакцепторную нитрогруппу. Настоящая работа посвящена изучению структурных и конформационных особенностей молекулы 4-нитробензолсульфонилхлорида (4-НБСХ), схематично изображенной на рис. 1.

\* E-mail: girichev@isuct.ru

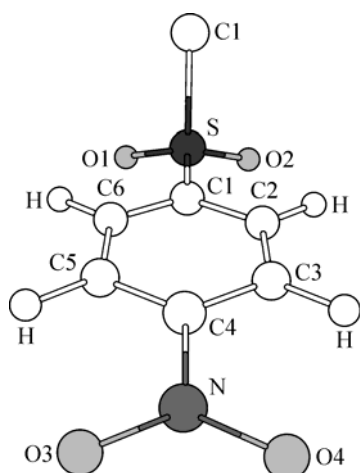


Рис. 1. Модель молекулы 4-НБСХ с нумерацией атомов

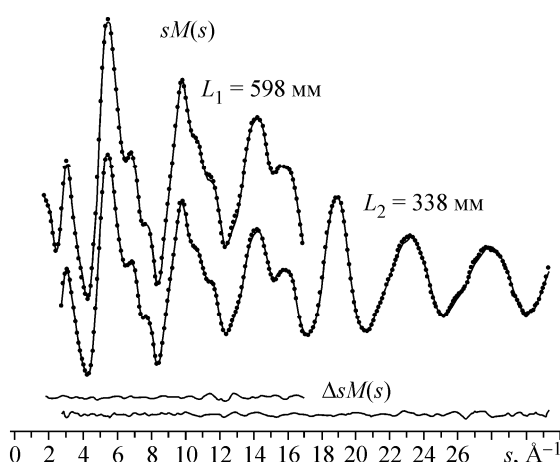


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) кривые приведенных молекулярных составляющих интенсивностей рассеяния  $sM(s)$  и кривые разности для молекулы 4-НБСХ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемки электронограмм проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [ 7 ], 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 примерно 150).

Промышленный препарат 4-НБСХ предварительно отмывали ледяной водой от хлористоводородной кислоты, фильтровали, сушили и дважды перекристаллизовывали из смешанного растворителя гексан/пропан-2-ол (50/50 об.%). Температура плавления препарата, очищенного таким образом от примесей, составила 353,5 К [ 8 ]. Анализ препарата методом газожидкостной хроматографии показал отсутствие *орто*- и *мета*-изомеров.

Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO, которую снимали непосредственно до и после съемки электронограмм исследуемого вещества. Номера колец ZnO, по которым рассчитывали длину волны электронов:  $L = 338$  мм — 4, 5, 6, 8, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 21, 22, 24, 34, 52;  $L = 598$  мм — 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 21, 22, 24, 34. Дифракционную картину регистрировали на сверхконтрастные диапозитивные фотопластинки формата 9×12 см чувствительностью 6 ед. ГОСТ. 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. Характер масс-спектра свидетельствует об отсутствии процесса термического разложения и летучих примесей в газовой фазе.

Фотометрирование электронограмм проводили на модернизированном фотометре MD-100 [ 9 ]. 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  $sM(s) = \frac{I(s) - G(s)}{G(s)} s$ .

Функции  $sM(s)$  и соответствующие им кривые разности  $\Delta sM(s) = sM(s)_{\text{эксп}} - sM(s)_{\text{теор}}$  приведены на рис. 2.

Т а б л и ц а 1

Условия одновременного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента для молекулы 4-НБСХ

Параметр	Расстояние сопло—фотопластинка	
	338 мм	598 мм
Ток луча, $\mu\text{A}$	2,00	1,35
Температура эффузионной ячейки, К	393(3)	389(3)
Ускоряющее напряжение, кВ	95	94
Ионизирующее напряжение масс-спектрометра, В	50	50
Время экспозиции, с	90	60
Остаточное давление в дифракционной камере, Торр	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, $\text{\AA}^{-1}$	2,7—31,3	1,7—16,9

Т а б л и ц а 2

Масс-спектр паров 4-НБСХ, записанный одновременно со съемкой электронограмм ( $U_{\text{иониз}} = 50 \text{ В}$ )

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	3	$\text{C}_6\text{H}_4^+$	76	100
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{35}\text{Cl}^+$	221	8	$\text{SO}_2^+$	64	48
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$	126	40	$\text{NO}_2^+$	46	83

