

На правах рукописи

Бардина Анна Владимировна

**«КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДОВ И
БЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛГАЛОГЕНИДОВ
ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ
И КВАНТОВОЙ ХИМИИ»**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2009

Работа выполнена на кафедре физической химии
Ивановского государственного университета

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Петров Вячеслав Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Беляков Александр Васильевич

доктор химических наук, профессор
Соломоник Виктор Геннадьевич

Ведущая организация:

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

Защита состоится «___»_____2009 г. в _____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет" по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО "ИГХТУ" по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «___»_____2009 г.

**Ученый секретарь совета
по защите докторских и
кандидатских диссертаций**

Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Особенности строения молекул определяют комплекс физико-химических свойств веществ, и данное обстоятельство делает структурные исследования неотъемлемой частью современной химии. Представления об электронном и геометрическом строении молекул приобретают особую важность при описании многоатомных систем, для которых характерно конформационное многообразие. Следует отметить, что особую ценность имеют данные для свободных молекул, когда отсутствуют коллективные взаимодействия, вносящие трудно предсказуемые возмущения молекулярной структуры.

Геометрическое строение является основой для интерпретации экспериментальных химических и физико-химических данных, а также при поиске путей синтеза новых веществ с заданными свойствами. Данные о геометрии молекул необходимы для развития теории строения вещества, для термодинамических расчетов и для развития теории реакционной способности и механизмов химических реакций.

В работе изучено строение молекул, относящихся к классу производных бензолсульфоновой кислоты. Ароматические сульфонамиды и сульфонилогалогениды, а так же их производные широко используются в химии. Информация о структуре этих молекул важна для лучшего понимания их реакционной способности в процессах нуклеофильного замещения, таких как гидролиз и арильный перенос, протекающих на сульфонильном реакционном центре.

Интерес к проведению структурных исследований вызван явным недостатком экспериментальных данных о строении соединений этого класса. От подобных соединений можно ожидать конформационного многообразия. Конформационные явления имеют огромное значение в органической химии. Замещенные производные бензолсульфоновой кислоты являются удобными объектами, с помощью которых можно проследить влияние положения заместителя на конформационные особенности молекул, рассмотреть причины разной структурной жесткости конформеров и устойчивости определенных конформаций.

Большая часть представленных в диссертации исследований выполнена в рамках Российско-Германского сотрудничества при финансовой поддержке РФФИ и DFG (гранты 05-03-04003_ННИО_а и 436 RUS 113/69), при поддержке РФФИ (грант 05-03-32804 и грант 09-03-00796), при поддержке Ивановского государственного университета (грант 04.07-2.02).

Цель работы. Установление закономерностей влияния заместителей на конформационные свойства, электронные и геометрические характеристики молекул замещенных производных бензолсульфоновой кислоты.

Конкретные задачи работы.

1. Масс-спектрометрическое изучение состава насыщенных паров молекул некоторых представителей замещенных производных бензолсульфоновой кислоты: *орто*-метилбензолсульфонилхлорида, *пара*-нитробензолсульфонилхлорида, *орто*-нитробензолсульфонилфторида, бензолсульфонамида, *орто*-метилбензолсульфон-амида и *пара*-метилбензолсульфонамида при температуре электронографического эксперимента.

2. Электронографическое исследование конформационного состава и геометрического строения молекул *орто*-метилбензолсульфонилхлорида, *пара*-нитробензолсульфонилхлорида, *орто*-нитробензолсульфонилфторида, бензолсульфонамида, *орто*-метилбензолсульфонамида и *пара*-метилбензолсульфонамида.

3. Неэмпирические расчеты геометрического, электронного строения и конформационных свойств молекул замещенных производных бензолсульфоновой кислоты $Y-C_6H_4-SO_2X$, относящихся к классу экспериментально изученных соединений и содержащих заместители Y (CH_3 , NO_2) в *орто*-, *мета*- и *пара*- положениях к сульфонильной группе SO_2X , где $X = Cl, F, NH_2$.

4. Установление корреляций между взаимным положением заместителей и конформационными свойствами молекул, установление характера влияния заместителей на геометрические параметры и на электронные характеристики молекул.

5. Изучение влияния орбитального и стерического взаимодействий на стабилизацию определенных конформаций молекул.

6. Исследование особенностей внутреннего вращения групп SO_2Cl , SO_2F , SO_2NH_2 , NH_2 , CH_3 , NO_2 , обладающих разной структурной жесткостью.

Объекты исследования.

Для экспериментального исследования: орто-метилбензолсульфонилхлорид (2-МБСХ), пара-нитробензолсульфонилхлорид (4-НБСХ), орто-нитробензолсульфонилфторид (2-НБСФ), бензолсульфонамид (БСА), орто-метилбензолсульфонамид (2-МБСА) и пара-метилбензолсульфонамид (4-МБСА).

Для квантово-химического исследования: монозамещенные бензола (толуол, нитробензол, бензолсульфонамид (БСА), бензолсульфонилхлорид (БСХ), бензолсульфонилфторид (БСФ)), представители замещенных бензолсульфонамидов, содержащие вторую функциональную группу CH_3 (орто-метилбензолсульфонамид (2-МБСА), мета-метилбензолсульфонамид (3-МБСА), пара-метилбензолсульфонамид (4-МБСА)), NO_2 (орто-нитробензолсульфонамид (2-НБСА), мета-нитробензолсульфонамид (3-НБСА), пара-нитробензолсульфонамид (4-НБСА)), а также замещенные бензолсульфонилхлоридов, содержащие вторую функциональную группу CH_3 (орто-метилбензолсульфонилхлорид (2МБСХ), мета-метилбензолсульфонилхлорид (3-МБСХ), пара-метилбензолсульфонилхлорид (4-МБСХ)), NO_2 (орто-нитробензолсульфонилхлорид (2-НБСХ), мета-нитробензолсульфонилхлорид (3-НБСХ), пара-нитробензолсульфонилхлорид (4-НБСХ)), а также молекула орто-нитробензолсульфонилфторида (2-НБСФ).

Методы исследования. Электронография, масс-спектрометрия, квантово-химические расчеты.

Научная новизна. Впервые методом газовой электронографии определена структура свободных молекул БСА, 4-МБСА, 2-МБСА. Проведено повторное электронографическое исследование молекул 4-НБСХ, 2-НБСФ, 2-МБСХ, позволившее уточнить структурные параметры молекулы 4-НБСХ и получить принципиально новые данные о структуре и конформационных свойствах молекул 2-НБСФ и 2-МБСХ.

Показано влияние заместителей на геометрические параметры бензольного кольца. Установлены закономерности изменения структурных параметров группы SO_2X в зависимости от природы X и второго заместителя.

Выполнены расчеты потенциальных функций внутреннего вращения и определены барьеры внутреннего вращения функциональных групп, входящих в состав исследованных молекул. Впервые рассчитаны поверхности потенциальной энергии молекул 2-НБСФ, 2-МБСА, 2-НБСА, 3-МБСА, 3-НБСА по углам внутреннего вращения двух заместителей.

Проанализировано влияние природы и положения заместителей на донорно-акцепторные свойства изученных молекул на основании анализа энергий ВЗМО и НСМО.

Квантово-химическими методами изучен вопрос об участии d-орбиталей атома S в образовании химической связи в соединениях шестивалентной серы. Показано, что d-орбитали атома серы играют важную роль при описании природы связи $\text{S}=\text{O}$.

Практическая значимость

Структурные параметры молекул замещенных производных бензолсульфоновой кислоты необходимы для развития стереохимии органических соединений шестивалентной серы. Подобная информация представляет интерес для исследователей, работающих в области физической и органической химии.

Электронографические данные для свободных молекул являются важной информацией при тестировании квантово-химических методов расчета структуры разных соединений, а так же в процессе обучения при обсуждении вопросов структурной жесткости молекул, взаимосвязи электронного и геометрического строения и др.

