

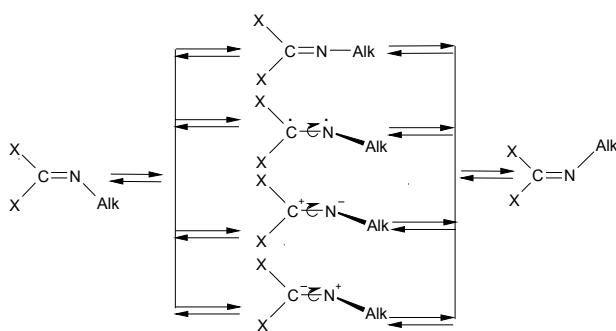
Н.В. Куцик-Савченко, О.С. Лебедь, А.В. Просяник

NH- И N-АЛКИЛФОРМАЛЬДИМИНЫ: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ АТОМА АЗОТА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Методом DFT рассчитаны геометрические и электронные параметры формальдиминов. Уменьшение отрицательного заряда на атоме N (q^N) для N-алкилпроизводных объяснено большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом H. Возрастание значений q^N с ростом степени метилирования N-заместителя обусловлено увеличением переноса электронов от C–H-связей C-метильных групп к связи N–C. Рассмотрены основные двух- и четырехэлектронные взаимодействия, влияющие на изменение барьеров инверсии атома N.

Вырожденная Z,E-изомеризация (топомеризация) N-алкилиминов теоретически может осуществляться путем инверсии атома N и/или вращения вокруг связи C=N [1–3] (схема). Одним из методов установления механизма топомеризации является соответствие значений экспериментальных барьеров топомеризации (ΔG^\ddagger) и расчетных энергий активации процессов инверсии (ΔG_i^\ddagger) или вращения (ΔG_r^\ddagger) [4–6]. Для N-алкил-иминов алифатических альдегидов и кетонов экспериментальные данные отсутствуют, однако для иминов формальдегида и ацетона теоретически более выгоден процесс инверсии атома N ($\Delta G_i^\ddagger = 108\text{--}129$ кДж/моль, $\Delta G_r^\ddagger = 200\text{--}225$ кДж/моль) [7–11]. На инверсионный механизм топомеризации иминов $\text{Ar}_2\text{C}=\text{NR}$, $\text{MeNaphtC}=\text{NR}$ указывает уменьшение экспериментальных значений ΔG_i^\ddagger с увеличением объема N-заместителя (R=Me, i-Pr, t-Bu) [12].



Схема

К настоящему времени показано, что барьеры инверсии атома N снижаются с:

– увеличением объема N-заместителя (дестабилизации основного состояния (ОС) из-за большего отталкивания от остова молекулы и соответствующего возрастания валентного угла при атоме N);

© Н.В. Куцик-Савченко, О.С. Лебедь, А.В. Просяник, 2014

– повышением σ -электронодонорных свойств N-заместителя (дестабилизации ОС вследствие увеличения p-характера неподеленной пары электронов (НЭП) атома N и электронного отталкивания связей у атома N) [1,2];

– возрастанием π -электроноакцепторных свойств N-заместителя (стабилизации переходного состояния инверсии (ПС) за счет сопряжения с НЭП атома N [1,13]);

– повышением σ -электроноакцепторных свойств C-заместителей (стабилизации ПС из-за усиления взаимодействий σ^* -орбиталей C-заместителей с НЭП атома N и уменьшения отталкивания НЭП от σ -орбиталей C-заместителей в ПС [11,13,14]);

– уменьшением разности энергий НЭП атома N в ОС и ПС [14].

Настоящая работа посвящена изучению квантово-химическими методами электронного строения N-алкилиминов, механизмов передачи электронных эффектов и факторов, влияющих на барьеры инверсии атома N.

Методика расчетов

Все расчеты проведены с использованием метода DFT в базисном наборе атомных функций def2-TZVPP [15] при помощи программного комплекса PC GAMESS 7.0 [16]. Оптимизация геометрии проведена для всех систем. Принадлежность найденных точек минимумам и седловым точкам поверхностей потенциальных энергий подтверждена расчетами вторых производных по координатам. Полученные волновые функции проанализированы в рамках метода NBO [17,18]. Схема NPA была использована для получения значений атомных заселенностей и зарядов. Стерические четырехэлектронные взаимодействия получены в рамках теории NBO [18] с использованием программы NBO 4.M [19], внедренной в пакет PC GAMESS 7.0.