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Неэмпирические расчеты структуры и силового поля молекулы 4-НБСХ проводили методами MP2/6-31G\*, MP2/6-31+G\*\*, MP2/сс-pVTZ, а также методом DFT (B3LYP/6-311+G\*\* и B3LYP/сс-pVTZ) с использованием пакета Gaussian-03 [10]. Согласно квантово-химическим расчетам, в газовой фазе при температуре выполненного электронографического эксперимента равновесный пар должен содержать только один конформер молекулы 4-НБСХ. Рассчитанные значения структурных параметров приведены в табл. 3. Отметим, что перечисленные методы предсказывают несколько разные структуры молекулы, обсуждаемые ниже.

Молекула 4-НБСХ имеет две нежестких координаты, связанные с внутренним вращением группы  $\text{SO}_2\text{Cl}$  вокруг связи  $\text{C1—S}$  и группы  $\text{NO}_2$  вокруг связи  $\text{C4—N}$  (см. рис. 1). Расчет зависимости энергии молекулы 4-НБСХ от торсионных углов  $\text{C2—C1—S—Cl}$  и  $\text{C3—C4—N—O3}$  проводили методами MP2/6-31G\* и B3LYP/6-311+G\*\* (рис. 3).

### СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Для описания геометрической конфигурации молекулы 4-НБСХ была выбрана модель, включающая 14 независимых параметров и учитывающая неэквивалентность связей  $\text{C—C}$  бензольного кольца, расположение связей  $\text{C1—S}$  и  $\text{C4—N}$  по биссектрисе углов  $\text{C2—C1—C6}$  и  $\text{C3—C4—C5}$ , а также допускающая возможность вращения сульфонилхлоридной группы вокруг связи  $\text{C1—S}$  и нитрогруппы относительно связи  $\text{C4—N}$  (см. рис. 1). В качестве независимых параметров были выбраны семь межъядерных расстояний ( $\text{C2—H}$ ,  $\text{C1—C2}$ ,  $\text{C4—N}$ ,  $\text{N=O}$ ,  $\text{S=O}$ ,  $\text{C1—S}$ ,  $\text{S—Cl}$ ), пять валентных углов ( $\text{C2—C1—C3}$ ,  $\text{C1—S—Cl}$ ,  $\text{O—N—C4}$ ,  $\text{C1—S=O}$ ,  $\text{C1—S=O}$ ) и два торсионных угла:  $\phi(\text{C2—C1—S—Cl})$ , учитывающий поворот группы  $\text{SO}_2\text{Cl}$  вокруг связи  $\text{C1—S}$ , и  $\phi(\text{C3—C4—N—O3})$ , учитывающий поворот группы  $\text{NO}_2$  вокруг связи  $\text{C4—N}$ . Было принято, что все связи  $\text{C—H}$  в бензольном кольце эквивалентны и направлены по биссектрисе соответствующих углов  $\text{C—C—C}$ .