Полученные сведения о структуре и конформационных свойствах молекул замещенных производных бензолсульфоновой кислоты могут быть полезны для совершенствования технологии синтеза функциональных производных бензолсульфокислот. Данные соединения используются в качестве исходных реагентов для синтеза многих фармацевтических препаратов, средств защиты растений, высокотемпературных полимеров (полисульфонов), пищевых добавок, красителей, моющих средств, антиоксидантов, экстрагентов и пр.

Найденные в работе структурные параметры молекул включены в международное справочное издание Ландольт-Бернштейн "Структурные данные для свободных многоатомных молекул", в международное справочное издание "MOGADOC" (г. Ульм, ФРГ).

Апробация работы. Результаты работы представлены на межвузовских конференциях "Молодая наука в классическом университете", ИвГУ, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009 г.г.; на региональной школе-семинаре «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2005, 2007, 2009 г.г.; на региональной научной конференции «Фундаментальные науки специалисту нового века» ИГХТУ, 2006; на международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006», «Ломоносов-2007», «Ломоносов-2008», «Ломоносов-2009», МГУ, Москва; на Всероссийской конференции "Молекулярное моделирование", Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, 2007, 2009 г.г.; на XXII Международном симпозиуме по молекулярной структуре, Austin, Texas, U.S.A., 2008 г; на VIII Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи, Москва, ВВЦ, 2008 г; на XVII Международной конференции по химической термодинамике в России RCST, Казань, 2009.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 28 печатных работ (три работы в журналах из перечня ВАК), из них 12 статей и 16 тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, посвященных анализу имеющихся в литературе данных по структуре сходных соединений в кристаллической и газовой фазе, описанию эксперимента и структурного анализа, основных положений методов квантовой химии, электронографического исследования замещенных производных бензолсульфоновой кислоты, конформационных свойств и электронных эффектов, характеризующих особенности конформационного строения, а также включает раздел «Общие выводы» и список цитируемой литературы (наименования). Материал работы изложен на 165 страницах машинописного текста и содержит 64 таблицы, 95 рисунков, 87 ссылок на литературу.

Личный вклад автора заключался в проведении фотометрического эксперимента, обработке данных электронографического и масс-спектрометрического экспериментов, в выполнении структурного анализа, проведении квантово-химических расчетов и участия в обсуждении результатов исследований.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю доц. Петрову В.М. за интересную постановку задачи и помощь на всех этапах работы; проф. Гиричевой Н.И. и проф. Гиричеву Г.В. за помощь в проведении квантово-химических расчетов и полезные обсуждения структурных и конформационных свойств изученных соединений; доц. Петровой В.Н. за помощь в проведении обработки экспериментального материала; проф. Иванову С.Н. за синтез препаратов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулирована ее цель, отмечена научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Обзор литературы

Данная глава включает анализ экспериментальной и теоретической информации по структуре молекул, сходных по строению с изученными нами соединениями в кристаллической и газовой фазе. В литературе полностью отсутствуют сведения о структуре бензолсульфонамидов в газовой фазе. Имеются данные о структуре ряда незамещенных и метил-

и нитро- замещенных бензолсульфонилгалогенидов. Однако эти сведения носят неполный характер и нуждаются в уточнении и дополнении. В литературе отсутствуют данные о конформационных свойствах для большинства исследуемых соединений. Литературные данные по изучению структуры молекул в кристаллическом состоянии свидетельствуют о том, что межмолекулярные взаимодействия искажают геометрию настолько, что не позволяют делать корректные предположения о возможных конформерах и конформационном составе исследуемых соединений в газовой фазе.

Глава 2. Экспериментальная часть

Дано описание комплекса аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1. Рассмотрены особенности синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента применительно к изученным объектам, система автоматического фотометрирования полученных электронограмм и первичная обработка данных. Приведены условия проведения электронографического и масс-спектрометрического эксперимента. Проведена расшифровка масс-спектров, показана термическая устойчивость исследуемых соединений.

Глава 3. Квантово-химические расчеты

Дано краткое описание положений, лежащих в основе наиболее важных квантово-химических методов. Рассмотрены метод Хартри-Фока, метод теории возмущений (MP2) и метод функционала электронной плотности (DFT), приведена информация о гибридных функционалах, методе анализа электронной плотности в терминах натуральных связевых орбиталей.

Описано использование квантово-химических расчетов для проведения конформационного анализа и изучения электронных эффектов в молекулах замещенных производных бензолсульфоновой кислоты. Изложена методика расчета потенциальных функций внутреннего вращения и поверхностей потенциальной энергии при наличии одного или двух заместителей в бензольном кольце.

Все квантово-химические расчеты проводились с использованием двух методов: MP2/6-31G** и B3LYP/6-311+G**.

Глава 4. Результаты совместных электронографических и квантово-химических исследований

4.1. Структурный анализ. Рассмотрены основные теоретические положения и уравнения, использованные для интерпретации данных электронографического (ЭГ) эксперимента.

Структурный анализ проводился в предположении, что:

- 1) бензольное кольцо плоское;
- 2) связи $C_{Ph}-C_{met}$, $C_{Ph}-S$ и $C_{Ph}-N$ лежат в плоскости бензольного кольца;
- 3) возможен поворот метильной группы относительно связи $C_{Ph}-C_{met}$, поворот нитрогруппы относительно связи $C_{Ph}-N$, поворот сульфогруппы относительно связи $C_{Ph}-S$, а также поворот группы NH_2 относительно связи $S-N$;
- 4) принято, что все связи $C-H$ в бензольном кольце эквивалентны и направлены по биссектрисе соответствующих углов $C-C-C$.

Величины $\Delta r(C-C)$, характеризующие неравноценность длин связей $C-C$ в бензольном кольце, были заимствованы из квантово-химических расчетов методом B3LYP/6-311+G** и MP2/6-31G** и в ходе МНК анализа не варьировались. Аналогичная процедура была использована при уточнении валентных углов в бензольном кольце. Все геометрические построения проводились в рамках r_{H1} -структуры. Необходимые для этого значения колебательных поправок вычислялись с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами по программе SHRINK. При этом использовалось силовое поле, полученное в квантово-химических расчетах. Амплитуды колебаний термов с близкими межъядерными расстояниями уточнялись в группах. Разбиение амплитуд колебаний по группам проведено в соответствии с принадлежностью термов к пикам на функции $f(r)$. Для проведения МНК анализа использовалась модифицированная программа KCED-35.

4.2. Интеграция метода газовой электронографии и теоретических методов.

Рассмотрены аспекты проведения совместного структурного анализа ЭГ данных и результатов теоретических расчетов.

Выбранные для исследования молекулы замещенных производных бензолсульфоновой кислоты относятся к числу конформационно нежестких молекул. Проведение ЭГ исследований для таких соединений без предварительного квантово-химического исследования количества и структурных параметров возможных конформеров затруднительно. Квантово-химические расчеты позволяют: - определить число возможных конформеров; - оценить конформационный состав пара при условиях ЭГ эксперимента; - выбрать геометрические модели уточняемых при проведении МНК-анализа возможных конформеров.

Комбинирование метода электронографии и теоретических методов вычисления в рамках одного структурного исследования позволяет расширить возможности определения структуры многоатомных молекул, избежать ошибочной интерпретации экспериментальных данных и повысить точность и надежность получаемых результатов.

4.3. Структура молекул замещенных производных бензолсульфоновой кислоты.

4.3.1. Пара-нитробензолсульфонилхлорид $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$. Установлено, что электронографическим данным соответствует модель пара, содержащего единственный конформер молекулы 4-НБСХ (рис.1), в котором связь S-Cl расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца. Нитрогруппа копланарна плоскости бензольного кольца. Структурные параметры приведены в табл.1.