Результаты и обсуждение

Найденные геометрические параметры

формальдиминов соответствуют данным микроволновой спектроскопии [20,21]. В ОС (в отличие от ПС) для иминов (Ia–e) наблюдается одинаковая предпочтительная конформация (двугранные углы $\theta_{\text{H1-C1=N-H(C2)}}$ и $\theta_{\text{H1-C1...C2-H(C)}}$ практически равны нулю (табл. 1)), что позволяет проведение сравнительного анализа их геометрических параметров.

Монотонное удлинение связи N–R ($I_{\text{N-C2}}$) в формальдимидах (Ib–e) с ростом объема N-заместителя обусловлено увеличением его отталкивания от остова молекулы; значительное укорочение этой связи при переходе из ОС в ПС вызвано изменением гибридизации атома N. Напротив, длина связи C=N ($I_{\text{C1=N}}$) практически не зависит от заместителя у атома N; незначительное ее уменьшение по сравнению с NH-имином (Ia) может быть вызвано повышением эффективной электроотрицательности атома N аналогично рассмотренному выше укорочению связи N–R.

Длины связей =C–H ($I_{\text{C1-H1}}$ и $I_{\text{C1-H2}}$) рассматриваемых иминов зависят от их ориентации относительно N-заместителя (цис-расположенные к N-заместителю связи =C¹–H¹ заметно длиннее транс-ориентированных связей =C¹–H²) и практически одинаковы для всех N-алкилиминов; следует отметить выравнивание длин этих связей в NH-имине (ΔI равно 0,004 Е для (Ia), 0,007 Е для (Ie) и 0,011–0,012 Е для (Ib–d)). Валентный угол N=C¹–H¹ ($\theta_{\text{N=C1-H1}}$) существенно больше угла N=C¹–H² ($\theta_{\text{N=C1-H2}}$) ($\Delta\theta$ составляет 4,0–6,6°); при этом значения углов $\theta_{\text{N=C1-H1}}$ и $\theta_{\text{N=C1-H2}}$ практически постоянны для иминов Ib–d ($\Delta\theta$ равны 0,1° и 0,2°, соответственно) и отличаются лишь для N-трет-бутилимина Ie – угол $\theta_{\text{N=C1-H1}}$ возрастает, а угол $\theta_{\text{N=C1-H2}}$ уменьшается вследствие увеличения стерического отталкивания N-заместителя и атома H¹. Наблюдающие-

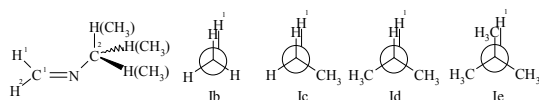
ся значения углов $\theta_{\text{N=C1-H1}}$ и $\theta_{\text{N=C1-H2}}$ в NH-имине (Ia) также обусловлены увеличением стерического отталкивания между атомами H¹ и H вследствие уменьшения валентного угла C¹=N–H ($\theta_{\text{C1=N-H(C2)}}$) по сравнению с N-алкилиминами (Ib–d). Возрастание стерического отталкивания между атомом H¹ и N-заместителем согласуется с синхронным уменьшением угла $\theta_{\text{H1-C1-H2}}$ в ряду иминов Ib>Ic>Id>Ie>Ia. Угол $\theta_{\text{C1=N-H(C2)}}$ минимален для NH-имина, значительно возрастает для N-алкилиминов (Ib–d) и, особенно, для N-трет-бутилимина.

Анализ электронных параметров (табл. 2) обнаруживает, что при переходе от NH- к N-алкилформальдимидам снижается заряд на атоме N (q^{N}) (на 0,210–0,196e в ОС и на 0,279–0,259e в ПС), общая электронная заселенность (N^{tot}) и заселенность НЭП атома N (N^{LP}). Эти изменения могут быть объяснены большей электроноакцепторностью алкильных групп по сравнению с атомом H.

Так, ранее на основании расчетных данных нами показано, что величины q^{N} и N^{tot} для аммиака и метиламинов уменьшаются в ряду NH₃>MeNH₂>Me₂NH>Me₃N, т.е. введение Me-групп приводит к снижению, а не к повышению (вследствие +I-эффекта) электронной плотности на атоме N [22]. Метилирование атомов N или C³ аминокпиррол-2,5-дионон обнаруживает аналогичные закономерности [23]. Нами высказано предположение, что данное явление вызвано повышенной электроноакцепторностью Me-групп, обусловленной совместным влиянием двух факторов – большей электроотрицательностью атома C (2,5) по сравнению с атомом H (2,1) [24] и отрицательным сверхсопряжением НЭП атома N с разрыхляющими орбиталями связей C–H и C–C N-алкильных групп (взаимодействиями $n\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2-H(C)}}$).