Структурные параметры молекулы 4-НБСХ, полученные в электронографическом эксперименте и в квантово-химических расчетах (расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	ЭГ $r_{\text{h1}}$ -структура	MP2/6-31G* $r_e$ -структура	MP2/6-31+G** $r_e$ -структура	MP2/cc- pVTZ $r_e$ -структура	B3LYP/6- 311+G** $r_e$ -структура	B3LYP/cc- pVTZ $r_e$ -структура
C—H ср.	1,0863(6)* $p_1^{**}$	1,085	1,085	1,093	1,082	1,079
N—O	1,224(3) $p_2$	1,242	1,242	1,232	1,222	1,220
C1—C2	1,396(3) $p_3$	1,397	1,397	1,404	1,392	1,389
C2—C3	1,394(3) ( $p_3$ )	1,393	1,394	1,401	1,390	1,387
C3—C4	1,395(3) ( $p_3$ )	1,394	1,395	1,402	1,391	1,387
(C—C) ср. фен.	1,395(3)	1,395	1,395	1,402	1,391	1,388
S—O	1,423(3) $p_4$	1,456	1,458	1,466	1,450	1,442
C1—S	1,773(4) $p_5$	1,772	1,774	1,782	1,798	1,792
S—Cl	2,048(4) $p_6$	2,086	2,086	2,123	2,133	2,108
C4—N	1,477(3) $p_7$	1,472	1,473	1,483	1,488	1,484
$\angle$ C2—C1—C6	122,8 (2)* $p_8$	122,6	122,6	122,7	122,8	122,5
$\angle$ C1—C2—C3	118,5 (2)( $p_8$ )	118,7	118,8	118,6	118,5	118,8
$\angle$ C2—C3—C4	119,0 (6) ( $p_8$ )	118,4	118,4	118,6	118,6	118,6
$\angle$ C3—C4—C5	122,3 (9) ( $p_8$ )	123,1	123,1	122,8	122,8	122,9
$\angle$ Cl—S—C1	100,2 (13) $p_9$	100,3	100,4	98,4	100,2	100,5
$\angle$ C1—S—O	109,0 (4) $p_{10}$	108,8	108,8	109,4	109,2	109,5
$\angle$ Cl—S—O	106,7 (2) $p_{11}$	106,7	106,6	106,5	106,5	106,5
$\angle$ O—S—O	122,9 (11)	124,9	123,3	123,6	122,7	122,2
$\angle$ O—N—C4	117,3 (3) $p_{12}$	117,4	117,3	117,1	117,4	117,3
$\angle$ O—N—O	123,6 (5)	125,2	125,3	125,9	125,3	125,3
$\angle$ C3—C4—N—O3	179 (10) $p_{13}$	180,0	166,7	180,0	180,0	180,0
$\angle$ C2—C1—S—Cl	89(4) $p_{14}$	90,0	89,9	90,0	90,0	90,0
$R_f$ , %	2,88					

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

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

Поскольку длины связей C—C в бензольном кольце близки друг к другу и сильно коррелируют в анализе МНК  $sM(s)$ , они были уточнены в группе. Величины  $\Delta r(\text{C—C})$ , характеризующие неравноценность длин связей C—C, были заимствованы из квантово-химических расчетов методом B3LYP/6-311+G\*\* и в ходе анализа МНК не варьировались. Аналогичная процедура была использована при уточнении валентных углов в бензольном кольце. Все геометрические построения проводили в рамках  $r_{\text{h1}}$ -структуры. Необходимые для этого значения колебательных поправок вычисляли с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами по программе SHRINK [ 11 ]. При этом использовали силовое поле, полученное в квантово-химических расчетах методом B3LYP/6-311+G\*\*. Амплитуды колебаний термов с близкими межъядерными расстояниями уточняли в группах. Разбиение амплитуд колебаний по группам проведено в соответствии с принадлежностью термов к пикам на функции  $f(r)$  (рис. 4) и показано в табл. 4. Для проведения анализа МНК использовали модифицированную программу KCED-35, аналогичную описанной в работе [ 12 ]. Девять коэффициентов корреля-

