

УДК 539.27:149;547.541.513;621.384.66.8

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДА

© 2007 В.М. Петров², В.Н. Петрова¹, Г.В. Гиричев^{1*}, Х. Оберхаммер³,
А.В. Бардина², С.Н. Иванов², А.В. Краснов¹¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Ивановский государственный университет³Институт физической и теоретической химии, университет г. Тюбинген, Германия

Статья поступила 13 февраля 2007 г.

С доработки — 20 апреля 2007 г.

Выполнено совместное электронографическое и квантовохимическое (MP2/6-31G**) исследование строения молекулы 2-метилбензолсульfoxлорида при температуре 336(5) К. Установлено, что в газовой фазе присутствует единственный конформер симметрии C_1 . Получены следующие значения структурных параметров: $r_{H1}(C-H)_{cp} = 1,095(8)$, $r_{H1}(C-C)_{фен} = 1,402(4)$, $r_{H1}(C_{фен}-C_{мет}) = 1,507(13)$, $r_{H1}(C_{фен}-S) = 1,763(6)$, $r_{H1}(S=O) = 1,418(4)$, $r_{H1}(S-Cl) = 2,048(5) \text{ \AA}$, $\angle(H-C-H)_{мет/ср} = 107,3(96)$, $\angle(Cl-S-O)_{ср} = 106,4(3)$, $\angle C_{фен}-S-Cl = 100,8(9)$, $\angle O=S=O = 120,8(10)^\circ$. Торсионный угол C_C-C_S-S-Cl , характеризующий положение связи $S-Cl$ относительно плоскости бензольного кольца, равен $75,6(20)^\circ$. Рассчитанные методом B3LYP/6-311+G** барьеры внутреннего вращения метильной и сульфохлоридной групп составили 1,2 и $V_{01} = 10,2$ ($V_{02} = 4,1$) ккал/моль соответственно.

Ключевые слова: 2-метилбензолсульfoxлорид, конформер, молекулярная структура, внутреннее вращение, потенциальные функции, газовая электронография, квантовая химия, масс-спектрометрия.

Данная работа является продолжением проводимых нами электронографических и квантовохимических исследований структуры молекул арилсульfoxгалогенидов (АСГ) [1–6]. Работы [1–5] были посвящены исследованию 4-метилзамещенных бензолсульfoxгалогенидов, для которых было установлено, что оптимальной является структура, в которой связь $S-Hal$ располагается в плоскости, перпендикулярной бензольному кольцу (4-метилбензолсульfoxфторид (4-МБСФ) и 4-метилбензолсульfoxбромид (4-МБСБ) [5]), или в плоскости, близкой к перпендикулярной (4-метилбензолсульfoxлорид (4-МБСХ) [1]). Исследование структуры молекулы 1,3-бензолдисульфохлорида [6] также показало перпендикулярное расположение плоскостей, содержащих связи $S-Cl$, относительно плоскости бензольного кольца. Настоящая работа посвящена изучению взаимного влияния метильной и сульфохлоридной групп, находящихся в *орто*-положении, когда стерическое взаимодействие групп наиболее велико.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использован промышленный препарат 2-метилбензолсульfoxлорид (2-МБСХ), который представляет собой бесцветную жидкость с температурой кристаллизации 283,4(15) К. Предварительно препарат отмывали от хлористо-водородной кислоты, осушали с помощью хлорида кальция, фильтровали и перегоняли под вакуумом до получения показателя преломления $n_D^{20} = 1,3382(8)$ (справочное значение $n_D^{20} = 1,3383$ [7]). Анализ препарата методом газожидкостной хроматографии показал отсутствие *мета*- и *пара*-изомеров.

