

УДК 539.27:149;547.541.513;621.384.66.8

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-ХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДА© 2008 В.Н. Петрова^{1*}, В.М. Петров², Г.В. Гиричев¹, Х. Оберхаммер³, С.Н. Иванов²¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Ивановский государственный университет³Институт физической и теоретической химии, университет г. Тюбинген, Германия

Статья поступила 14 января 2008 г.

Выполнено совместное электронографическое и квантово-химическое (MP2/6-31G**, V3LYP/6-311++G**) исследование строения молекулы 2-хлорбензолсульфонилхлорида при температуре 337(3) К. Установлено, что в газовой фазе присутствует единственный конформер симметрии C_1 . Получены следующие значения структурных параметров: $r_{\text{hl}}(\text{C—H})_{\text{cp}} = 1,105(6)$, $r_{\text{hl}}(\text{C—C})_{\text{cp}} = 1,398(3)$, $r_{\text{hl}}(\text{C—S}) = 1,783(11)$, $r_{\text{hl}}(\text{S=O})_{\text{cp}} = 1,427(3)$, $r_{\text{hl}}(\text{S—Cl}) = 2,048(4)$, $r_{\text{hl}}(\text{C—Cl}) = 1,731(9)$ Å, $\angle(\text{C—S=O1}) = 109,9(8)$, $\angle(\text{C—S=O2}) = 106,9(8)$, $\angle(\text{Cl1—S—O1}) = 107,3(4)$, $\angle(\text{Cl1—S—O2}) = 106,4(4)$, $\angle\text{C—S—Cl} = 102,1(6)$, $\angle\text{O=S=O} = 122,3(11)^\circ$. Торсионный угол C2—C1—S—Cl1 , характеризующий положение связи S—Cl относительно плоскости бензольного кольца, равен $69,7(8)^\circ$. Рассчитанные методом V3LYP/6-311++G** барьеры внутреннего вращения сульфонилхлоридной группы составили $V_{01} = 9,7$ и $V_{02} = 3,6$ ккал/моль.

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

Данная работа является продолжением проводимых нами электронографических и квантово-химических исследований структуры молекул арилсульфонилгалогенидов (АСГ) [1—6]. Работы [1—5] были посвящены исследованию *para*-метилзамещенных бензолсульфонилгалогенидов, для которых было установлено, что оптимальной является структура, в которой связь S—Hal располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца (4-метилбензолсульфофторид (4-МБСФ) и 4-метилбензолсульфонилбромид (4-МБСБ) [5]), или в плоскости, близкой к перпендикулярной к кольцу (4-метилбензолсульфонилхлорид (4-МБСХ) [1]). Исследование структуры молекулы 1,3-бензолдисульфохлорида [6] также показало перпендикулярное расположение плоскостей, содержащих связи S—Cl , относительно плоскости бензольного кольца. В то же время заместитель, находящийся в *ortho*-положении, оказывает сильное влияние на строение и ориентацию сульфонилгалогенидной [7] и сульфониламидной [8] групп. Настоящая работа посвящена изучению структурных и конформационных особенностей молекулы *ortho*-хлорбензолсульфонилхлорида (2-ХБСХ), схематично изображенной на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемки электронограмм проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [9], позволяющем осуществлять одновременный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Испарение препарата происходило из эффузионной ячейки, выполненной из не-