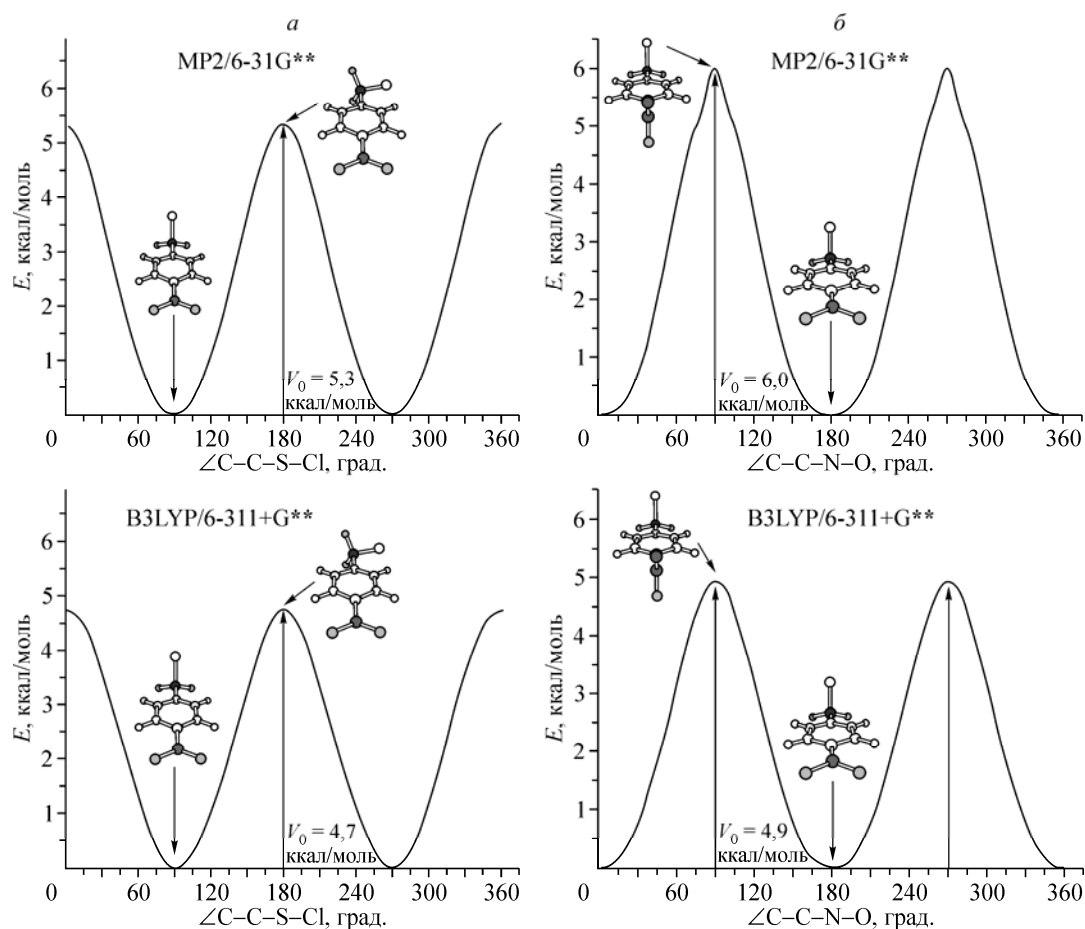


Рис. 3. Потенциальная функция внутреннего вращения группы  $\text{SO}_2\text{Cl}$  (а) и  $\text{NO}_2$  (б), рассчитанная методами MP2/6-31G\*\* и B3LYP/6-311+G\*\*

ции имели величину, большую, чем 0,7:  $p_3/p_8 = 0,94$ ,  $p_3/p_4 = -0,95$ ,  $p_4/p_8 = -0,91$ ,  $p_9/p_{14} = -0,79$ ,  $u_2/p_3 = 0,73$ ,  $u_2/p_4 = -0,76$ ,  $u_7/p_3 = -0,73$ ,  $u_7/p_8 = -0,73$ ,  $u_7/p_9 = -0,76$ .

Результаты расчетов, при которых получены значения структурных параметров молекулы 4-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. 2.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные в настоящей работе квантово-химические расчеты структуры и силового поля молекулы 4-НБСХ методами B3LYP/6-311+G\*\*, B3LYP/cc-pVTZ, MP2/6-31G\* и MP2/cc-pVTZ показывают существование единственного конформера 4-НБСХ с торсионным углом  $\text{C2—C1—S—Cl}$ , равным  $90,0^\circ$ , характеризующим положение связи  $\text{S—Cl}$

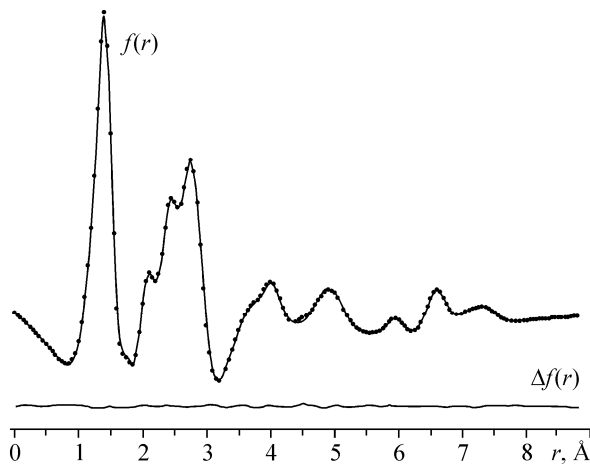


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и теоретические (линия) функции радиального распределения и кривая разности для молекулы 4-НБСХ

Т а б л и ц а 4

Межъядерное расстояние, экспериментальное и вычисленное значения амплитуд колебаний и поправок (за исключением термов для несвязанных атомов, включающих атомы водорода) для молекулы 4-НБСХ (нумерация атомов приведена на рис. 1)