* E-mail: girichev@isuct.ru

Т а б л и ц а 1

Условия одновременного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента

Параметр	Расстояние "сопло ячейки — фотопластинка", мм	
	$L = 338$	$L = 598$
Ток луча, μA	2,4	2,1
Температура эффузионной ячейки, К	336(5)	336(5)
Ускоряющее напряжение, кВ	91	91
Ионизирующее напряжение масс-спектра, В	50	50
Время экспозиции, с	120	80
Остаточное давление в дифракционной камере, Торр	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$

Съемки электронограмм проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [8], позволяющем осуществлять одновременный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Испарение препарата происходило из молибденовой эффузионной ячейки (длина канала 3 мм, диаметр 0,6 мм, отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло величину около 500). Поскольку летучесть 2-МБСХ оказалась велика, с целью уменьшения скорости испарения ячейка была заполнена стекловатой, которую пропитывали исследуемым веществом. Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термпарой ВР 5/20. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO непосредственно до и после съемки электронограмм исследуемого вещества. Регистрацию дифракционной картины осуществляли на сверхконтрастные диапозитивные фотопластинки формата 9×12 см чувствительностью 6 ед. ГОСТ. Основные условия проведения электронографического эксперимента приведены в табл. 1.

Съемки электронограмм сопровождалась масс-спектральным контролем состава газовой фазы. В табл. 2 приведен масс-спектр, зарегистрированный во время съемок электронограмм исследуемого вещества. Характер масс-спектра свидетельствует о том, что в исследуемом паре присутствовали только молекулы 2-МБСХ.

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 $sM(s) = \frac{I(s) - G(s)}{G(s)} \cdot s$.

Т а б л и ц а 2

Масс-спектры паров 2-МБСХ, записанные одновременно со съемкой электронограмм ($U_{\text{ион}} = 50$ В)

Ион	m/e	$I_{\text{отн}}, \%$	Ион	m/e	$I_{\text{отн}}, \%$
SO_2^+	64	36	$\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_2^+$	138	8
C_6H_4^+	76	6	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$	155	53
C_7H_7^+	91	100	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{35}\text{Cl}^+$	190	11
$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$	110	5	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{37}\text{Cl}^+$	192	4
$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}^+$	124	3			

Т а б л и ц а 3

Структурные параметры 2-МБСХ, полученные в электроннографическом эксперименте и в квантовохимических расчетах (расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	ЭГ ⁶ r_{h1} -структура	MP2/6-31** r_e -структура	Параметр	ЭГ ⁶ r_{h1} -структура	MP2/6-31** r_e -структура
C3—H	1,092(8)* p_1 **	1,082	∠C3—C4—C5	120,5(13) (p_7)	120,1
C7—H	1,098(8) (p_1)**	1,088	∠C4—C5—C6	119,4(9) (p_7)	119,7
C1—C2	1,411(4) p_2	1,406	∠C2—C1—S	121,5(2)	121,5
C2—C3	1,405(4) (p_2)	1,401	∠C1—C2—C7	124,3(2)	124,3
C3—C4	1,399(4) (p_2)	1,394	∠O—S—O	120,8(10)	122,0
C4—C5	1,398(4) (p_2)	1,394	∠C1—S—Cl	100,8(9) p_8	100,7
C5—C6	1,397(4) (p_2)	1,393	∠C1—S—O1	110,6(8) p_9	110,0
C1—C6	1,401(4) (p_2)	1,397	∠C1—S—O2	109,9(8) (p_9)	109,3
C2—C7	1,507(13) p_3	1,506	∠O1—S—Cl	106,6(3) p_{10}	106,6
(C—C) ср. фен.	1,402(4)	1,398	∠O2—S—Cl	106,1(3) (p_{10})	106,1
S—O	1,418(4) p_4	1,457	∠C2—C7—H1	109,9(89) p_{11}	109,4
C1—S	1,763(6) p_5	1,775	∠C2—C7—H	112,0(89) (p_{11})	111,4
S—Cl	2,048(5) p_6	2,102	∠H—C7—H1	108,0(94)	108,6
∠C2—C1—C6	123,1(2)* p_7	123,0	∠H—C7—H	106,9(97)	107,3
∠C1—C6—C5	119,1(2) (p_7)	119,1	∠C2—C1—S—Cl	75,6(20) p_{12}	75,4
∠C1—C2—C3	116,0(2) (p_7)	116,0	∠C1—C2—C7—H1	170,9	170,9
∠C2—C3—C4	121,9(9) (p_7)	122,2	R_f , %	4,24	

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

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

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Неэмпирические расчеты структуры и силового поля молекулы 2-МБСХ проводили методом MP2 в базе 6-31G** с использованием пакета Gaussian-03 [10]. Согласно квантовохимическим расчетам, в газовой фазе при температуре выполненного электроннографического эксперимента равновесный пар должен содержать только один конформер молекулы 2-МБСХ. Рассчитанные значения структурных параметров приведены в табл. 3.