* E-mail: petrova@isuct.ru

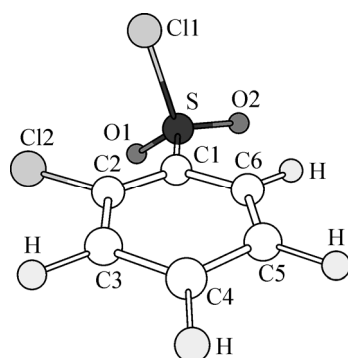


Рис. 1. Модель молекулы 2-ХБСХ с указанием нумерации атомов

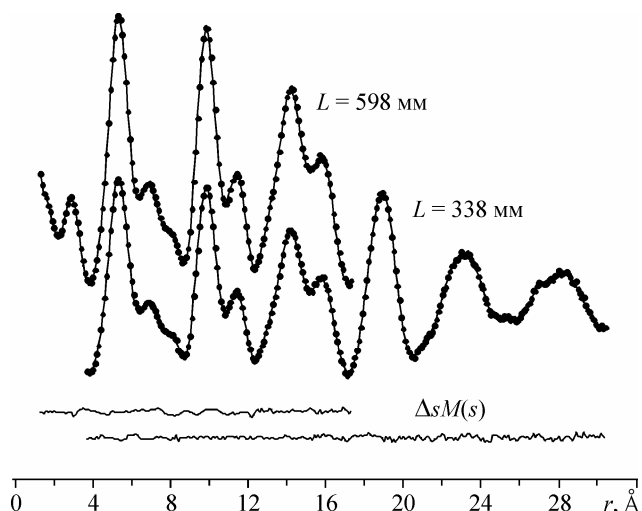


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) кривые приведенных молекулярных составляющих интенсивностей рассеяния $sM_{\text{экс}}(s)$ и кривые разности для молекулы 2-ХБСХ

ржавеющей стали X18H10T (длина канала 2 мм, диаметр 0,6 мм, отношение площади поперечного сечения внутренней цилиндрической части эффузионной ячейки с препаратом к площади эффузионного отверстия составляло примерно 150).

Препарат 2-ХБСХ предварительно отмывали ледяной водой от хлористоводородной кислоты, фильтровали, сушили и дважды перекристаллизовывали из гексана до достижения температуры плавления 300,5 К [10]. Анализ препарата методом газо-жидкостной хроматографии показал отсутствие *мета*- и *пара*-изомеров.

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 для короткого расстояния "сопло—фотопластинка" и 2 ед. ГОСТ для длинного расстояния. Основные условия проведения совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведен масс-спектр, зарегистрированный во время съемок электронограмм исследуемого вещества. Характер масс-спектра свидетельствует об отсутствии как процесса термического разложения, так и летучих примесей в газовой фазе.

Фотометрирование электронограмм проводили на модернизированном фотометре MD-100 [11]. 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 разностные кривые $\Delta sM(s) = sM(s)_{\text{экс}} - sM(s)_{\text{теор}}$ приведены на рис. 2.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Неэмпирические расчеты структуры и силового поля молекулы 2-ХБСХ проводили методами MP2/6-31G** и V3LYP/6-311++G** с использованием пакета Gaussian-03 [12]. Согласно квантово-химическим расчетам, в газовой фазе при температуре выполненного электронографического эксперимента равновесный пар должен содержать только один конформер молекулы 2-ХБСХ. Значения структурных параметров, рассчитанные методом MP2, приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 1

Условия одновременного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента для молекулы 2-ХБСХ

Параметр	Расстояние "сопло—фотопластинка", мм	
	$L = 338$	$L = 598$
Ток луча, μA	0,85	0,92
Температура эффузионной ячейки, К	335(3)	339(3)
Ускоряющее напряжение, кВ	90,81	90,85
Ионизирующее напряжение масс-спектрометра, В	50	50
Время экспозиции, с	60	120
Остаточное давление в дифракционной камере, Тор	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, \AA^{-1}	3,7—30,4	1,3—17,3

Молекула 2-ХБСХ имеет одну нежесткую координату, связанную с внутренним вращением группы SO_2Cl вокруг связи C1—S (см. рис. 1). Расчет зависимости энергии молекулы 2-ХБСХ от торсионного угла C2—C1—S—Cl проводили методом V3LYP/6-311++G**. Эта зависимость показана на рис. 3.

Т а б л и ц а 2

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

Ион	m/e , а.е.м.	Относительная интенсивность
$[\text{}^{37}\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{35}\text{Cl}]^+$	212	13
$[\text{}^{35}\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{35}\text{Cl}]^+$	210	19
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{37}\text{Cl}]^+$	177	25
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{35}\text{Cl}]^+$	175	72
$[\text{}^{37}\text{ClC}_6\text{H}_4]^+$	113	29
$[\text{}^{35}\text{ClC}_6\text{H}_4]^+$	111	100
$[\text{}^{13}\text{C}_1\text{C}_5\text{H}_4]^+$	77	19
$[\text{C}_6\text{H}_4]^+$	76	69
$[\text{C}_4\text{H}_3]^+$	51	25
$[\text{C}_4\text{H}_2]^+$	50	33
$[\text{}^{37}\text{Cl}]^+$	37	4
$[\text{}^{35}\text{Cl}]^+$	35	9