Параметр	$r_a$	$l_{\text{эсп.}}$	$l_{\text{расч.}}$	$\Delta r = r_{\text{н1}} - r_a$	№ группы	Параметр	$r_a$	$l_{\text{эсп.}}$	$l_{\text{расч.}}$	$\Delta r = r_{\text{н1}} - r_a$	№ группы
C3—H	1,081(4)*	0,084(1)*	0,075	0,005	1	Cl—C1	2,929(9)	0,101(2)	0,110	0,007	6
N—O	1,222(1)	0,049(1)	0,040	0,001	1	C5—O4	3,598(1)	0,103(4)	0,109	-0,037	7
C3—C4	1,394(1)	0,044(2)	0,046	0,001	2	Cl—C6	3,615(8)	0,271(4)	0,277	0,037	7
C1—C2	1,395(1)	0,045(2)	0,046	0,001	2	C6—N	3,736(2)	0,093(3)	0,068	0,013	8
C2—C3	1,393(1)	0,044(2)	0,046	0,001	2	C2—O1	3,863(5)	0,174(3)	0,149	-0,015	8
S—O2	1,423(1)	0,035(2)	0,036	0,001	2	C3—S	4,013(2)	0,097(3)	0,072	0,014	8
C—N	1,475(2)	0,052(2)	0,054	0,002	2	C6—O3	4,063(2)	0,104(3)	0,113	0,045	8
C—S	1,772(1)	0,055(1)	0,055	0,002	3	C1—N	4,195(2)	0,097(3)	0,071	0,017	8
S—C1	2,046(0,6)	0,055(1)	0,064	0,002	4	C3—O2	4,290(4)	0,131(3)	0,106	0,038	8
O3—O4	2,166(3)	0,042(1)	0,050	0,008	4	C4—S	4,490(2)	0,088(3)	0,073	0,019	9
C4—O4	2,308(2)	0,051(2)	0,062	0,003	5	C6—O4	4,727(2)	0,122(3)	0,107	-0,015	8
C6—C4	2,397(1)	0,046(2)	0,057	0,006	5	C5—Cl	4,768(9)	0,277(3)	0,262	0,037	9
C5—C3	2,439(5)	0,045(2)	0,057	0,005	5	C1—O4	4,875(2)	0,107(3)	0,092	0,021	9
C6—C2	2,447(2)	0,045(2)	0,057	0,004	5	C3—O1	4,983(4)	0,160(3)	0,145	0,000	9
C5—N	2,466(1)	0,055(2)	0,066	0,006	5	C4—O1	5,125(3)	0,136(3)	0,121	0,024	9
O1—O2	2,497(6)	0,050(2)	0,062	0,004	5	C4—Cl	5,238(1)	0,219(3)	0,204	0,032	9
C1—O2	2,605(2)	0,071(2)	0,080	0,005	6	N—S	5,955(2)	0,076(2)	0,079	0,031	10
C5—O3	2,670(3)	0,063(2)	0,072	0,004	6	N—O1	6,549(3)	0,131(2)	0,135	0,037	11
C1—C4	2,727(2)	0,055(2)	0,064	0,009	6	S—O3	6,600(2)	0,102(2)	0,106	0,036	11
C2—S	2,727(1)	0,064(2)	0,072	0,007	6	N—Cl	6,612(1)	0,238(2)	0,242	0,047	11
O2—Cl	2,804(1)	0,082(2)	0,091	0,006	6	O3—O1	7,013(6)	0,182(8)	0,180	0,015	12
C6—C3	2,810(4)	0,055(2)	0,065	0,007	6	Cl—O4	7,231(2)	0,318(8)	0,316	0,059	12
C2—O2	2,912(5)	0,091(2)	0,101	0,035	6	O3—O2	7,337(5)	0,147(8)	0,146	0,071	12

\* В скобках приводится величина  $\sigma_{\text{МНК}}$ .

относительно плоскости бензольного кольца. Перечисленные выше сочетания метод/базис дают копланарное расположение группы  $\text{NO}_2$  относительно плоскости бензольного кольца. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными электронографического эксперимента (см. табл. 3).