Таблица 1

Геометрические параметры ОС и ПС формальдиминов Ia–e



H ₂ C=NR	H ₂ C=NH (Ia)		H ₂ C=NMe (Ib)		H ₂ C=NEt (Ic)		H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (Id)		H ₂ C=N <i>t</i> -Bu (Ie)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
$I_{\text{N-H(C2)}}$, Å	1,030	0,994	1,449	1,390	1,455	1,400	1,461	1,402	1,475	1,410
$I_{\text{C1=N}}$, Å	1,273	1,239	1,270	1,241	1,270	1,242	1,270	1,243	1,270	1,243
$I_{\text{C1-H1}}$, Å	1,104	1,118	1,108	1,119	1,108	1,118	1,108	1,118	1,104	1,118
$I_{\text{C1-H2}}$, Å	1,100	1,118	1,096	1,119	1,097	1,118	1,097	1,118	1,097	1,118
$\theta_{\text{N=C1-H1}}$, °	125,23	123,21	123,47	123,24	123,38	123,14	123,38	122,94	125,14	123,30
$\theta_{\text{N=C1-H2}}$, °	118,62	123,20	119,17	123,26	119,33	123,31	119,36	123,57	118,31	123,31
$\theta_{\text{C1=N-H(C2)}}$, °	110,76	180,00	117,99	179,25	118,07	179,82	118,22	177,97	121,29	179,11
$\theta_{\text{H1-C1-H2}}$, °	116,15	113,59	117,36	113,51	117,29	113,55	117,26	113,49	116,55	113,39
$\theta_{\text{H1-C1=N-H(C2)}}$, °	0,00	0,46	0,00	89,45	0,56	1,47	0,03	168,93	0,00	92,36
$\theta_{\text{H1-C1...C2-H(C)}}$, °	–	–	0,00	27,53	1,17	56,26	0,14	14,41	0,00	28,29

Электронные и энергетические параметры иминов (Ia–e)

H ₂ C=NR		N ^{tot} , e	N ^{LP} , e	q ^N	q ^R	q ^{C1}	q ^{H1}	q ^{H2}	% p	E(nN), кДж/моль	E, Хартри	ΔG _i [‡] , кДж/моль	ΔG _i ^{‡1} , кДж/моль
H ₂ C=NH(Ia)	OC	7,562	1,941	-0,562	0,326	-0,073	0,145	0,164	58,74	-969,75	-94,5486	114,6	114,6
	ПС	7,677	1,847	-0,677	0,427	0,011	0,119	0,119	99,90	-450,33	-94,5049		
H ₂ C=NMe(Ib)	OC	7,352	1,893	-0,352	-0,474	-0,092	0,135	0,178	66,65	-831,65	-133,8175	116,0	116,6
	ПС	7,398	1,773	-0,398	-0,436	-0,010	0,118	0,118	99,91	-420,82	-133,7733		
	ПС1	7,399	1,778	-0,399	-0,436	-0,010	0,117	0,117	99,92	-417,59	-133,7731		
H ₂ C=NEt(Ic)	OC	7,354	1,893	-0,354	-0,270	-0,090	0,136	0,178	66,29	-836,01	-173,0912	112,6	117,6
	ПС	7,404	1,776	-0,404	-0,245	-0,012	0,118	0,121	99,91	-420,61	-173,0483		
	ПС1	7,404	1,777	-0,404	-0,227	-0,007	0,117	0,117	99,92	-414,54	-173,0464		
H ₂ C=N <i>i</i> -Pr(Id)	OC	7,355	1,893	-0,355	-0,096	-0,089	0,137	0,178	66,03	-839,56	-212,3656	115,2	115,8
	ПС	7,405	1,772	-0,405	-0,056	-0,009	0,118	0,121	99,91	-417,64	-212,3217		
	ПС1	7,408	1,778	-0,408	-0,055	-0,009	0,119	0,119	99,90	-414,15	-212,3215		
H ₂ C=N <i>t</i> -Bu(Ie)	OC	7,366	1,895	-0,366	0,070	-0,096	0,146	0,177	67,04	-805,50	-251,6353	108,0	108,4
	ПС	7,418	1,779	-0,418	0,107	-0,006	0,118	0,118	99,93	-410,44	-251,5942		
	ПС1	7,419	1,782	-0,419	0,113	-0,006	0,118	0,118	99,93	-407,85	-251,5940		