Молекула 2-МБСХ имеет две нежесткие координаты, характеризующие, соответственно, поворот группы CH_3 относительно связи C2—C7 и поворот группы SO_2Cl относительно связи C1—S (рис. 1). Расчет зависимости энергии молекулы 2-МБСХ от торсионных углов C1—C2—C7—H1 и C2—C1—S—Cl проводили методом V3LYP в базе 6-311+G** по программе [10]. Зависимость энергии молекулы 2-МБСХ от угла поворота метильной группы показана на рис. 2, а.

Более сложный характер имеет зависимость энергии от величины торсионного угла C2—C1—S—Cl, характеризующего ориентацию группы SO_2Cl . Максимумы энергии соответствуют расположению связи S—Cl в

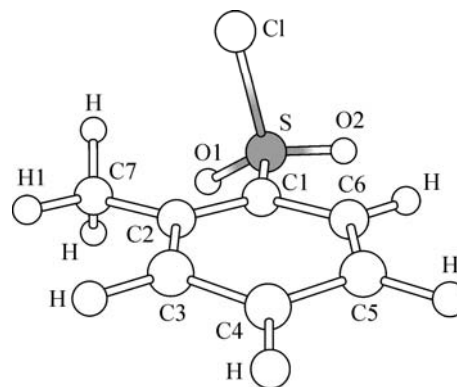


Рис. 1. Модель молекулы 2-МБСХ с указанием нумерации атомов

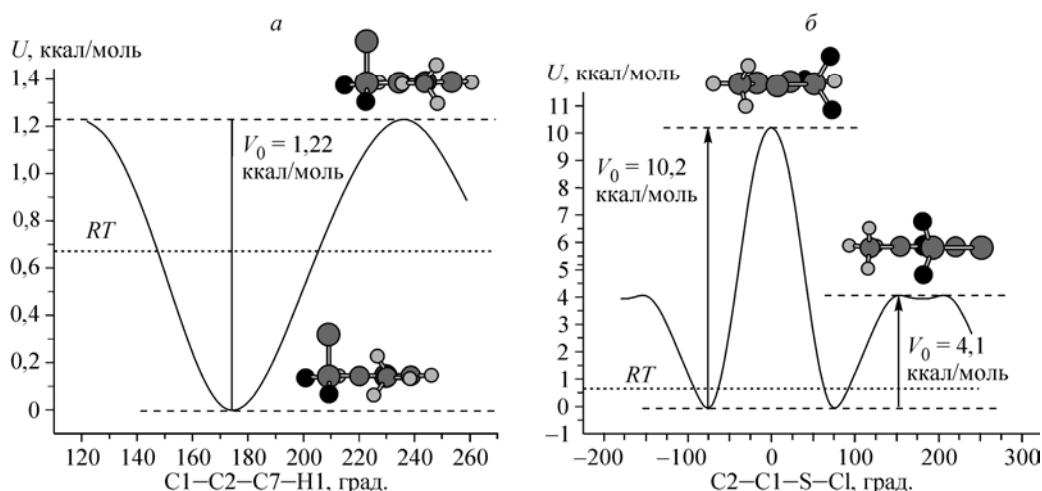


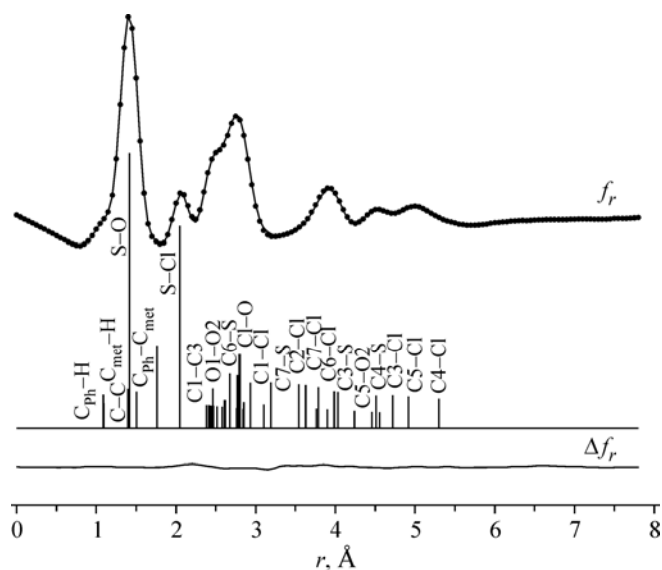
Рис. 2. Зависимость энергии молекулы 2-МБСХ от величины торсионного угла $C1-C2-C7-N1$ — а, $C2-C1-S-Cl$ — б

плоскости бензольного кольца, причем более высокое значение энергии $V_{01} = 10,2$ ккал/моль соответствует ориентации связи $S-Cl$ в направлении метильной группы. При *анти*-положении связи $S-Cl$ по отношению к метильной группе наблюдается пик сложной формы ($V_{02} = 4,1$ ккал/моль) с неглубоким минимумом на вершине (см. рис. 2, б).