4.3.2. Орто-метилбензолсульфонилхлорид $2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$. Экспериментально установлено, что насыщенный пар, содержит только один конформер молекулы 2-МБСХ (рис.2), структурные параметры которого приведены в табл.1.

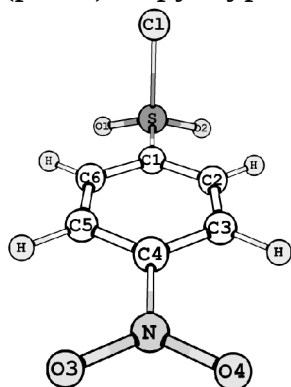


Рис.1. Модель молекулы 4-НБСХ с нумерацией атомов.

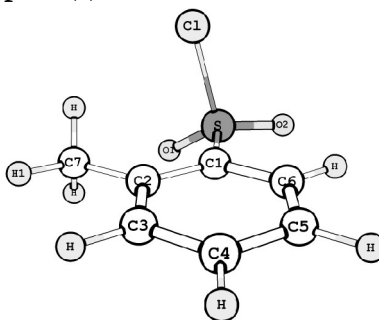


Рис.2. Модель молекулы 2-МБСХ с указанием нумерации атомов.

Таблица 1. Структурные параметры молекул 4-НБСХ и 2-МБСХ, полученные в ЭГ эксперименте ($T=120^\circ\text{C}$) и в квантово-химических расчетах (расстояния в Å, углы в градусах).

Параметры (4-НБСХ)	ЭГ ^е r_{h1} -структура	B3LYP/ 6-311+G** r_e -структура	Параметры (2-МБСХ)	ЭГ ^е r_{h1} -структура	B3LYP/ 6-311+G** r_e -структура
N=O	1.224(3) ^a p_2 ^б	1.222	C1-C2	1.411(4) ^a p_2 ^б	1.407
C1-C2	1.396(3) p_3	1.392	C2-C7	1.507(13) p_3	1.508
C3-C4	1.395(3) (p_3)	1.391	(C-C) ср. фен.	1.402(4)	1.396
(C-C)ср.	1.395(3)	1.391	(S=O)ср.	1.418(4) p_4	1.452
S=O	1.423(3) p_4	1.450	C1-S	1.763(6) p_5	1.798
C1-S	1.773(4) p_5	1.798	S-Cl	2.048(5) p_6	2.151
S-Cl	2.048(4) p_6	2.133	$\angle\text{C2-C1-C6}$	123.1(2) ^a p_7	123.1
C4-N	1.477(3) p_7	1.488	$\angle\text{C1-C2-C3}$	116.0(2) (p_7)	115.8
$\angle\text{C2-C1-C6}$	122.8 (2) ^a p_8	122.8	$\angle\text{C2-C1-S}$	121.5(2)	121.6
$\angle\text{C3-C4-C5}$	122.3 (9) (p_8)	122.8	$\angle\text{C1-C2-C7}$	124.3(2)	124.6
$\angle\text{Cl-S-C1}$	100.2 (13) p_9	100.2	$\angle\text{O-S-O}$	120.8(10)	121.4
$\angle\text{C1-S-O}$	109.0 (4) p_{10}	109.2	$\angle\text{C1-S-Cl}$	100.8(9) p_8	101.2
$\angle\text{O-S-O}$	122.9 (11)	122.7	$\angle\text{C1-S-O1}$	110.6(8) p_9	111.0

$\angle \text{C4-C3-N-O}$	179 (10) p_{13}	179.9
$\angle \text{C2-C1-S-Cl}$	89(4) p_{14}	90.0
$R_f, \%$	2.88 %	

$\angle \text{C2-C1-S-Cl}$	75.6(20) p_{12}	76.2
$\angle \text{C1-C2-C7-H1}$	170.9	173.7
$R_f, \%$	4.24 %	

^a - погрешности в межъядерных расстояниях рассчитаны по формуле $[(2.5\sigma_{LS})^2 + (0.002 \cdot r)^2]^{0.5}$, погрешности в углах приняты равными $3\sigma_{\text{мнк}}$;

^b - p_i – независимо варьируемый параметр; (p_i) – параметр, уточнявшийся в i -ой группе.

4.3.3. Орто-нитробензолсульфонилфторид 2- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{F}$. Расчеты показали, что 2-НБСФ имеет три устойчивых конформера (рис.3), относящихся к типу симметрии C_1 , в которых связи S-F и N=O не лежат в плоскости бензольного кольца.

Конформер I преобладает в насыщенных парах при условиях проведения эксперимента (62.2 моль. % (ВЗЛР) или 63.0 моль.% (МР2). Содержание II и III конформеров должно составлять 28.4 моль.% (ВЗЛР) или 27.1 моль.% (МР2) и 9.4 моль.% (ВЗЛР) или 9.9 моль.% (МР2), соответственно. Теоретическая функция $sM(s)$ рассчитывалась исходя из предположения, что пар состоит из смеси всех трех конформеров. Рассчитанные и экспериментальные структурные параметры трех конформеров, а также их относительная концентрация, даны в табл.2.

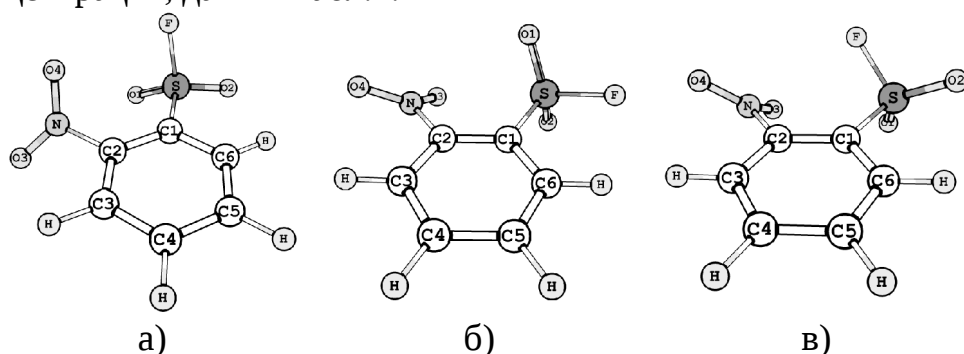


Рис.3. Модель молекулы 2-НБСФ с нумерацией атомов: а - конформер I; б - конформер II; в - конформер III.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные структурные параметры конформеров молекулы 2-НБСФ и их относительная концентрация в паре при $T=109^\circ\text{C}$ (межъядерные расстояния в Å, углы в град.)