В то же время, для N-алкилиминов (Ib–e) наблюдается незначительное увеличение отрицательного заряда на атоме N (на 0,014e в OC и 0,020e в ПС) в ряду Me < Et < i-Pr < t-Bu (повышение значений q^N в ПС вызвано возрастанием электроотрицательности атома N при переходе из тригонального в линейное состояние). Более того, суммарный заряд фрагмента H₂C=N (Σq^{H₂C=N}), учитывающий перенос электронной плотности от N-алкильных групп, в целом также возрастает в этом ряду (Σq^{H₂C=N} в OC равно -0,131, -0,130, -0,129 и -0,139e и в ПС -0,172, -0,177, -0,175, -0,188e, соответственно). При этом более показательны значения Σq^{H₂C=N} в ПС иминов вследствие меньших изменений углов θ_{C1=N-H(C2)}. Эти данные формально согласуются с индуктивными константами N-заместителей (σ⁺ 0,00 (Me); -0,10 (Et); -0,19 (i-Pr); -0,30 (t-Bu) [25]) и в первом приближении указывают на электронодонорное влияние, по крайней мере, трет-бутильной группы по сравнению с остальными N-заместителями.

Однако одновременное резкое снижение отрицательных зарядов на α-атомах углерода (C²) N-алкильных групп (Δq^R 0,204–0,544e в OC и 0,191–0,543e в ПС) в ряду Me > Et > i-Pr > t-Bu не согласуется с их донорным влиянием, так как введение в N-заместитель каждой последующей Me-группы уменьшает отрицательный заряд на атоме C² на 0,16–0,20e. Несоизмеримость абсолютных значений Δq^N и ΔΣq^{H₂C=N} с Δq^R свидетельствует, что эти изменения не могут быть связаны с индуктивными константами N-заместителей. Соответственно, должны существовать иные факторы, влияющие на величины q^N, Σq^{H₂C=N} и q^R.

Незначительное уменьшение отрицательного заряда на иминном атоме C¹ (Δq^{C1} 0,002–0,007e в OC и 0,002–0,006e в ПС) в ряду иминов (Ib–

e) с одновременным симбатным возрастанием положительных зарядов на атомах H метиленовой группы также нельзя объяснить увеличением индуктивных эффектов N-заместителей в ряду Me < Et < i-Pr < t-Bu и может быть обусловлено ростом электроотрицательности атома N.

Энергия НЭП атома N в OC (E_nN) иминов (Ia–e) (табл. 2) сильно зависит от N-заместителя – резко возрастает при переходе от HN-к MeN-имину (ΔE_nN 138 кДж/моль), снижается в ряду иминов (Ib–d) (ΔE_nN 8 кДж/моль) и повышается на 34 кДж/моль в N-трет-бутилимине Ie. При этом значения E_nN, в целом, увеличиваются симбатно росту p-характера НЭП (%p) (r 0,993) и угла θ_{C1=N-H(C2)} (r 0,985). Энергия НЭП атома N в ПС (E_pN) обнаруживает тенденцию к увеличению в ряду иминов (Ia–e) – при переходе от имина Ia к Ib изменение составляет 30 кДж/моль, а в ряду N-алкилиминов – 10 кДж/моль. Примечательна антибатность изменений E_nN и E_pN в иминых (Ib–d), указывающая на различие факторов, их вызывающих.

Расчетные значения барьеров инверсии атома N (разность энергий ПС и OC) иминов (Ia–d) практически не зависят от N-заместителей (ΔΔG_i[‡] не превышает 3,4 кДж/моль) и не коррелируют с разностью энергий НЭП в ПС и OC (r 0,005). При этом, несмотря на увеличение объема (конформационные свободные энергии -ΔG⁰ составляют 0,0 (H), 7,1 (Me), 7,3 (Et) и 9,0 (i-Pr) кДж/моль [26]), валентного угла у атома N (на ~7,5°), p-характера НЭП (%p, на ~8%) и σ-электронодонорных свойств N-заместителей, барьеры инверсии для MeN- (Ib) и i-PrN-иминов (Id) даже несколько выше, чем для формальдимины (Ia). В то же время, при переходе от i-Pr- к t-Bu-имину (Ie) увеличение объема

N-заместителя ($-\Delta G^0$ для t-Bu $>20,9$ кДж/моль) приводит к существенному снижению барьера инверсии при незначительном возрастании угла $\theta_{C1=N-C2}$ ($3,0^0$) и р-характера НЭП (1%). В целом, для формальдиминов не прослеживается зависимость барьеров инверсии атома N от объема N-заместителя, р-характера НЭП и валентного угла $\theta_{C1=N-C2}$, хотя при сравнении данных для крайних точек (например, иминов (Ib) и (Ie)) результаты согласуются с описанными ранее закономерностями [1].