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Для описания геометрической конфигурации молекулы 2-МБСХ была выбрана модель, включающая 13 независимых параметров и учитывающая неэквивалентность связей $C-C$ бензольного кольца, отклонение связей $C2-C7$ и $C1-S$ от биссекторного положения по отношению к углам $C1-C2-C3$ и $C2-C1-C6$, а также допускающая возможность вращения метильной и сульфохлоридной групп (см. рис. 1). В качестве независимых параметров были выбраны 6 межъядерных расстояний ($C3-H$, $C1-C2$, $C2-C7$, $C1-S$, $S-Cl$, $S=O$), 5 валентных углов ($C2-C7-N1$, $C2-C1-C6$, $C1-S-Cl$, $C1-S=O$, $O=S-Cl$) и 2 торсионных угла ($C1-C2-C7-N1$ и $C2-C1-S-Cl$), учитывающие поворот группы CH_3 вокруг связи $C2-C7$ и группы SO_2Cl вокруг связи $C1-S$. Было принято, что все связи $C-H$ в бензольном кольце эквивалентны и направлены по биссектрисе соответствующих углов $C-C-C$.

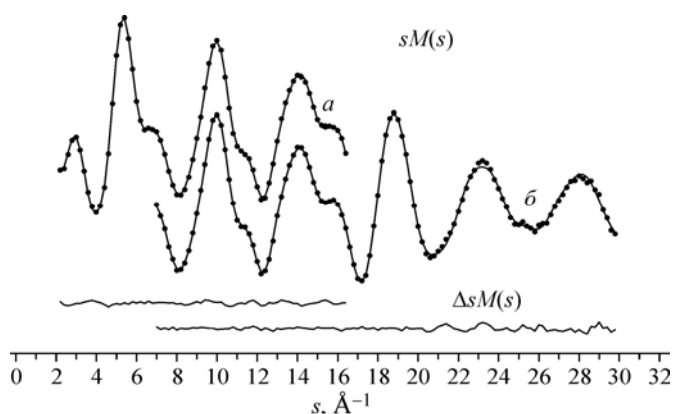
Поскольку длины связей $C-C$ в бензольном кольце близки друг к другу и сильно коррелируют в анализе МНК $sM(s)$, они были уточнены в группе. Величины $\Delta_r(C-C)$, характери-



зующие неравноценность длин связей $C-C$, были заимствованы из квантово-химических расчетов методом MP2/6-31G** и в ходе анализа МНК не варьировались. Аналогичная процедура была использована и при уточнении валентных углов в бензольном кольце. Все геометрические построения проводились в рамках r_{h1} -структуры. Необходимые для этого значения колебательных поправок вычисляли с учетом нелинейных кинемати-