Параметры	Конформер I		Конформер II		Конформер III	
	ЭГ $r_{\text{h1-структура}}$	ВЗЛР* $r_{\text{e-структура}}$	ЭГ $r_{\text{h1-структура}}$	ВЗЛР* $r_{\text{e-структура}}$	ЭГ $r_{\text{h1-структура}}$	ВЗЛР* $r_{\text{e-структура}}$
C1-C2	1.410(3) ^a p_2	1.399	1.412(3) ^a	1.401	1.412(3) ^a (p_2)	1.401
C-S	1.757(5) p_3	1.801	1.773(5) (p_3)	1.817	1.767(5) (p_3)	1.811
S-F	1.527(5) p_4	1.625	1.554(5) (p_4)	1.651	1.533(5) (p_4)	1.631
(S=O)ср.	1.412(4) p_5	1.442	1.409(4) (p_5)	1.439	1.412(4) (p_5)	1.441
C-N	1.483(8) p_6	1.484	1.481(8) (p_6)	1.481	1.484(8) (p_6)	1.484
(N=O)ср.	1.211 (3) p_7	1.220	1.212(3) (p_7)	1.221	1.212(8) (p_7)	1.220
$\angle \text{C2-C1-C6}$	119.5(1) ^a p_8	119.4	118.9(1) ^a	118.8	119.1(1) ^a	119.1
$\angle \text{C1-C2-C3}$	120.7(1)	120.6	121.1(1) (p_8)	121.0	120.6(1) (p_8)	120.5
$\angle \text{C1-S-F}$	98.9(14) p_9	100.3	94.6(14) (p_9)	96.1	97.0(14) (p_9)	98.5
$\angle \text{C1-S-O1}$	110.4(5) p_{10}	110.7	110.6(5)	110.8	113.0(5) (p_{10})	113.3
$\angle \text{O1-S-O2}$	121.9(17)	122.5	124.1(17)	124.5	121.0(17)	121.6
$\angle \text{C2-C1-S}$	124.4(1)	124.4	122.7(1) (p_8)	122.6	127.0(1) (p_8)	126.9
$\angle \text{O3-N-O4}$	126.3(7)	126.3	125.8(7)	125.8	125.8(7)	126.0
$\angle \text{C1-C2-N}$	123.1(1) p_{13}	123.0	122.2(1)	122.2	123.5(1) (p_{13})	123.4
$\angle \text{C2-C1-S-F}$	83.8(76) p_{14}	81.8	147.2(86)	159.8	45.1	45.1
$\angle \text{C1-C2-N-O3}$	125.1(41)	134.2	24.6(168)	27.0	36.3	36.3
молярная доля	0.74(6)**	0.63	0.26(10)**	0.28	0.0(6)**	0.09
$R_f, \%$	2.62					

* - базис 6-311+G**; ** - погрешности в молярных долях рассчитаны по критерию Гамильтона при уровне значимости 0.05.

4.3.4. Бензолсульфонамид $C_6H_5-SO_2NH_2$. Конформационные свойства БСА были изучены квантово-химически. Расчеты показали, что в газовой фазе молекула бензолсульфонамида существует в виде двух устойчивых конформеров – заслоненного и шахматного, которые отличаются лишь положением двух атомов водорода группы NH_2 . Модель конформеров приведена на рис.4. Оба конформера обладают C_s симметрией. Заслоненный конформер выгоднее по энергии, чем шахматный: $\Delta E = 0.69$ ккал/моль (B3LYP) и 1.11 ккал/моль (MP2). Полученные величины энергии Гиббса ($\Delta G_{1-2} = 0.98$ ккал/моль (B3LYP)) были использованы для расчета возможного содержания конформеров в газовой фазе при температуре эксперимента (табл.3).

МНК-анализ проводился в предположении, что в насыщенных парах могут содержаться одновременно заслоненный и шахматный конформеры. Минимум R_f -фактора достигается для 100% содержания заслоненного конформера. Однако, согласно критерию Гамильтона, даже при уровне значимости 0.05 неопределенность в относительной концентрации конформеров велика и составляет 70%. Невысокая чувствительность интенсивности рассеяния к конформационному составу пара данного соединения является следствием малой рассеивающей способности атомов водорода группы NH_2 . Таким образом, можно считать, что результаты ЭГ эксперимента не противоречат квантово-химическим расчетам.

Расчетные и экспериментальные величины геометрических параметров приведены в табл. 3.

Таблица 3. Структурные параметры бензолсульфонамида $C_6H_5SO_2NH_2$, полученные из ЭГ эксперимента ($T=150^\circ C$) и DFT расчетов (межъядерные расстояния в Å, углы в град.)

Параметры	Заслоненный конф.		Шахм. конф.
	ЭГ r_{h1} структура	B3LYP * r_e structure	B3LYP * r_e structure
(C-C)ср.	1.403(4) ^a p_2^0	1.390	1.390
C1-S	1.775(6) p_3	1.787	1.793
S-N	1.692(5) p_4	1.673	1.663
S=O	1.428(4) p_5	1.445	1.441
$\angle C2-C1-C6$	121.3(2) ^a p_6	121.3	121.1
$\angle C1-S-N$	104.4(7) p_7	103.9	107.1
$\angle C1-S-O$	107.8(4) p_8	107.7	107.6
$\angle H1-N-S$	111.0	111.0	113.7
$\angle C2-C1-S-N$	90.0	90.0	89.5
моль. доля, %	100(70)**	76	24
R(f), %	2.46		

* - базис 6-311+G**, ** - погрешности в мольных долях рассчитаны по критерию Гамильтона при уровне значимости 0.05.

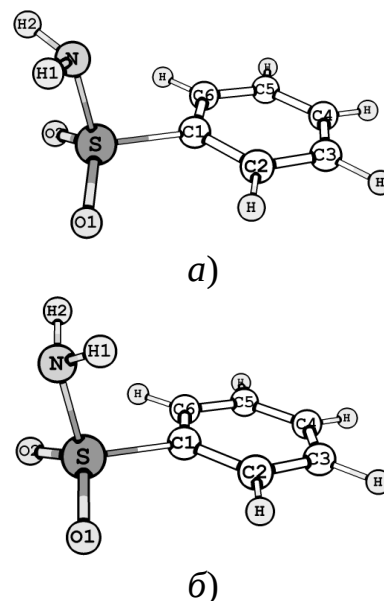


Рис.4. Структура молекул заслоненного (а) и шахматного (б) конформеров молекулы БСА.

4.3.5. Пара-метилбензолсульфонамид $4-CH_3-C_6H_4-SO_2NH_2$ и орто-метилбензолсульфонамид $2-CH_3-C_6H_4-SO_2NH_2$. Для молекулы 4-МБСА найдено два стабильных конформера: заслоненный и шахматный (рис.5). Оба конформера относятся к точечной группе симметрии C_s и характеризуются перпендикулярным расположением связей S-N и $C_{met}-H$ по отношению к плоскости бензольного кольца. Заслоненный конформер имеет более низкую энергию ($\Delta E = 0.63$ ккал/моль (B3LYP)) и должен преобладать в насыщенных парах над 4-МБСА.

МНК-анализ для молекулы 4-МБСА проводился в предположении, что пар состоит из смеси заслоненного и шахматного конформеров. Экспериментальные и расчетные геометрические параметры для обоих конформеров представлены в табл. 4.

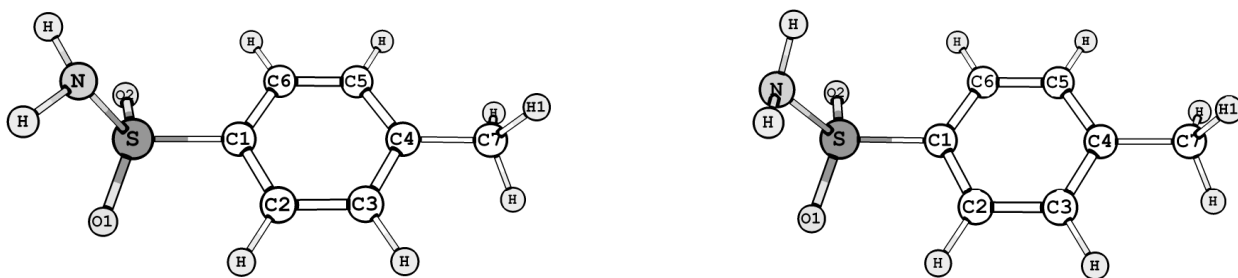


Рис.5. Модели конформеров молекулы 4-МБСА с нумерацией атомов.

Таблица 4. Структурные параметры молекулы 4-МБСА (заслоненный и шахматный конформер), полученные из ЭГ эксперимента ($T=151^{\circ}\text{C}$) и DFT расчетов (межъядерные расстояния в Å, углы в градусах.)