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Для описания геометрической конфигурации молекулы 2-ХБСХ была выбрана модель, включающая 12 независимых параметров и учитывающая неэквивалентность связей C—C бензольного кольца, связей S=O , отклонение связей C1—S и C2—Cl2 от биссекторного положения по отношению к углам C2—C1—C6 и C1—C2—C3 , а также допускающая возможность вращения сульфонилхлоридной группы вокруг связи C1—S (см. рис. 1). В качестве независимых параметров были выбраны 6 межъядерных расстояний (C3—H , C1—C2 , C2—Cl2 , C1—S , S=O1 , S—Cl1), 5 валентных углов (C2—C1—C6 , C1—S—Cl1 , O1=S—Cl1 , C1—S=O1 , C1—C2—Cl2) и торсионный угол C2—C1—S—Cl1 , учитывающий поворот 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 $\Delta r(\text{C—C})$, характеризующие неравноценность длин связей C—C , были заимствованы из квантово-химических расчетов методом V3LYP/6-311++G** и в ходе анализа МНК не варьировались. Аналогичная процедура была использована при уточнении связей S=O и валентных углов в бензольном кольце. Все геометрические построения проводились в рамках r_{H1} -структуры. Необходимые для этого значения колебательных поправок вычисляли с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами по программе SHRINK [13]. 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. 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 [14].

Структурные параметры 2-ХБСХ, полученные в электронографическом эксперименте
и в квантово-химических расчетах (расстояния в Å, углы в градусах)

Параметр	ЭГ ^а , r_{hl} -структура	MP2/6-31G ^{**} , r_e -структура	B3LYP 6-311++G ^{**} , r_e -структура
C3—H ср.	1,105(6) ^а p_1 ^б	1,081	1,082
C1—C2	1,405(3) p_2	1,403	1,401
C2—C3	1,397 (p_2)	1,397	1,394
C3—C4	1,395 (p_2)	1,393	1,391
C4—C5	1,396 (p_2)	1,395	1,393
C5—C6	1,393 (p_2)	1,392	1,390
C1—C6	1,400 (p_2)	1,399	1,396
(C—C) ср. фен.	1,398(3)	1,397	1,394
S—O1	1,425(3) p_3	1,455	1,448
S—O2	1,429 (p_3)	1,455	1,452
C1—S	1,783(11) p_4	1,781	1,803
S—Cl1	2,048(4) p_5	2,084	2,132
C2—Cl2	1,731(9) p_6	1,728	1,741
∠C2—C1—C6	120,9 (2) ^а p_7	120,7	120,6
∠C1—C2—C3	119,2 (p_7)	118,8	118,9
∠C2—C3—C4	119,1 (12) ^б	120,6	120,4
∠C3—C4—C5	122,3(17) ^б	120,3	120,5
∠C4—C5—C6	118,4(12) ^б	119,8	119,7
∠C1—C6—C5	120,1 (p_7)	119,8	119,9
∠S—C1—C2	123,8 (p_7)	123,5	123,6
∠Cl2—C2—C1	123,1 (4) p_8	123,0	123,1
∠Cl1—S—C1	102,1 (6) p_9	100,8	101,1
∠C1—S—O1	109,9 (8) p_{10}	110,1	111,1
∠C1—S—O2	106,9 (p_{10})	108,0	108,0
∠Cl1—S—O1	107,3 (4) p_{11}	107,6	107,0
∠Cl1—S—O2	106,4 (p_{11})	106,2	106,1
∠O—S—O	122,3 (11) ^б	122,1	121,5
∠C2—C1—S—Cl1	69,7 (8) p_{12}	70,4	71,9
R_f , %	3,53 %		

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

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

^в Рассчитан по совокупности независимых параметров в рамках геометрии, задаваемой Z -матрицей.

Результаты расчетов, при которых получены значения структурных параметров молекулы 2-ХБСХ, соответствующие наилучшему согласию экспериментальной и теоретической кривых молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, приведены в табл. 3.