Следует отметить, что р-характер НЭП атома N удовлетворительно коррелирует с углом $\theta_{C1=N-H(C2)}$ ($r 0,959$) – раскрытие последнего приводит к увеличению р-характера; при этом, незначительное уменьшение р-характера НЭП в ряду Me>Et>i-Pr не может быть обусловлено ни увеличением угла $\theta_{C1=N-C2}$, ни индуктивными константами N-заместителей.

Совокупность этих и приведенных выше данных не согласуется с устоявшимися взглядами на структурные факторы, влияющие на передачу электронных эффектов N-заместителей и барьеры инверсии атома N. Возможно, значительное влияние на эти параметры оказывают двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия локализованных молекулярных орбиталей, изменение энергий которых, по нашему мнению, симбатно соответствующему переносу электронной плотности. Для атома N суммарное изменение энергий взаимодействий ($\Delta\Sigma E$) определяется как разность энергий взаимодействий 1–13 ($\Sigma E(1-13)$), приводящих к переносу электронной плотности от атома N, и взаимодействий 14–23 ($\Sigma E(14-23)$), компенсирующих ее отток (табл. 3). Для всех рассматриваемых иминов сумма энергий взаимодействий 1–13 значительно больше суммы энергий альтернативных взаимодействий 14–23 ($\Delta\Sigma E$ для ОС составляет 81,7–103,7, для ПС – 138,4–165,1 кДж/моль). При этом в ряду иминов Ib<Ic<Id<Ie значения $\Sigma E(1-13)$ и $\Sigma E(14-23)$ возрастают на $\sim 43(\sim 23)$ и $\sim 63(\sim 46)$ кДж/моль в ОС (ПС), соответственно. Большее увеличение значений $\Sigma E(14-23)$ свидетельствует, что перенос электронной плотности от атома N уменьшается со степенью метилирования N-заместителя.

Сравнение данных таблиц 2 и 3 показывает, что значения q^N (N^{tot}) для ОС и ПС иминов (Ib–e) в целом изменяются антибатно величинам $\Delta\Sigma E$, т.е., возрастают с уменьшением переноса электронов от атома N. Наблюдающиеся нарушения антибатности для ПС иминов (Id) может быть обусловлено разными эффективными конформациями N-алкильных групп, приводящих к соответствующим изменениям двухэлектронных взаимодействий. Поэтому нами проведен расчет ПС инверсии иминов (Ib–e) с заданной одинаковой конформацией N-замес-

тителей относительно иминного фрагмента (ПС1) (рис. 1). Попытка корреляции найденных значений $\Delta\Sigma E$ (в а.е.) и q^N показывает, что она отсутствует для ОС иминов ($r 0,620$), для ПС наблюдается определенная симбатность их изменений ($r 0,798$), тогда как для ПС1 – приемлемая корреляция ($r 0,877$). Отсутствие корреляции для ОС иминов с одинаковой конформацией N-заместителей, по-видимому, вызвано стерическими факторами (увеличение объема N-заместителя приводит к раскрытию угла $\theta_{C1=N-H(C2)}$ и, соответственно, к изменению интеграла перекрывания между взаимодействующими МО); появление симбатности для ПС иминов – меньшим влиянием стерических взаимодействий при практически постоянном угле $\theta_{C1=N-H(C2)}$ ($\sim 180^0$); наличие корреляции для ПС1 – минимизацией влияния стерических и конформационных факторов. Соответственно, можно предполагать, что доминирующее влияние на величины q^N и N^{tot} в рассматриваемых иминов оказывают двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия.