Параметры	Заслоненный конформер		Шахматный конформер	
	ЭГ ^a r_{h1} структура	B3LYP* r_e структура	ЭГ ^a r_{h1} структура	B3LYP* r_e структура
C1-C2	1.398(4) p_2	1.392	1.397(4) (p_2)	1.393
C3-C4	1.406(4) (p_2)	1.400	1.406(4) (p_2)	1.400
C1-S	1.770(7) p_3	1.794	1.778(7) (p_3)	1.802
S-N	1.682(5) p_4	1.696	1.669(5) (p_4)	1.684
S=O	1.432(4) p_5	1.462	1.428(4) (p_5)	1.457
C4-C7	1.505(9) p_6	1.508	1.505(9) (p_6)	1.508
$\angle\text{C2-C1-C6}$	121.2(2) p_7	121.1	121.4 (2) (p_7)	120.9
$\angle\text{C3-C4-C5}$	119.0(9) (p_7)	118.4	120.0 (9) (p_7)	118.4
$\angle\text{C1-S-N}$	103.3(17) p_8	103.7	106.9(17) (p_8)	107.4
$\angle\text{C1-S-O}$	107.9(6) p_9	107.7	107.6(6) (p_9)	107.5
$\phi(\text{C3-C4-C7-H1})$	90.0	90.0	90.0	90.0
$\phi(\text{C2-C1-S-N})$	90.0	90.0	90.0	90.0
молярная доля, %	78(19)**	88	22(19)**	12
R_f , %	3.33			

* - базис 6-311+G**; ** - погрешности в молярных долях рассчитаны по критерию Гамильтона при уровне значимости 0.05.

Для молекулы 2-МБСА расчеты показывают наличие четырех стабильных конформеров: заслоненного неплоского (I), заслоненного плоского (II), шахматного неплоского (III) и шахматного плоского (IV) с более низкими энергиями заслоненных конформеров. Модели конформеров I и II молекулы 2-МБСА представлены на рис.6.

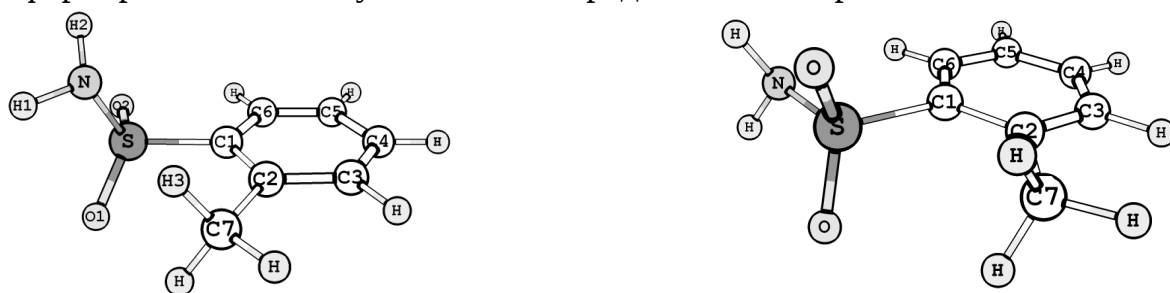


Рис.6. Модели конформеров I и II молекулы 2-МБСА с нумерацией атомов.

МНК-анализ ЭГ данных для молекулы 2-МБСА проводился в предположении, что пар при температуре эксперимента состоял только из двух, имеющих более низкую энергию, конформеров: неплоского и плоского заслоненных конформеров. Согласно рассчитанным значениям ΔG° , содержание шахматных конформеров не должно превышать 7 %. Поэтому, учитывая невысокую чувствительность интенсивности рассеяния к соотношению между количествами заслоненного и шахматного конформеров, связанного с отмеченной выше невысокой рассеивающей способностью атомов водорода группы NH_2 , присутствием в парах шахматного конформера пренебрегли.

Полученные величины структурных параметров и конформационный состав сравниваются с результатами квантово-химических расчетов в таблице 5.

Таблица 5. Структурные параметры молекулы 2-МБСА (межъядерные расстояния в Å, углы в градусах). Температура ЭГ эксперимента T=157°C.

Параметры	неплоский заслоненный		плоский заслоненный	
	ЭГ r_{h1} структура	V3LYP* r_e структура	ЭГ r_{h1} структура	V3LYP* r_e структура
C1-C2	1.417(3) ^a p_2^0	1.408	1.418(3) ^a (p_2) ⁰	1.409
(C-C)ср.	1.406(3)	1.396	1.406(3)	1.396
C2-C7	1.505(7) p_3	1.507	1.506(7) (p_3)	1.509
C1-S	1.779(4) p_4	1.804	1.782(4) (p_4)	1.807
S-N	1.687(4) p_5	1.699	1.679(4) (p_5)	1.690
(S=O)ср.	1.429(3) p_6	1.462	1.430(3) (p_6)	1.463
∠C2-C1-C6	122.2(2) ^a p_7	122.2	122.1 (2) ^a (p_7)	122.1
∠C1-C2-C3	116.5(2) (p_7)	116.5	116.6(2) (p_7)	116.6
∠C1-C2-C7	123.7(3) (p_7)	123.8	123.5(3) (p_7)	123.4
∠C2-C1-S	121.8(2) (p_7)	121.8	118.0(2) (p_7)	118.0
∠C1-S-N	102.1(17) p_8	102.8	103.1(17) (p_8)	103.8
∠C1-S-O1	110.4(8) (p_9)	109.6	107.4(8) (p_9)	108.3
∠C1-S-O2	107.8(8) p_9	107.3	107.4(8) (p_9)	108.3
∠H-N-H	110.8(25) (p_{11})	110.8	111.7(25) (p_{11})	112.0
φ(C1-C2-C7-H1)	180.0	180.0	180.0	180.0
φ(C2-C1-S-N)	64.3	64.3	180.0	180.0
молярная доля %	68(11) ^{**}	69	32(11) ^{**}	31
R _f , %	3.43			

* - базис 6-311+G**; ** - погрешности в молярных долях рассчитаны по критерию Гамильтона при уровне значимости 0.05.

Ниже приведены экспериментальные и теоретические функции $sM(s)$ для исследованных соединений (рис.7).