Девять коэффициентов корреляции имели абсолютную величину, большую 0,7: $p_2/p_5 = -0,81$, $p_4/p_6 = -0,96$, $p_1/p_{10} = -0,80$, $p_6/p_{11} = -0,75$, $l_3/p_4 = 0,94$, $l_3/p_6 = -0,94$, $l_6/p_2 = -0,72$, $l_6/p_{11} = 0,71$, $l_6/p_{12} = -0,81$ (нумерация подстрочных индексов параметров p приведена в табл. 3, подстрочные индексы среднеквадратичных амплитуд l см. в табл. 4). Экспериментальные функции $sM(s)$ сопоставлены с их теоретическими аналогами на рис. 2.

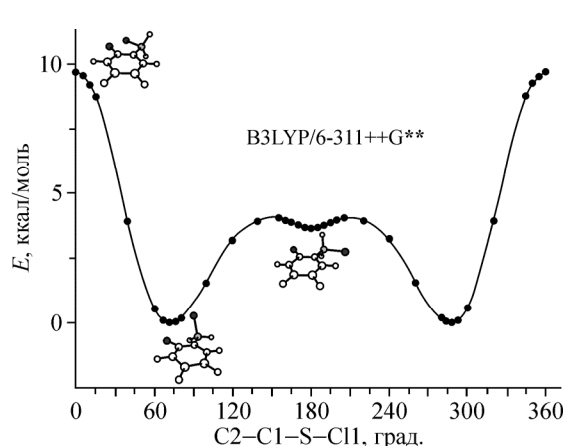


Рис. 3. Зависимость энергии молекулы 2-ХБСХ от величины торсионного угла C2—C1—S—Cl

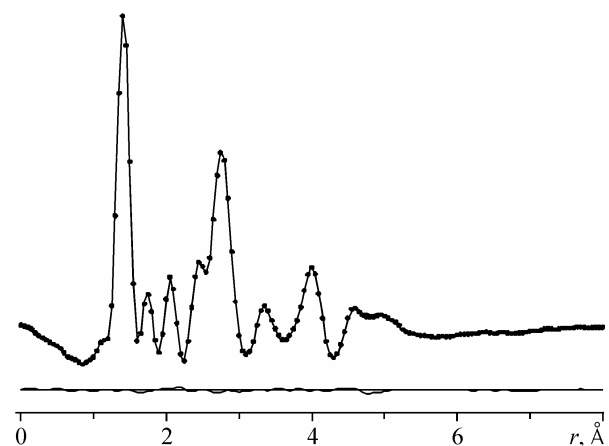


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) функции радиального распределения и кривые разности для молекулы 2-ХБСХ

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные в настоящей работе неэмпирические расчеты структуры и силового поля молекулы 2-ХБСХ 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 $70,4^\circ$. Расчеты по методу B3LYP/6-311++G** дают близкий результат $71,9^\circ$.

Торсионный угол C2—C1—S—Cl является сильным параметром в анализе МНК и определяется достаточно надежно ($3\sigma_{\text{МНК}} = 0,8^\circ$). Расчетная величина этого угла хорошо согласуется с экспериментальным значением $69,7^\circ$ (см. табл. 3). Отметим, что эксперимент и расчеты как методом MP2, так и методом B3LYP приводят к близким значениям угла C2—C1—S—Cl.

Рассчитанная методом B3LYP в базисе 6-311++G** потенциальная функция внутреннего вращения группы SO₂Cl показана на рис. 3. Величина барьера внутреннего вращения свидетельствует о сильном стерическом препятствии этому виду движения в молекуле 2-ХБСХ, где атом Cl занимает *орто*-положение по отношению к сульфонилхлоридной группе. Для сульфонилхлоридной группы барьеры внутреннего вращения $V_{01} = 9,7$ ккал/моль (*син-пери*-планарное положение связи S—Cl1 относительно связи C2—C12) и $V_{02} = 3,6$ ккал/моль (*анти-пери*-планарное положение) существенно превышают величину тепловой энергии RT , что позволяет сделать вывод об отсутствии свободного вращения этой группы при температуре электронографического эксперимента. Эти барьеры близки к соответствующей величине в молекуле 2-МБСХ $V_{01} = 10,2$ (*син-пери*-планарное положение) и $V_{02} = 4,1$ ккал/моль (*анти-пери*-планарное положение) [7], где группа CH₃ также находится в *орто*-положении.