В то же время метод MP2 с базисами 6-31+G\*\* и 6-311G\*\* дает отличающиеся результаты. Расчет с базисом 6-31+G\*\* предсказывает неплоскую ориентацию группы  $\text{NO}_2$  (угол C3—C4—N = O = 166,7°), а расчет с базисом 6-311G\*\* приводит к копланарному расположению группы  $\text{NO}_2$  относительно плоскости бензольного кольца, но дает мнимую частоту, отвечающую торсионным колебаниям с участием этой группы. Отметим, что в работе [13] проанализированы подобные результаты, связанные с артефактами искажения структуры при использовании данных методов расчета для ряда ароматических молекул, таких как бензол, нафталин, пиридин и др.

Торсионный угол C2—C1—S—Cl является сильным параметром в анализе МНК и определяется достаточно надежно ( $\sigma_{\text{МНК}} = 0,8^\circ$ ). Менее точно определяется угол C3—C4—N = O ( $\sigma_{\text{МНК}} = 2,2^\circ$ ) (см. табл. 3).

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры молекулы 4-НБСХ и сходственных молекул (межъядерные расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —SO <sub>2</sub> Cl	4-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —SO <sub>2</sub> Cl	2-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —SO <sub>2</sub> Cl	2-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —SO <sub>2</sub> Cl	1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (SO <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> транс-конформер	4-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>2</sub> Cl
	[16]	[1]**	[17]**	[18]**	[6]**	Настоящая работа**
$r_a(\text{C—H})_{\text{фен}}^*$	1,140(31)	1,103(27)	1,092(8)	1,110(7)	1,103(8)	1,086(6)
$r_a(\text{C—C})^*$	1,403(10)	1,403(7)	1,402(4)	1,399(3)	1,399(3)	1,395(3)
$r_a(\text{C—S})$	1,764(9)	1,758(6)	1,763(6)	1,788(9)	1,764(4)	1,773(4)
$r_a(\text{S—O})$	1,417(12)	1,419(3)	1,418(4)	1,427(3)	1,422(3)	1,423(3)
$r_a(\text{S—Cl})$	2,047(8)	2,049(5)	2,048(5)	2,050(4)	2,046(4)	2,048(4)
$\angle\text{C—S—Cl}$	100,9(20)	101,3(6)	100,8(9)	102,2(6)	100,3(5)	100,2(13)
$\angle\text{O—S—Cl}^*$	105,5(18)	106,9(3)	106,3(3)	107,0(4)	106,6(1)	106,7(2)
$\angle\text{O—S—O}^*$	122,5(36)	120,5(9)	120,8(10)	122,8(11)	123,1(5)	122,9(11)
$\angle\text{C—S—O}^*$	110,0(25)	110,5(6)	110,3(8)	107,9(8)	108,9(3)	109,0(4)
$\angle\text{C2—C1—S—Cl}$	75,3(50)	83	75,6(20)	69,1(8)	90	89(4)

\* Средние значения.

\*\* Погрешности в межъядерных расстояниях рассчитаны по уравнению  $[(2,5\sigma_{\text{LS}})^2 + (0,002r)^2]^{0,5}$ , погрешности в углах приняты равными  $3\sigma_{\text{МК}}$ .

Рассчитанные методами B3LYP/6-311+G\*\* и MP2/6-31G\*\* потенциальные функции внутреннего вращения групп SO<sub>2</sub>Cl и NO<sub>2</sub> показаны на рис. 3. Величины барьеров внутреннего вращения, полученные этими методами, близки и свидетельствуют о жесткой конструкции молекулы 4-НБСХ и об отсутствии большой амплитуды торсионных колебаний групп SO<sub>2</sub>Cl и NO<sub>2</sub>. Величина барьеров существенно превышает величину тепловой энергии  $RT$  и позволяет сделать вывод об отсутствии свободного вращения этих групп при температуре электронографического эксперимента. Величины барьеров внутреннего вращения сульфонилхлоридной  $V_1 = 4,7/5,3$  ккал/моль и нитро-группы  $V_2 = 4,9/6,0$  ккал/моль (B3LYP/6-311+G\*\* и MP2/6-31G\*\* соответственно) коррелируют с величинами  $\sigma$ -констант Гаммета, характеризующими электроноакцепторные свойства этих функциональных групп в реакциях с участием ароматических соединений ( $\sigma_{\text{SO}_2\text{Cl}} = 0,86$ ,  $\sigma_{\text{NO}_2} = 0,82$ ) [ 14 ].