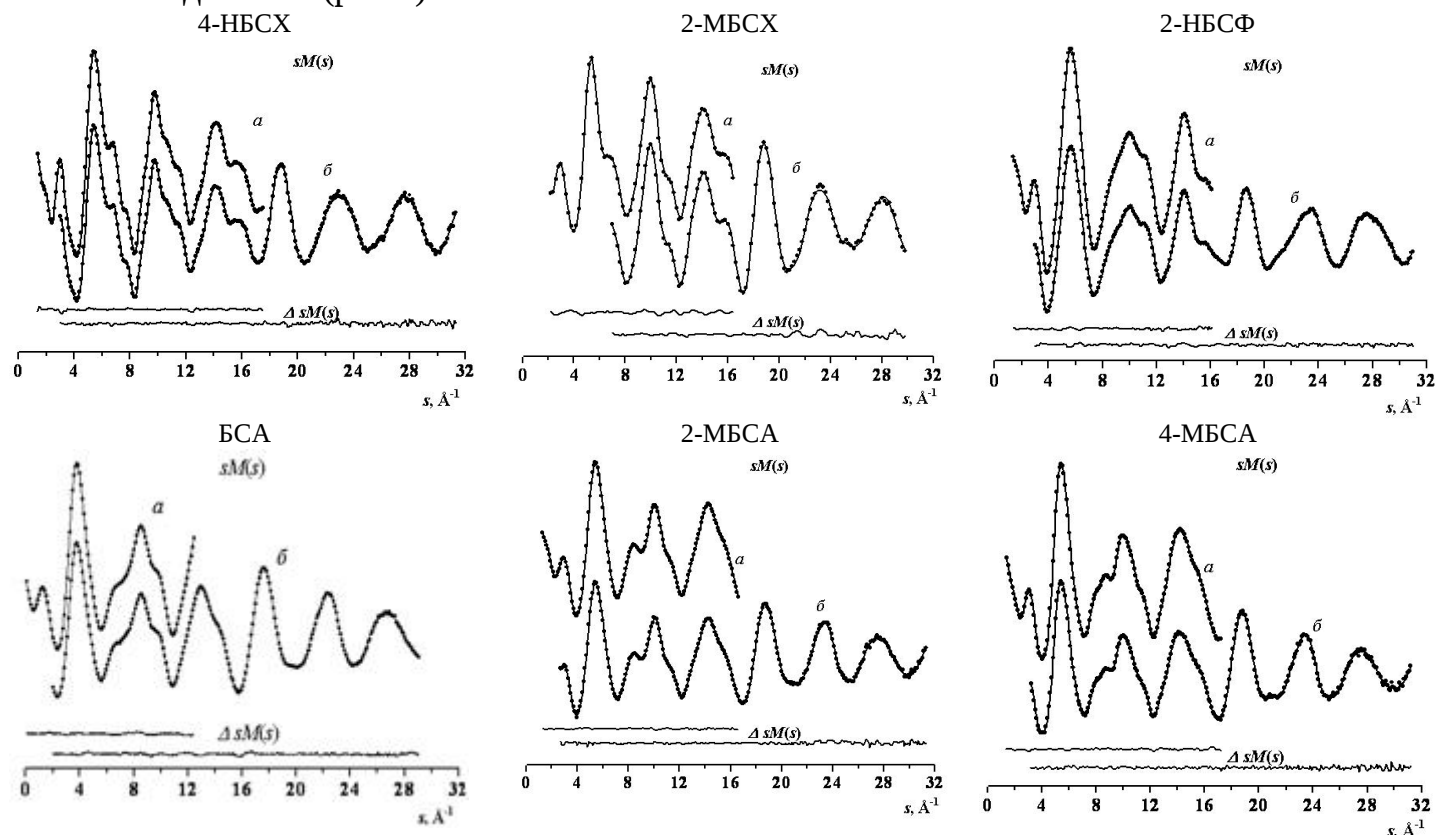


Рис.7. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) кривые приведенных молекулярных составляющих интенсивностей рассеяния $sM(s)$ и кривые разности для молекул бензолсульфонилгалогенидов и бензолсульфонамидов.

Глава 5. Обсуждение результатов

5.1. Конформационный анализ.

5.1.1. *Потенциальные функции внутреннего вращения для монозамещенных бензола.* Выполнены расчеты (B3LYP/6-311+G**) потенциальных функций внутреннего вращения (ПФВВ) некоторых монозамещенных бензола, содержащих функциональные группы, присутствующие в экспериментально исследованных соединениях. Получены следующие величины барьеров внутреннего вращения функциональных групп (в ккал/моль): толуол ($V_0(\text{CH}_3)=0.02$), нитробензол ($V_0(\text{NO}_2)=5.8$), БСХ ($V_0(\text{SO}_2\text{Cl})=4.9$), БСФ ($V_0(\text{SO}_2\text{F})=3.3$). С помощью NBO-анализа проанализированы причины устойчивости определенных конформаций на основании соотношений энергий орбитального и стерического взаимодействия между заместителем и бензольным фрагментом.

Особым случаем монозамещенного бензола является молекула БСА, имеющая две нежесткие координаты: торсионный угол, характеризующий внутреннее вращение группы SO_2NH_2 относительно связи C-S, и координату перехода группы NH_2 из заслоненной в шахматную конформацию.

Внутримолекулярные превращения во фрагменте -S-NH₂ молекулы бензолсульфонамида. Расчеты потенциальной функции внутреннего вращения группы SO_2NH_2 проводились для двух ориентаций группы NH_2 (заслоненной и шахматной). Получено, что величина барьера внутреннего вращения группы SO_2NH_2 относительно связи C-S для шахматного конформера значительно превышает соответствующую величину для заслоненного конформера (1.68 и 3.21 ккал/моль, соответственно).

Переход из заслоненного конформера в шахматный, в принципе, может осуществляться двумя путями – за счет внутреннего вращения NH_2 группы вокруг связи S-N, а так же за счет пирамидальной инверсии фрагмента S-NH₂. Нами выполнены расчеты потенциальной функции для отмеченных видов внутримолекулярных превращений. Установлено, что наиболее вероятным процессом внутримолекулярного перехода из заслоненного конформера в шахматный является не процесс внутреннего вращения ($V_0(\text{NH}_2)=4.40$ ккал/моль), а процесс пирамидальной инверсии ($V_0(\text{NH}_2)=1.76$ ккал/моль).

5.1.2. *Потенциальные функции внутреннего вращения и поверхности потенциальной энергии при наличии двух заместителей в бензольном кольце.*

Рассмотрены варианты определения барьеров внутреннего вращения функциональных групп при наличии двух заместителей в бензольном кольце. Показано, что при нахождении заместителей в *мета*- и *пара*- положениях достаточно выполнять отдельные расчеты потенциальных функций внутреннего вращения для каждого заместителя с учетом оптимизации всех остальных геометрических параметров и положения второго заместителя.

Наиболее корректным способом определения всех возможных конформеров в молекулах *орто*-замещенных бензолсульфоновой кислоты является расчет поверхности потенциальной энергии (ППЭ). При этом с определенным шагом проводится сканирование по углам внутреннего вращения двух групп при уточнении всех остальных параметров молекулы. Причем данный способ определения барьеров внутреннего вращения особенно актуален, когда в качестве второго заместителя выступает нитрогруппа.

Расчеты ПФВВ выполнены для молекул 4-НБСХ, 2-МБСХ, 4-МБСА, 2-МБСА. Расчет ППЭ проведен для молекулы 2-НБСФ.

Молекула 4-НБСХ. Величины барьеров внутреннего вращения групп SO_2Cl и NO_2 близки и свидетельствуют о жесткой конструкции молекулы и отсутствии большой амплитуды торсионных колебаний этих групп. Величины барьеров существенно превышают величину тепловой энергии RT и это позволяет сделать вывод об отсутствии свободного вращения данных групп при температуре ЭГ эксперимента. Величины барьеров внутреннего вращения

сульфонилхлоридной $V_1=4.7/5.3$ ккал/моль и нитро-группы $V_1=4.9/6.0$ ккал/моль (B3LYP/6-311+G** и MP2/6-31G**, соответственно) оказались ниже, чем в монозамещенных бензола.

Молекула 2-МБСХ. Анализ величин барьеров внутреннего вращения (B3LYP/6-311+G**) свидетельствует о сильных стерических препятствиях этому виду движения в молекуле, где группа CH_3 занимает *орто*-положение по отношению к сульфонилхлоридной 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 ЭГ эксперимента.

ПФВВ SO_2Cl группы молекулы 2-МБСХ имеет несимметричный характер, что связано с взаимным влиянием метильной и сульфонилхлоридной групп. Максимумы энергии соответствуют расположению связи S-Cl в 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 на потенциальной кривой наблюдается пик сложной формы ($V_{02}=4.1$ ккал/моль) с неглубоким минимумом на вершине.

Молекулы 4-МБСА и 2-МБСА. В молекуле 4-МБСА метильная группа практически свободно вращается вокруг связи $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{met}}$. Барьер внутреннего вращения (B3LYP/6-311+G**) составляет 0.03 ккал/моль. В случае 2-МБСА, вследствие стерических препятствий, связанных с присутствием SO_2NH_2 группы в *орто*-положении метильная группа имеет существенно более высокий барьер внутреннего вращения (1.4 ккал/моль), превышающий величину тепловой энергии RT .

В молекуле 4-МБСА минимум энергии соответствует перпендикулярному расположению связи S-N относительно плоскости бензольного кольца. Максимум энергии относится к конформации с расположением связи S-N в плоскости бензольного кольца. Величина барьера внутреннего вращения группы SO_2NH_2 равняется 1.75 ккал/моль и близка к величине барьера внутреннего вращения в БСА.