Глобальный минимум на потенциальной функции соответствует такому положению сульфонилхлоридной группы, при котором одна из связей S=O лежит практически в плоскости бензольного кольца (торсионный угол C6—C1—S—O2 равен $1,3^\circ$). При этом расстояние между атомом O2 и ближайшим атомом водорода H(C6) составляет $2,31 \text{ \AA}$, что наводит на мысль о существовании достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей это положение сульфонилхлоридной группы. Не удивительно, что величина барьера при *син-пери*-планарном расположении связей C2—C12 и S—Cl (т.е. при прохождении связи S—Cl через плоскость бензольного кольца вблизи атома хлора, связанного с бензольным кольцом) практически в 3 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 атома хлора сульфонилхлоридной группы с атомом водорода. Как видно из рис. 3, высота барьера составляет 3,6 ккал/моль.

Т а б л и ц а 4

Межъядерные расстояния, экспериментальные и вычисленные значения амплитуд колебаний и поправок (за исключением термов для несвязанных атомов, включающих атомы водорода) для молекулы 2-ХБСХ (нумерация атомов приведена на рис. 1)

Параметр	r_a	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}$	$\Delta r = r_{\text{hl}} - r_a$	№ группы	Параметр	r_a	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}$	$\Delta r = r_{\text{hl}} - r_a$	№ группы
C3—H	1,100(2) ^a	0,059(3) ^a	0,075	0,005	1	C11—O1	2,817(2)	0,081	0,084	0,005	6
C5—C6	1,392 (0,5)	0,045(0,4)	0,045	0,001	2	C2—C5	2,813(4)	0,060	0,062	0,007	6
C3—C4	1,394 (0,5)	0,045	0,045	0,001	2	C6—O2	2,797(6)	0,101	0,103	0,000	6
C4—C5	1,396 (0,5)	0,046	0,045	0,001	2	C1—C11	2,979(6)	0,099	0,100	0,006	6
C2—C3	1,396 (0,5)	0,046	0,045	0,002	2	C12—O1	3,117(6)	0,169	0,172	0,000	6
C1—C6	1,398 (0,5)	0,046	0,045	0,002	2	C2—O1	3,190(4)	0,114(2)	0,117	0,006	7
C1—C2	1,403(0,5)	0,046	0,045	0,002	2	C12—S	3,336(2)	0,095	0,098	0,006	7
S—O1	1,424(0,5)	0,036	0,036	0,000	2	C2—C11	3,555(6)	0,148	0,152	0,012	7
S—O2	1,428(0,5)	0,036	0,036	0,001	2	C11—C12	3,608(6)	0,255	0,259	0,019	7
C2—C12	1,729(4)	0,039(3)	0,049	0,001	3	C6—O1	3,733(4)	0,104(2)	0,102	0,017	8
C1—S	1,782(4)	0,044	0,054	0,002	3	C6—C11	3,887(7)	0,168	0,167	0,021	8
S—C11	2,047(0,5)	0,055(0,6)	0,060	0,002	4	C2—O2	3,898(3)	0,073	0,072	0,014	8
C4—C6	2,392(5)	0,047(2)	0,055	0,004	5	C4—C12	3,972(4)	0,064	0,063	0,012	8
C2—C4	2,401(5)	0,047	0,055	0,006	5	C5—S	4,003(4)	0,067	0,066	0,013	8
C1—C3	2,412(2)	0,048	0,056	0,005	5	C6—C12	4,043(4)	0,065	0,064	0,012	8
C1—C5	2,415(2)	0,047	0,055	0,005	5	C3—S	4,083(5)	0,067	0,066	0,013	8
C2—C6	2,435(2)	0,048	0,056	0,006	5	C5—O2	4,176(6)	0,110	0,109	0,008	8
C3—C5	2,441(7)	0,047	0,055	0,004	5	C4—S	4,524(6)	0,077(2)	0,068	0,016	9
O1—O2	2,496(5)	0,051	0,058	0,003	5	C3—O1	4,526(4)	0,135	0,127	0,016	9
C1—O2	2,584(3)	0,070(2)	0,072	0,004	6	C5—C12	4,536(5)	0,073	0,065	0,015	9
C1—O1	2,631(3)	0,076	0,079	0,005	6	C12—O2	4,706(3)	0,106	0,097	0,018	9
C3—C12	2,678(3)	0,060	0,063	0,006	6	C3—C11	4,765(7)	0,182	0,174	0,022	9
C6—S	2,690(4)	0,062	0,065	0,007	6	C5—O1	4,925(4)	0,144(5)	0,117	0,023	10
C1—C4	2,754(6)	0,059	0,062	0,007	6	C3—O2	4,979(4)	0,108	0,082	0,019	10
C1—C12	2,755(4)	0,061	0,063	0,006	6	C5—C11	5,019(8)	0,216	0,189	0,028	10
C3—C6	2,800(4)	0,059	0,062	0,006	6	C4—O2	5,065(9)	0,125	0,098	0,017	10
C11—O2	2,805(2)	0,081	0,083	0,005	6	C4—O1	5,218(7)	0,152	0,125	0,023	10
C2—S	2,812(4)	0,062	0,065	0,007	6	C4—C11	5,358(8)	0,209	0,182	0,028	10