Рис. 3. Экспериментальные (точки) и теоретические (линия) функции радиального распределения, спектр межъядерных расстояний и кривые разности для молекулы 2-МБСХ

Рис. 4. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) кривые приведенных молекулярных составляющих интенсивностей рассеяния $sM_{\text{эксп}}(s)$ и кривые разности для молекулы 2-МБСХ: *a* — $L = 598$ мм, *б* — $L = 338$ мм



ческих эффектов по программе SHRINK [11]. При этом использовали силовое поле, полученное в квантово-химических расчетах методом MP2/6-31G**. Амплитуды колебаний термов с близкими межъядерными расстояниями уточняли в группах. Разбиение амплитуд колебаний по группам проведено в соответствии с принадлежностью термов к соответствующим пикам на функции $f(r)$ (рис. 3) и показано в табл. 4. Для проведения анализа МНК использовали модифицированную программу KCED-35 [12].

Результаты расчетов, при которых получены значения структурных параметров молекулы 2-МБСХ, 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. 4. На рис. 3 показана функция радиального распределения и штрих-диаграмма расстояний между парами ядер, дающих наибольший вклад в кривую интенсивности рассеяния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные в настоящей работе неэмпирические расчеты структуры и силового поля молекулы 2-МБСХ методом MP2 в базисе 6-31G** показывают существование единственного конформера 2-МБСХ с торсионным углом C2—C1—S—Cl, характеризующим положение связи S—Cl относительно плоскости бензольного кольца, равным $75,4^\circ$, и торсионным углом C1—C2—C7—H1, характеризующим ориентацию метильной группы, равным $170,9^\circ$.

Торсионный угол C2—C1—S—Cl является сильным параметром в анализе МНК и определяется достаточно надежно ($3\sigma_{\text{МНК}} = 2,0^\circ$). Расчетная величина этого угла хорошо согласуется с экспериментальным значением (см. табл. 3). Варьирование угла C1—C2—C7—H1 также приводит к значениям, близким к расчетным. Однако погрешность определения этого параметра велика ($3\sigma_{\text{МНК}} = 27^\circ$). Поэтому на финальной стадии анализа МНК величину этого угла принимали равной расчетному значению по методу MP2/6-31G**.

Расчитанные методом B3LYP в базисе 6-311+G** потенциальные функции внутреннего вращения групп CH₃ и SO₂Cl показаны на рис. 2. Отметим, что эксперимент и расчеты как методом MP2, так и методом B3LYP приводят к одному и тому же значению угла C2—C1—S—Cl. В то же время угол C1—C2—C7—H1 в разных вариантах расчета воспроизводится по-разному ($170,9^\circ$ в MP2 и $173,3^\circ$ в B3LYP).

Анализ величин барьеров внутреннего вращения свидетельствует о сильных стерических препятствиях этому виду движения в молекуле 2-МБСХ, где группа CH₃ занимает *орто*-положение по отношению к сульфохлоридной группе. Для метильной группы барьер внутреннего вращения $V_0 = 1,2$ ккал/моль вдвое превышает величину тепловой энергии RT , что позволяет сделать вывод об отсутствии свободного вращения этой группы при температуре электронографического эксперимента. Этот барьер приблизительно на порядок превышает соответствующую величину в молекулах 4-МБСХ [1], 4-МБСФ и 4-МБСБ [5], где группа CH₃ находится в *пара*-положении.

Зависимость энергии молекулы 2-МБСХ от величины торсионного угла C2—C1—S—Cl имеет несимметричный характер, что связано с взаимным влиянием метильной и сульфохлоридной групп (см. рис. 2, б). Глобальный минимум соответствует такому положению сульфо-

Межъядерные расстояния, экспериментальные и вычисленные значения амплитуд колебаний и поправок (за исключением термов для несвязанных атомов, включающих атомы Н) для молекулы 2-МБСХ, Å