В молекуле 2-МБСА расчет ПФВВ проводился двумя методами (B3LYP/6-311+G** и MP2/6-31G**), которые дают практически одинаковые результаты. Барьеры внутреннего вращения группы SO_2NH_2 , характеризующие переход от плоского к неплоскому заслоненным конформерам составляют 2.9 ккал/моль (B3LYP) и 3.0 ккал/моль (MP2).

Для молекулы 2-НБСФ выполнен расчет поверхности потенциальной энергии (рис.8).

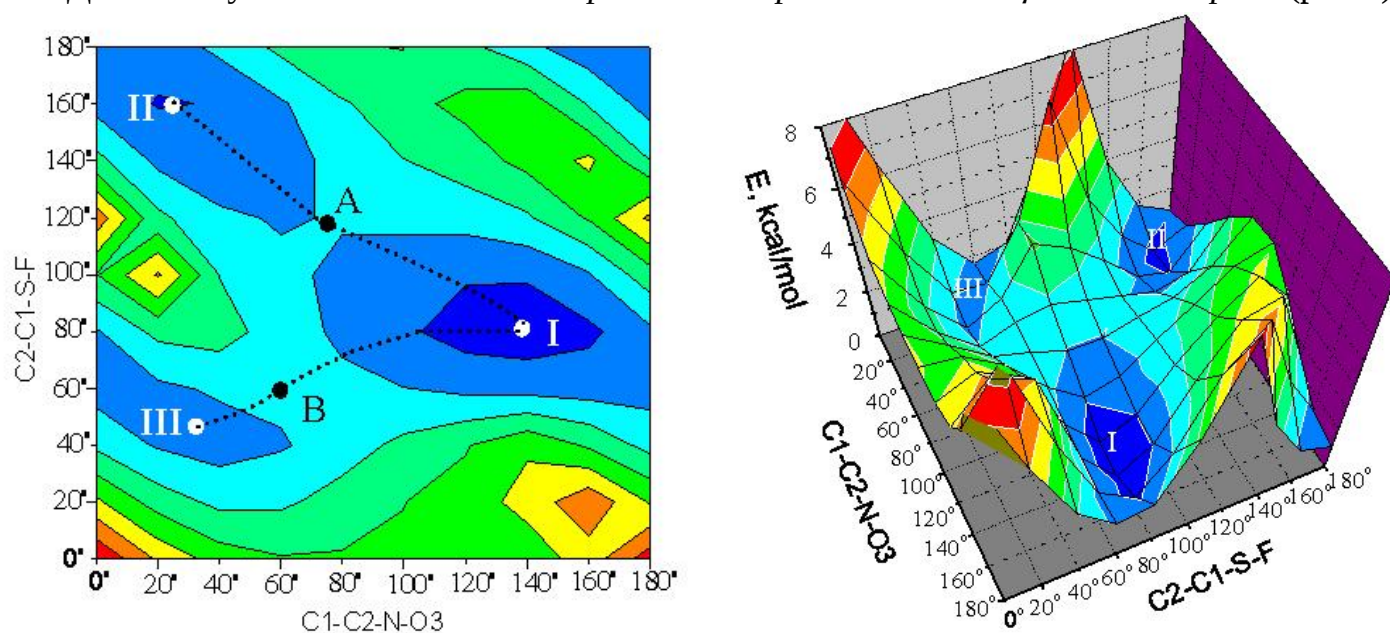


Рис.8. ППЭ (3D) молекулы 2-НБСФ (справа) и ее вид сверху (слева) с указанием конформеров I, II и III, полученные сканированием вдоль торсионных углов C2-C1-S-F и C1-C2-N-O3 .

ППЭ имеет три минимума энергии, соответствующие трем конформерам молекулы (рис.3). На рис.8 показан путь с минимальной энергией перехода: конформер II → седловая точка A → конформер I → седловая точка B → конформер III. Барьер перехода $V_{II \rightarrow I}$ составляет 2.11 ккал/моль, а $V_{I \rightarrow III}$ составляет 1.79 ккал/моль.

Сложный вид ППЭ свидетельствует о согласованности вращения двух заместителей.

ППЭ для двух заместителей, находящихся в *пара*- или *мета*- положении имеет более простой вид и на ней можно выделить сечения вдоль одной из торсионных координат, которые определяют переход из одного конформера в другой. В таких случаях обосновано проведение расчета ПФВВ, как это было выполнено для 4-НБСХ и 4-МБСА.

Можно отметить, что барьеры внутреннего вращения функциональных групп в изученных молекулах превышают тепловую энергию kT более, чем в 2 раза, поэтому в условиях ЭГ эксперимента надбарьерные переходы между конформерами изученных молекул имеют малую вероятность. Исключение составляет группа CH_3 , находящаяся в *мета*- или *пара*- положении к группе SO_2X (где $X=Cl, F, NH_2$) и совершающая почти свободное внутреннее вращение относительно связи $C_{Ph}-C_{met}$.

5.2. Электронные эффекты.

Донорно-акцепторные свойства заместителей и энергии ВЗМО и НСМО молекул. Рассмотрено изменение донорных или акцепторных свойств производных бензолсульфоновой кислоты в зависимости от природы и взаимного расположения заместителей. Выполнено сравнение энергий ВЗМО и НСМО для различных моно- и дизамещенных бензола, содержащих в качестве заместителей функциональные группы, присутствующие в экспериментально исследованных соединениях.

Показано, что в бензолсульфонилхлоридах основную роль, определяющую донорно-акцепторные свойства молекулы играет сульфонилхлоридная группа, которая существенно понижает энергию ВЗМО по сравнению с бензолом. Введение второго донорного заместителя (CH_3) лишь незначительно меняет энергии ВЗМО и НСМО молекулы. Введение второго акцепторного заместителя (NO_2) приводит к незначительному понижению энергии НСМО, т.е. к незначительному увеличению акцепторных свойств молекулы. Разные конформеры одной молекулы имеют практически одинаковые энергии ВЗМО и НСМО.

Хотя сульфонамидная группа так же как сульфонилхлоридная группа является акцептором, однако ее акцепторные свойства выражены гораздо слабее. Введение в качестве второго заместителя донорной группы CH_3 в *орто*-, *мета*- или *пара*- положения практически не изменяет донорно-акцепторные свойства по сравнению с БСА. В то же время введение NO_2 группы в *орто*-, *мета*- или *пара*- положения приводит к существенному понижению энергии НСМО и увеличению акцепторных свойств молекулы.

Электронные конфигурации атомов в молекуле и участие d-орбиталей атома серы в образовании связей. NBO-анализ показал, что заселенность АО серы в исследуемых молекулах незначительно изменяется при замене X в группе SO_2X (где $X=Cl, F, NH_2$) и составляет $3s^{1.03-1.14}3p^{2.46-2.65}3d^{0.16-0.17}$. Хотя заселенность 3d орбиталей не велика, но полностью пренебрегать участием d-орбиталей атома серы в образовании химической связи нельзя. Показано, что существует сильное донорно-акцепторное взаимодействие между ридберговыми 3d орбиталями серы и донорными p_π АО кислорода. Величина этого взаимодействия составляет 25-32 ккал/моль на каждую связь S=O в зависимости от природы X в группе SO_2X , а также от вида конформера.