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

Особого внимания заслуживает форма потенциального барьера при *анти-пери*-планарном расположении этих связей. Как следует из рис. 3, 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°. Глубина минимума составляет 0,45 ккал/моль, боковые максимумы смещены относительно минимума на 30°. Возможное объяснение некоторого возрастания энергии при отклонении от локального минимума связано с увеличением расстояния между атомами C11—H и уменьшением одного из расстояний O—C12.

Основные структурные параметры молекулы 2-ХБСХ, полученные методом газовой электронографии и в результате квантово-химических расчетов, хорошо согласуются между собой

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры молекулы 2-ХБСХ и сходственных молекул
(межъядерные расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	C ₆ H ₅ —SO ₂ Cl	4-CH ₃ —C ₆ H ₅ — SO ₂ Cl	2-CH ₃ —C ₆ H ₅ — SO ₂ Cl	1,3-C ₆ H ₄ (SO ₂ Cl) ₂ <i>транс</i> -конформер	2-Cl—C ₆ H ₄ —SO ₂ Cl
	[16]	[1] ^б	[7] ^б	[6] ^б	Настоящая работа ^б
$r_a(\text{C—H})_{\text{фен}}^a$	1,140(31)	1,103(27)	1,092(8)	1,103(8)	1,100(6)
$r_a(\text{C—C})^a$	1,403(10)	1,403(7)	1,402(4)	1,399(3)	1,397(3)
$r_a(\text{C—S})$	1,764(9)	1,758(6)	1,763(6)	1,764(4)	1,782(11)
$r_a(\text{S—O})$	1,417(12)	1,419(3)	1,418(4)	1,422(3)	1,426(3)
$r_a(\text{S—Cl})$	2,047(8)	2,049(5)	2,048(5)	2,046(4)	2,047(4)
$\angle\text{C—S—Cl}$	100,9(20)	101,3(6)	100,8(9)	100,3(5)	102,1(6)
$\angle\text{O—S—Cl}^a$	105,5(18)	106,9(3)	106,3(3)	106,6(1)	106,9(4)
$\angle\text{O—S—O}$	122,5(36)	120,5(9)	120,8(10)	123,1(5)	122,3(11)
$\angle\text{C—S—O}^a$	110,0(25)	110,5(6)	110,3(8)	108,9(3)	108,4(8)
$\angle\text{C2—C1—S—Cl}$	75,3(50)	83	75,6(20)	90	69,7(8)

^a Средние значения.

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

(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 0,084 Å.