Параметр	r_a	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}$	$\Delta r = r_{h1} - r_a$	№ группы	Параметр	r_a	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}$	$\Delta r = r_{h1} - r_a$	№ группы
C3—H	1,090(3)*	0,066(3)*	0,074	0,002	1	Cl—O1	2,802(2)	0,075(1)	0,077	0,002	4
C7—H	1,096(3)	0,067(3)	0,075	0,002	1	C2—C5	2,846(3)	0,058(1)	0,060	0,006	4
C5—C6	1,397(1)	0,046(1)	0,044	0,000	2	C6—O2	2,853(7)	0,094(1)	0,095	0,000	4
C4—C5	1,398(1)	0,046(1)	0,044	0,000	2	C7—O1	2,934(8)	0,141(1)	0,143	-0,001	4
C3—C4	1,399(1)	0,046(1)	0,044	0,000	2	C1—C1	2,937(7)	0,089(1)	0,091	0,005	4
C1—C6	1,400(1)	0,046(1)	0,045	0,001	2	C2—O1	3,101(5)	0,104(1)	0,105	0,005	4
C2—C3	1,404(1)	0,047(1)	0,045	0,001	2	C7—S	3,189(5)	0,083(1)	0,085	0,003	4
C1—C2	1,409(1)	0,047(1)	0,045	0,001	2	C2—C1	3,540(10)	0,138(4)	0,137	0,010	5
S—O1	1,418(1)	0,037(1)	0,035	0,000	2	C7—C1	3,627(17)	0,210(4)	0,209	0,013	5
C2—C7	1,506(5)	0,051(1)	0,049	0,000	2	C6—O1	3,763(6)	0,092(4)	0,090	0,013	5
C—S	1,763(2)	0,051(1)	0,049	0,000	2	C6—C1	3,786(11)	0,155(4)	0,154	0,018	5
S—C1	2,048(1)	0,056(1)	0,056	0,000	3	C4—C7	3,810(6)	0,065(4)	0,064	0,010	5
C1—C3	2,384(2)	0,053(1)	0,055	0,005	4	C6—C7	3,864(5)	0,065(4)	0,064	0,010	5
C1—C5	2,409(2)	0,053(1)	0,054	0,004	4	C2—O2	3,902(3)	0,069(4)	0,068	0,010	5
C4—C6	2,410(4)	0,053(1)	0,054	0,003	4	C5—S	3,986(2)	0,063(4)	0,062	0,010	5
C3—C5	2,425(5)	0,052(1)	0,054	0,003	4	C3—S	4,032(3)	0,063(4)	0,062	0,010	5
C2—C4	2,448(4)	0,052(1)	0,054	0,004	4	C5—O2	4,239(8)	0,118(6)	0,100	0,006	6
O1—O2	2,466(6)	0,054(1)	0,056	0,002	4	C5—C7	4,346(6)	0,084(6)	0,066	0,011	6
C2—C6	2,467(2)	0,053(1)	0,054	0,005	4	C3—O1	4,457(6)	0,129(6)	0,112	0,013	6
C3—C7	2,512(4)	0,060(1)	0,062	0,005	4	C4—S	4,513(5)	0,082(6)	0,064	0,012	6
C1—C7	2,576(5)	0,060(1)	0,062	0,004	4	C7—O2	4,553(4)	0,103(6)	0,086	0,012	6
C1—O2	2,610(3)	0,065(1)	0,067	0,002	4	C3—C1	4,720(10)	0,176(16)	0,157	0,019	7
C1—O1	2,620(3)	0,070(1)	0,071	0,003	4	C5—C1	4,916(11)	0,193(16)	0,174	0,024	7
C6—S	2,677(2)	0,058(1)	0,060	0,005	4	C5—O1	4,943(7)	0,120(16)	0,102	0,018	7
C1—C4	2,760(6)	0,059(1)	0,060	0,005	4	C3—O2	4,980(5)	0,095(16)	0,076	0,015	7
C2—S	2,770(2)	0,059(1)	0,060	0,005	4	C4—O2	5,122(9)	0,110(16)	0,091	0,013	7
C3—C6	2,788(3)	0,059(1)	0,061	0,005	4	C4—O1	5,216(8)	0,128(16)	0,110	0,018	7
Cl—O2	2,793(2)	0,075(1)	0,077	0,002	4	C4—C1	5,299(10)	0,187(16)	0,169	0,024	7