5.3. Влияние положения и природы заместителей на геометрические параметры и конформационные свойства молекул. Рассмотрено изменение геометрических параметров бензольного кольца и функциональных групп в ряду молекул $Y-C_6H_4-SO_2X$. Как и

следовало ожидать наибольшее возмущающее действие на геометрию молекулы оказывают заместители, находящиеся в *орто*- положении друг к другу. Введение акцепторного заместителя NO₂ в *орто*- положение к акцепторным заместителям SO₂Cl (или SO₂NH₂) приводит к удлинению связи C-S и связи C-C между заместителями в бензольном кольце, а также к укорочению связей C-N и S-Cl (или S-N) по сравнению с *мета*- и *пара*- аналогами. Введение в *орто*- положение донорного заместителя в БСХ приводит к удлинению как связей C-S, C-C, так и связи S-Cl (или S-N).

При этом введение донорного заместителя Y в *пара*- положение приводит к сокращению расстояния Y-C...C-SO₂X в бензольном кольце, а акцепторного заместителя - к увеличению указанного расстояния по сравнению с незамещенными БСХ или БСА.

Орто-эффект в нитро-замещенных производных бензолсульфоновой кислоты выражается также в выходе связи C-S из плоскости бензольного кольца. Однако этот эффект пренебрежимо мал в *орто*- метил-замещенных производных бензолсульфоновой кислоты.

Природа X оказывает заметное влияние на r(S=O) группы SO₂X. Так уменьшение электроотрицательности X в ряду F, Cl, NH₂ связано с увеличением данного межъядерного расстояния от 1.412 до 1.432 Å (эксп.).

На основании экспериментальных и теоретических исследований конформационных свойств изученных молекул можно заключить, что для *мета*- или *пара*- замещенных в газовой фазе реализуются конформации с перпендикулярным расположением связи S-X (независимо от природы X), относительно плоскости бензольного кольца. Поскольку в этом случае возникает большое по величине орбитальное взаимодействие между заполненными π(C-C) орбиталями бензольного кольца и вакантными орбиталями σ*(S-X).

В молекулах *орто*- замещенных производных бензолсульфоновой кислоты Y-C₆H₄-SO₂X конформационный состав определяется как природой X, так и природой Y, однако наиболее устойчивым является конформер, в котором связь S-X отклонена от перпендикулярного положения на 10-25° в направлении Y.

Основные результаты и выводы

1. Анализ литературных данных по структуре замещенных производных бензолсульфоновой кислоты в твердой фазе показал, что межмолекулярные взаимодействия искажают геометрию настолько, что не позволяют делать корректные предположения о возможных конформерах и конформационном составе исследуемых соединений в газовой фазе.

2. Масс-спектрометрическое исследование показало, что в условиях ЭГ эксперимента (T=63-157°C) насыщенные пары БСА, 4-МБСА и 2-МБСА (впервые), а также 4-НБСХ, 2-МБСХ, 2-НБСФ, состоят из мономерных молекулярных форм.

3. Методом газовой электронографии определен конформационный состав паров и впервые показано, что в насыщенных парах над БСА, 4-МБСА и 2-МБСА присутствуют два конформера, а пар над 2-НБСФ содержит три конформера. В парах над 4-НБСХ и 2-МБСХ присутствует только один конформер. Определены геометрические и колебательные параметры конформеров.

4. Теоретическими методами уровня MP2/6-31G** и B3LYP/6-311+G** рассчитаны характеристики геометрического и электронного строения всех возможных конформеров представителей замещенных производных бензолсульфоновой кислоты Y-C₆H₄-SO₂X (где Y=CH₃, NO₂, X=Cl, F, NH₂) в *орто*-, *мета*- и *пара*- положении заместителей.

5. Рассмотрено влияние положения и природы заместителей на геометрические параметры и конформационные свойства молекул. На основании экспериментальных и теоретических исследований конформационных свойств изученных молекул показано, что для *мета*- или *пара*- замещенных в газовой фазе реализуются конформации с перпендикулярным расположением связи S-X (независимо от природы X), относительно плоскости бензольного кольца.

В молекулах *орто*- замещенных $Y-C_6H_4-SO_2X$ наиболее устойчивым является конформер, в котором связь S-X отклонена от перпендикулярного положения на $10-25^\circ$ в направлении Y.

6. С использованием теории граничных орбиталей рассмотрено изменение донорных или акцепторных свойств $Y-C_6H_4-SO_2X$ в зависимости от природы и взаимного расположения заместителей.

Квантово-химическими методами показано, что для описания природы связи во фрагментах SO_2X необходимо привлекать ридберговские 3d орбитали атома серы.

7. Рассчитаны величины барьеров внутреннего вращения функциональных групп SO_2Cl , SO_2F , SO_2NH_2 , NH_2 , CH_3 , NO_2 . Отмечается, что в условиях ЭГ эксперимента надбарьерные переходы между конформерами изученных молекул имеют малую вероятность. Исключение составляет группа CH_3 , находящаяся в *мета*- или *пара*- положении к группе SO_2X (где $X=Cl$, F , NH_2) и совершающая почти свободное внутреннее вращение относительно связи $C_{Ph}-C_{мет}$.

Основные публикации по теме диссертации:

Публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Бардина А.В. Электронографическое и квантовохимическое исследование строения молекулы 2-метилбензолсульфохлорида. / Петров В.М., Петрова В.Н., Гиричев Г.В., Оберхаммер Х., Бардина А.В., Иванов С.Н., Краснов А.В. // Журнал структурной химии, Том. 48, №6, 2007 г., с. 1089-1096.

2. Bardina A.V. Molecular Structure and Conformations of *para*-Methylbenzene Sulfonamide and *ortho*-Methylbenzene Sulfonamide: Gas Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations Study. / Petrov V.M., Girichev G.V., Oberhammer H., Petrova V.N., Giricheva N.I., Bardina A.V., Ivanov S.N. // Journal of Physical Chemistry, A.; (Article); 2008; 112(113); с. 2969-2976.

3. Бардина А.В. Электронографическое и квантово-химическое исследование строения молекулы 4-нитробензолсульфонилхлорида. / Петров В.М., Петрова В.Н., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Оберхаммер Х., Бардина А.В., Иванов С.Н., Краснов А.В. // Журнал структурной химии, Том. 50, №5, 2009 г., с. 865-872.

Другие публикации:

4. Бардина А.В. Исследование строения молекулы *орто*-метилбензолсульфохлорида (2-МБСХ) электронографическим и квантовохимическим методами. / Петров В.М., Петрова В.Н., Гиричев Г.В., Оберхаммер Х., Бардина А.В., Иванов С.Н., Краснов А.В. // Сб.статей III школы-семинара «Квантово-химические расчеты: Структура и реакционная способность орг. и неорг. молекул», Иваново, 2007 г., с.163-167.

5. Bardina A.V. Molecular Structure of 2-Nitrobenzenesulphonylfluoride by Gas Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations. / Petrov V.M., Oberhammer H., Giricheva N.I., Petrova V.N., Girichev G.V., Bardina A.V., Krasnov A.V. // XXII Austin Symposium on Molecular Structure. Austin, Texas U.S.A. March 1-4, 2008, P. 88.

6. Бардина А.В. Изменение структуры молекул замещенных ароматических сульфонамидов при переходе «кристалл-газ». / Гиричева Н.И., Шканова Н.Н., Иванов С.Н., Бардина А.В., Петров В.М. // Сб. материалов IV школы-семинара «Квантово-химические расчеты: Структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2009 г., с. 31-36.

7. Бардина А.В. Внутримолекулярные превращения во фрагменте $-S-NH_2$ молекулы бензолсульфонамида. / Гиричева Н.И., Бардина А.В. // Сб. материалов IV школы-семинара «Квантово-химические расчеты: Структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2009 г., с.163-165.

8. Бардина А.В. Потенциальные функции внутреннего вращения для монозамещенных бензола. / Гиричева Н.И., Бардина А.В., Петров В.М. // Сб. материалов IV школы-семинара «Квантово-химические расчеты: Структура и реакционная способность орг. и неорг. молекул», Иваново, 2009 г., с.225-228.