Природа и положение заместителей оказывает сильное влияние на величины валентных углов в бензольном кольце. В соответствии с теорией отталкивания валентных электронных пар, атом хлора и сульфонилхлоридная группа являются акцепторными заместителями. Это должно приводить к увеличению углов C—C_R—C при заместителях на 2—3° по сравнению со 120° [15]. Однако расчеты показывают (см. табл. 3), что отклонение величины валентного угла при сульфонилхлоридной группе невелико ($\angle\text{C2—C1—C6} = 120,6—120,7^\circ$), а угол при атоме хлора становится даже меньше 120° ($\angle\text{C1—C2—C3} = 118,8—118,9^\circ$). Газовая электронография дает практически совпадающие с ними значения — 120,9(2)° и 119,2° соответственно. Близость обсуждаемых значений к 120° объясняется, по-видимому, наличием двух акцепторных заместителей, находящихся в *орто*-положении по отношению к друг другу. Они испытывают сильное взаимное отталкивание, в результате чего углы $\angle\text{Cl2—C2—C1}$ и $\angle\text{S—C1—C2}$ значительно увеличиваются от 120°, т.е. наблюдается отклонение связей C1—S и C2—Cl2 от биссекторного расположения. Так, по данным газовой электронографии, угол $\angle\text{Cl2—C2—C1} = 123,1(4)^\circ$, а угол $\angle\text{S—C1—C2} = 123,8(2)^\circ$.

Таким образом, можно отметить, что наличие двух акцепторных заместителей, SO₂Cl и Cl, в *орто*-положении не приводит к столь заметной деформации бензольного кольца, как это имеет место в случае их взаимного *мета*-расположения [6].

Интересно отметить тот факт, что связь S—Cl1 наклонена в сторону второго заместителя — атома хлора. Казалось бы, при этом должно возникать взаимное отталкивание между двумя отрицательно заряженными атомами хлора. Однако это отталкивание, по-видимому, невелико вследствие достаточно большой величины межъядерного расстояния Cl1...Cl2 ($r(\text{Cl1}\cdots\text{Cl2}) = 3,626 \text{ Å}$) и компенсируется возникновением сильной внутримолекулярной водородной связи между атомом O2 и ближайшим атомом H ($r(\text{O2}\cdots\text{H}) = 2,311 \text{ Å}$).

В табл. 5 сравниваются структурные параметры молекул незамещенного бензолсульфонилхлорида [16], 4-метилбензолсульфонилхлорида [1], 1,3-бензолдисульфонила [6] и 2-метилбензолсульфонилхлорида [7]. Средняя величина межъядерного расстояния C—C в бензольном кольце слабо зависит от взаимного расположения метильной и сульфонила групп, от присутствия в молекуле двух сульфонила групп, находящихся в *мета*-положении, а также от введения в *орто*-положение атома хлора. Достаточно жесткой является и конструкция сульфонила группы, параметры которой в пределах указанных погрешностей совпадают для всех рассматриваемых молекул. Основные различия сводятся к значению торсионного угла C2—C1—S—Cl, величина которого в случае *пара*- и *мета*-замещенных бензолсульфонилгалогенидов должна составлять 90°, а в случае *орто*-замещенных бензолсульфонилгалогенидов будет отклоняться от этой величины на 15÷20°. Можно с уверенностью утверждать, что в работах [1, 16] величина этого угла определена с большей погрешностью, нежели та, которую указывают авторы. Справедливости ради следует отметить, что в работе [16] проверена возможность равенства этого угла 90° и отмечено, что это предположение приводит лишь к несколько худшему согласию теоретической и экспериментальной кривых интенсивностей рассеяния. Возможное отклонение угла C—C—S—Cl от 90° авторы [16] объясняют проявлением торсионных колебательных эффектов.

Работа выполнена в рамках Российско-Германского сотрудничества при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и DFG (гранты 07-03-91561_ННИО_а и 413 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**, № 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. Петров В.М., Петрова В.Н., Гиричев Г.В. и др. // Там же. – № 6. – С. 1089 – 1096.
8. Petrov V.M., Girichev G.V., Oberhammer H. et al. // J. Phys. Chem. – 2008. – **112**, N 13. – P. 2969 – 2976.
9. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1986. – № 4. – С. 167 – 169.
10. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. Ч. 2. – М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
11. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // Изв. вузов. Технол. текстил. пром-ти. – 2000. – № 2. – С. 142 – 146.
12. 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.
13. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67; Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 1985. – **121**. – P. 143; Sipachev V.A. In: Advances in Molecular Structure Research. / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai. – N. Y.: JAI Press, 1999. – **5**. – P. 263.
14. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 322.
15. Campanelli A.-R., Domenicano A., Ramondo F. // J. Phys. Chem. – 2003. – **107A**. – P. 6429.
16. Brunvoll J., Hargittai I. // J. Mol. Struct. – 1976. – **30**. – P. 361 – 378.