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

группы, при котором одна из связей S=O лежит практически в плоскости бензольного кольца (торсионный угол C6—C1—S—Cl равен 7,2°). При этом расстояние между атомом O2 и ближайшим атомом водорода H(C6) составляет 2,40 Å, что наводит на мысль о существовании достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей это положение сульфогруппы. Метильная группа ориентирована при этом так, что связь C7—H1 заслоняет связь C2—C3 (торсионный угол C3—C2—C7—H1 равен 6,7°, а кратчайшее расстояние между атомами кислорода и водорода в метильной группе составляет 2,54 Å, что также не противоречит существованию водородной связи и между этими атомами.

Не удивительно, что величина барьера при *син-пери*-планарном расположении связей C2—C7 и S—Cl (т.е. при прохождении связи S—Cl через плоскость бензольного кольца вблизи метильной группы) более чем в 2 раза превышает соответствующую величину при *анти-пери*-планарном расположении связи S—Cl. Соответствующее меньшему барьеру *анти-пери*-

планарное расположение рассматриваемых связей также характеризуется сильным взаимодействием метильной и сульфохлоридной групп. Как видно из рис. 2, б, высота барьера составляет около 4 ккал/моль.

Особого внимания заслуживает форма потенциального барьера при *анти-перипланарном* расположении этих связей. Как следует из рис. 2, б, потенциальная функция внутреннего вращения в этой области выглядит как пик с небольшим углублением на вершине, минимум которого отвечает торсионному углу $C2-C1-S-C1 = 180^\circ$. Глубина минимума составляет 0,12 ккал/моль, боковые максимумы смещены относительно минимума на 26° . Возможное объяснение некоторого возрастания энергии при отклонении от локального минимума связано с ослаблением одной из двух водородных связей $O...H(Me)$, стабилизирующих *анти-перипланарную* структуру.

Попытка согласовать экспериментальную функцию $sM(s)$ со структурой, отвечающей этому локальному минимуму, привела к величине фактора рассогласования $R_f = 10,9\%$, что отрицает существование заметного количества таких конформеров в исследуемом паре.

Основные структурные параметры молекулы 2-МБСХ, полученные методом газовой электронографии и в результате квантовохимического расчета (см. табл. 3), хорошо согласуются между собой. Исключение составляют величины межъядерных расстояний $C-S$, $S=O$ и $S-C1$. При этом различия между экспериментальными и расчетными величинами для связей $S=O$ и $S-C1$ особенно велики и составляют $0,04 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

Связи $C1-S$ и $C2-C7$ отклоняются от биссекторного положения относительно углов $C2-C1-C6$ и $C1-C2-C3$, характерного для *пара*-замещенных бензолсульфогалогенидов [1–5]. Наблюдается увеличение углов $C2-C1-S$ и $C1-C2-C7$ от 120° , что свидетельствует как о существовании стерического фактора, так и о проявлении внутримолекулярных водородных связей, существующих между одним из атомов кислорода сульфохлоридной группы и ближайшим атомом водорода метильной группы, и, соответственно, между атомом кислорода и ближайшим атомом водорода в бензольном кольце, как это было описано выше.

Природа и положение заместителей оказывают сильное влияние на величины валентных углов в бензольном кольце. Как показывают расчеты методом MP2/6-31G**, величина валентного угла $C-C-C$ при электроноакцепторном заместителе (группа SO_2Cl) увеличивается от 120 до $123,0^\circ$, а величина валентного угла при электронодонорном заместителе (группа CH_3) уменьшается до $116,0^\circ$. Это находится в хорошем согласии с общими закономерностями искажения симметрии бензольного кольца в зависимости от природы заместителя, описанными в работе [13].