Основные структурные параметры молекулы 4-НБСХ, полученные методом газовой электронографии и в результате квантово-химических расчетов, хорошо согласуются между собой (см. табл. 3). Исключение составляют величины межъядерных расстояний S = O и S—Cl. При этом различия между экспериментальными и расчетными величинами для связи S—Cl особенно велики для метода B3LYP/6-311+G\*\* и составляют 0,085 Å.

Природа и положение заместителей оказывают сильное влияние на величины валентных углов в бензольном кольце. В соответствии с теорией отталкивания валентных электронных пар нитрогруппа и сульфонилхлоридная группа являются акцепторными заместителями. Это должно приводить к увеличению углов C—C<sub>R</sub>—C при заместителях на 2—3° по сравнению со 120° [ 15 ]. Как следует из табл. 3, валентный угол при сульфонилхлоридной группе  $\angle\text{C2—C1—C6} = 122,8^\circ$ , а угол при нитрогруппе  $\angle\text{C3—C4—C5} = 122,3^\circ$ .

Таким образом, можно отметить, что наличие двух акцепторных заместителей,  $\text{SO}_2\text{Cl}$  и  $\text{NO}_2$ , в *para*-положении приводит к заметной деформации бензольного кольца.

В табл. 5 сравниваются структурные параметры всех исследованных бензолсульфонилхлоридов. Средняя величина межъядерного расстояния С—С в бензольном кольце слабо зависит от взаимного расположения метильной (или нитро-) и сульфонилхлоридной групп, от присутствия в молекуле двух сульфонилхлоридных групп, находящихся в *meta*-положении, а также от введения в *ortho*-положение атома хлора [ 18 ]. Достаточно жесткой является и конструкция сульфонилхлоридной группы, параметры которой в пределах указанных погрешностей совпадают для всех рассматриваемых молекул. Основные различия сводятся к значению торсионного угла  $\text{C}_2\text{—C}_1\text{—S—Cl}$ , величина которого в *para*- и *meta*-замещенных бензолсульфогалогенидах составляет  $90^\circ$ , а в *ortho*-замещенных бензолсульфогалогенидах отличается от этой величины на  $15\text{—}20^\circ$ . Можно с уверенностью утверждать, что в работах [ 1, 16 ] величина этого угла определена с большей погрешностью, нежели та, которую указывают авторы.

Работа выполнена в рамках Российско-Германского сотрудничества при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и DFG (гранты 07-03-91561\_ННИО\_а и 436 RUS 113/69/0-6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В.М., Петрова В.Н., Кислов В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 4. – С. 653 – 664.
2. Kislov V.V., Petrov V.M., Noskov S.Y. et al. // Internet J. Chem. – 1999. – **2**, art. 9.
3. Кислов В.В., Иванов С.Н., Петров В.М. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 914 – 923.
4. Кислов В.В., Иванов С.Н. // Журн. общ. химии. – 2000. – **70**, Вып. 2. – С. 208 – 216.
5. Петров В.М., Петрова В.Н., Кислов В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1137 – 1148.
6. Петрова В.Н., Петров В.М., Гиричев Г.В. и др. // Там же. – 2007. – **48**, № 4. – С. 686 – 692.
7. 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. // Там же. – 1986. – № 4. – С. 167 – 169.
8. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. Ч. 2. – М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1951.
9. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // Изв. вузов. Технол. текстил. пром. – 2000. – № 2. – С. 142 – 146.
10. 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.
11. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67; Sipachev V.A. // Ibid. – 1985. – **121**. – P. 143 – 151; Sipachev V.A. In: Advances in Molecular Structure Research / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai, JAI Greenwich, 1999. – **5**. – P. 323 – 371.
12. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
13. Moran D., Simmonett A.C., Leach F.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**. – P. 9342 – 9343.
14. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1977.
15. Campanelli A.-R., Domenicano A., Ramondo F. // J. Phys. Chem. – 2003. – **107A**. – P. 6429 – 6440.
16. Brunvoll J., Hargittai I. // J. Mol. Struct. – 1976. – **30**. – P. 361 – 378.
17. Петров В.М., Петрова В.Н., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1089 – 1096.
18. Петрова В.Н., Петров В.М., Гиричев Г.В. и др. // Там же. – 2008. – **49**, № 5. – С. 883 – 890.