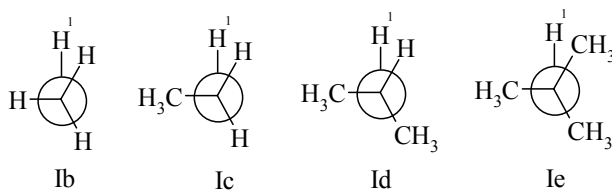


Рис. 1. Конформации иминов (Ib–e), принятые для ПС1

Анализ составляющих $\Delta\Sigma E$ в иминов (Ib–e) показывает, что большинство рассматриваемых взаимодействий не оказывают заметного влияния на суммарный перенос электронов. Например, разность энергий взаимодействий, в которых участвуют орбитали группы $H_2C=(\Delta\Sigma E_1=\Sigma E(1,2,8)-\Sigma E(14,15))$ практически постоянна и составляет 46,3–48,9 (125,1–129,7) кДж/моль в ОС (ПС1). Более того, разность $\Delta\Sigma E_2=\Sigma E(1,2, 4-8,10,13)-\Sigma E(14,15,19-21)$ почти не зависит от заместителей у атома N и составляет 112–114,5 (167,3–174,4) кДж/моль в ОС (ПС1). Разность энергий взаимодействий, в которых участвуют орбитали Ридберга (RY^*) и остовные орбитали (CR) ($\Delta\Sigma E_3=\Sigma E(4-7,12,13)-\Sigma E(19-23)$), изменяется в более широких пределах – 26,2–39,7 (7,7–17,9) кДж/моль в ОС (ПС1). Однако, как и следовало ожидать, наибольшее влияние на DSE оказывают взаимодействия, в которых участвуют орбитали N-заместителей. При этом разность энергий $\Delta\Sigma E_4=\Sigma E(3,9-11)-\Sigma E(16-18)$ снижается в ряду Ib>Ic>Id>Ie (в ОС (ПС1) – $\Delta\Sigma E_4$ соответственно равны 14,6 (21,0); 8,4 (18,3); 7,1 (7,2) и –2,1 (–2,8) кДж/моль). Наибольшее влияние на значения $\Delta\Sigma E_4$ оказывают взаимодействия орбиталей C–H-связей C-метильных групп с орбита-

Двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия, ответственные за перенос электронной плотности у атома N

H ₂ C=NR	H ₂ C=NH (Ia)		H ₂ C=NMe (Ib)			H ₂ C=NEt (Ic)			H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (Id)			H ₂ C=N <i>t</i> -Bu (Ie)		
Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1
Взаимодействие ^a	Энергия взаимодействия, кДж/моль													
nN→σ* _{C1-H1}	40,9	84,3	46,5	87,4	86,8	45,8	86,6	86,8	45,2	85,7	85,0	50,4	86,8	86,3
nN→σ* _{C1-H2}	12,2	84,3	16,0	87,4	86,8	15,3	86,3	86,6	15,2	87,1	87,1	16,8	86,8	86,4
nN→σ* _{C2-H(C)}	–	–	30,2	83,5	79,0	26,4	79,3	76,9	23,4	79,9	76,5	34,8	79,6	77,3
nN→RY* _{C1}	21,1	9,4	18,0	10,5	10,5	19,7	10,2	11,2	16,5	13,7	9,2	15,8	12,8	13,7
nN→RY* _{H(C2)}	2,6	6,5	8,7	6,6	8,6	9,8	7,0	4,1	11,9	3,0	2,7	13,9	2,7	2,6
CR _N →RY* _{C1}	18,6	20,0	13,0	16,2	16,2	11,9	15,4	16,2	12,6	15,4	15,8	12,5	15,9	16,0
CR _N →RY* _{H(C2)}	–	–	2,8	2,8	5,5	2,7	7,3	5,6	4,8	7,7	7,3	8,3	9,2	9,2
σ _{N-H(C2)} →σ* _{C1-H1,2}	33,2	–	15,1	–	–	17,4	–	–	17,5	–	–	13,9	–	–
σ _{C1=N} →σ* _{C2-H(C)}	–	–	–	–	–	–	–	–	4,6	–	–	5,6	–	–
π _{C1=N} →σ* _{C2-H(C)}	–	–	26,8	22,9	21,8	26,3	22,9	21,6	25,5	21,2	21,5	23,8	22,6	22,0
σ _{N-C2} →σ* _{C-H}	–	–	–	–	–	4,6	3,2	4,1	10,3	8,7	8,7	16,8	14,7	14,8
σ _{C1=N} →RY* _{C2}	–	2,1	5,6	16,3	16,4	8,2	15,9	16,2	9,9	18,2	18,3	12,8	19,2	19,2
σ _{N-H(C2)} →RY* _{C1}	13,5	21,7	11,6	18,8	19,1	11,3	20,0	21,5	9,9	23,3	23,7	11,8	25,4	27,7
ΣE(1–13)	142,1	228,3	194,3	352,4	350,7	199,4	354,1	350,8	207,3	363,9	355,8	237,2	375,7	375,2
σ _{C1-H1} →σ* _{N-H(C2)}	2,1	13,1	–	21,9	22,0	–	21,2	21,9	–	22,8	23,4	–	23,6	23,8
σ _{C1-H2} →σ* _{N-H(C2)}	17,9	13,1	28,7	21,8	22,0	28,5	23,0	22,2	28,9	22,1	21,8	34,8	23,7	23,8
σ _{C2-H(C)} →σ* _{C1=N}	–	–	14,4	40,1	39,6	12,6	40,7	39,9	10,9	42,1	41,3	14,2	43,2	42,3
σ _{C2-H(C)} →π* _{C1=N}	–	–	28,0	41,7	40,2	23,4	43,4	31,6	19,5	27,7	30,4	21,2	29,4	28,5
σ _{C-H} →σ* _{N-C2}	–	–	–	–	–	12,9	16,0	12,8	26,3	27,8	27,8	47,7	46,4	46,1
CR _{C1} →RY* _N	6,2	4,8	9,0	7,2	7,2	9,0	7,3	5,9	9,4	6,2	6,0	9,7	7,3	7,3
CR _{C1} →σ* _{N-C2}	–	14,0	4,4	21,8	21,7	4,2	21,6	21,4	4,2	21,5	21,4	5,4	22,0	22,0
CR _{C2} →σ* _{C1=N}	–	–	2,5	12,6	12,2	2,4	12,7	12,3	2,4	12,7	12,3	2,8	12,7	12,5
σ _{C1-H1,2} →RY* _N	12,9	18,3	15,5	12,8	12,8	13,4	16,4	14,1	17,0	16,9	16,9	15,4	16,4	16,4
σ _{C2-H(C)} →RY* _N	–	–	2,1	10,7	10,3	–	10,7	12,3	4,8	12,3	12,6	2,1	12,6	12,2
14–23)	39,1	63,3	104,6	190,6	188,0	106,4	213,0	194,4	123,4	212,1	213,9	153,3	237,3	234,9
ΣE(1–13)–ΣE(14–23)	103,0	165,0	89,7	161,8	162,7	93,0	141,1	156,4	83,9	151,8	141,9	83,9	138,4	140,3
(a.e.)	0,0392	0,0629	0,0342	0,0616	0,0620	0,0354	0,0537	0,0595	0,0320	0,0578	0,0540	0,0320	0,0527	0,0534