В табл. 5 сравниваются структурные параметры молекул незамещенного бензолсульфохлаорида [14], 4-метилбензолсульфохлаорида [1] и 1,3-бензолдисульфохлаорида [6]. Средняя величина межъядерного расстояния $C-C$ в бензольном кольце мало зависит от взаимного расположения метильной и сульфогалогенидной групп, а также от присутствия в молекуле двух сульфохлоридных групп, находящихся в *мета*-положении. Достаточно жесткой является и конструкция сульфохлоридной группы, параметры которой в пределах указанных погрешностей совпадают для всех рассматриваемых молекул. Основные различия сводятся к величине торсионного угла $C2-C1-S-C1$, которая в случае *пара*- и *мета*-замещенных бензолсульфогалогенидов должна составлять 90° , а в случае *орто*-замещенных бензолсульфогалогенидов будет отклоняться на $15 \pm 20^\circ$. Можно с уверенностью утверждать, что в работах [1, 14] величина этого угла определена с большей погрешностью, нежели та, которую указывают авторы. Справедливости ради следует отметить, что в работе [14] проверялась возможность равенства этого угла 90° и отмечалось, что это предположение приводит лишь к несколько худшему согласию теоретической и экспериментальной кривых интенсивностей рассеяния.

Работа выполнена в рамках Российско-Германского сотрудничества при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и DFG (гранты 05-03-04003_ННИО_а и 436 RUS 113/69).

Сравнение структурных параметров молекулы 2-МБСХ с имеющимися в литературе данными для сходственных молекул (межъядерные расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	4-CH ₃ -C ₆ H ₅ -SO ₂ Cl	1,3-C ₆ H ₄ (SO ₂ Cl) ₂ транс-конформер	C ₆ H ₅ -SO ₂ Cl	2-CH ₃ -C ₆ H ₅ -SO ₂ Cl
	[1]	[6]	[14]	Настоящая работа
$r_a(\text{C—H})_{\text{фен}}^*$	1,103(27)	1,103(8)	1,140(31)	1,092(8)
$r_a(\text{C—C})^*$	1,403(7)	1,399(3)	1,403(10)	1,402(4)
$r_a(\text{C—S})$	1,758(6)	1,764(4)	1,764(9)	1,763(6)
$r_a(\text{S—O})$	1,419(3)	1,422(3)	1,417(12)	1,418(4)
$r_a(\text{S—Cl})$	2,049(5)	2,046(4)	2,047(8)	2,048(5)
$\angle\text{C—S—Cl}$	101,3(6)	100,3(5)	100,9(20)	100,8(9)
$\angle\text{O—S—Cl}^*$	106,9(3)	106,6(1)	105,5(18)	106,3(3)
$\angle\text{O—S—O}$	120,5(9)	123,1(5)	122,5(36)	120,8(10)
$\angle\text{C—S—O}^*$	110,5(6)	108,9(3)	110,0(25)	110,3(8)
$\angle\text{C2—C1—S—Cl}$	83	90	75,3(50)	75,6(20)

* Усредненные значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров В.М., Петрова В.Н., Кислов В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 4. – С. 653 – 664.
- Kislov V.V., Petrov V.M., Noskov S.Y. et al. // Internet J. Chem. – 1999. – **2**, art. 9.
- Кислов В.В., Иванов С.Н., Петров В.М. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 914 – 923.
- Кислов В.В., Иванов С.Н. // Журн. общ. химии. – 2000. – **70**, № 2. – С. 208 – 216.
- Петров В.М., Петрова В.Н., Кислов В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1137 – 1148.
- Петрова В.Н., Петров В.М., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 686 – 692.
- Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984.
- Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1986. – № 4. – С. 167 – 169.
- Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // Изв. вузов. Технология текст. промышленности. – 2000. – № 2. – С. 142 – 146.
- 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.
- Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67; Sipachev V.A. // Ibid. – 1985. – **121**. – P. 143; Sipachev V.A. Advances in Molecular Structure Research / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai. – N. Y.: JAI Press, 1999. – **5**. – P. 263.
- Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 322.
- Campanelli A.-R., Domenicano A., Ramondo F. // J. Phys. Chem. – 2003. – **A107**. – P. 6429.
- Brunvoll J., Hargittai I. // J. Mol. Struct. – 1976. – **30**. – P. 361 – 378.