Примечание: ^a – приведены взаимодействия, энергия которых ≥2,1 кДж/моль

лями связи N–C², при этом разность энергий рассматриваемых взаимодействий (σ_{N-C2}→σ*_{C-H} и σ_{C-H}→σ*_{N-C2}) (ΔΣE₅) резко снижается в ряду N-заместителей Me>Et>i-Pr>t-Bu и составляет 0,0 (0,0); –8,3 (–12,8); –16,0 (–19,1) и –30,9 (–31,7) кДж/моль в ОС (ПС1), соответственно. Наличие удовлетворительной корреляции значений q^N (N^{tot}) и ΔΣE₅ (r 0,948 и 0,978 для ОС и ПС1, соответственно) подчеркивает доминирующее влияние этих взаимодействий на заряды на атомах N. Таким образом, основным фактором, обеспечивающим увеличение значений q^N (N^{tot}) с возрастанием степени метилирования алкильного заместителя в имидах (Ib–e), является увеличение переноса электронов от C–H-связей Me-групп, находящихся у атома C², к связи N–C².

Однако сравнение значений ΔΣE для иминов (Ia–e) показывает, что рассматриваемые взаимодействия не могут объяснить уменьшение заряда на атоме N при переходе от NH- к N-алкилиминам, так как величина ΔΣE для NH-имины больше, чем для N-алкилиминов. Един-

ственным объяснением резкому снижению значений q^N (N^{tot}) при введении N-алкильных заместителей, на наш взгляд, является большая электроотрицательность атома C по сравнению с атомом H.

Барьеры инверсии иминов (Ia–d), как сказано выше, практически не зависят от заместителя у атома N. Хаотичное изменение величин ΔG_{1[‡]}, по-видимому, обусловлено как незначительным влиянием электронных эффектов, так и существенным различием эффективных конформаций N-алкильных групп в ПС. Значения ΔG_{1[‡]}, полученные после исключения конформационных эффектов (разность энергий ПС1 и ОС), обнаруживают определенную закономерность – возрастают при переходе от NH- к EtN-имины и уменьшаются при переходе t-Bu-имины (табл. 2).

Объяснение наблюдающейся зависимости можно представить из анализа изменения отрицательного заряда на α-атоме углерода N-заместителя (q^R) и объема последнего от степени метилирования (рис. 2), предполагая, что значе-

ния q^R и эффективной электроотрицательности N-заместителя изменяются симбатно, а барьеры инверсии в какой-то степени пропорциональны величинам q^R и объему N-заместителя (конформационным свободным энергиям $-\Delta G^0$). Совместное рассмотрение зависимостей $q^R=f(R)$ и $\Delta G^0=f(R)$ обнаруживает, что при переходе от Me к Et значения ΔG^0 практически не изменяются, тогда как величина q^R значительно возрастает, что предполагает увеличение барьера инверсии имина (Ic); при переходе к i-Pr и, тем более к t-Bu большее влияние оказывает изменение ΔG^0 , что приводит к соответствующему снижению барьера инверсии. Минимальные значения ΔG_i^{\ddagger} и $\Delta G_i^{\ddagger 1}$ для N-трет.-бутилимина, несомненно, обусловлены последним фактором. Следует отметить, что аналогичное рассмотрение влияния индуктивных констант N-заместителя (σ^*) и величин ΔG^0 (рис. 2) должно приводить к снижению барьеров инверсии в ряду Me>Et>i-Pr>t-Bu.

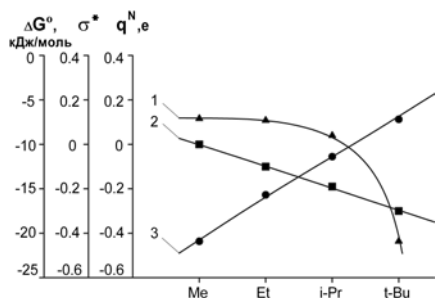


Рис. 2. Зависимости конформационных энергий (1), индуктивных констант (2) и зарядов на атоме C (3) от N-заместителей

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии атома N в имидах (Ia–e) рассмотрены взаимодействия НЭП и непосредственно связанных с атомом N локализованных молекулярных орбиталей (МО), оказывающих, по нашему мнению, основное влияние на энергетику процесса – двухэлектронные взаимодействия, стабилизирующие ОС и/или ПС (взяты со знаком «-») и четырехэлектронные взаимодействия, дестабилизирующие рассматриваемые состояния (взяты со знаком «+») (табл. 4).

Все анализируемые взаимодействия разбиты на 10 групп, составленных, как правило, на основе учета альтернативных взаимодействий МО одних и тех же связей. Суммарные энергии взаимодействий в каждой из подгрупп приведены в строках ΣE^i ; отрицательные значения ΣE^i указывают на стабилизацию ОС (ПС) за счет данных взаимодействий, положительные – на их дестабилизацию. Суммарное влияние взаимодействий на изменение барьера инверсии конкретного имина в каждой подгруппе ($\Delta \Sigma E^i$) получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E_{ПС}^i - \Sigma E_{ОС}^i$; поло-

жительные значения $\Delta \Sigma E^i$ указывают на повышение барьера инверсии за счет рассматриваемых взаимодействий, отрицательные – на его снижение. Значения $\Sigma \Sigma E^i$ и $\Delta \Sigma \Sigma E^i$ получены суммированием соответствующих значений ΣE^i и $\Delta \Sigma E^i$ для каждого рассматриваемого имина. Величины $\Delta \Sigma \Sigma E^i$ отражают относительную стабилизацию ПС за счет всех рассматриваемых взаимодействий и, соответственно, их относительное влияние на изменение барьеров инверсии. Значения E^c получены сложением абсолютных значений энергий всех рассматриваемых взаимодействий и отражают их вклад в общую энергию E (табл. 2) соответствующих состояний иминов, значения $\Delta E^c = E_{ПС}^c - \Sigma E_{ОС}^c$ пропорциональны их вкладам в величины $\Delta G_i^{N\ddagger}$.

Анализ данных табл. 4 обнаруживает, что суммарное влияние рассматриваемых электронных взаимодействий должно приводить к снижению барьеров инверсии атома N ($\Delta \Sigma \Sigma E^i$ имеют отрицательные значения) за счет большей стабилизации ПС1 иминов (Ia–e); введение N-алкильной группы вызывает дополнительную стабилизацию ПС1 ($\delta \Delta \Sigma \Sigma E^i = \Delta \Sigma \Sigma E^i(Ia) - \Delta \Sigma \Sigma E^i(Ib-e)$ составляет 76,8–97,0 кДж/моль). При этом из-за существенного различия электроотрицательностей и объемов N-заместителей нельзя сравнивать влияние $\Delta \Sigma \Sigma E^i$ на барьеры инверсии NH- и N-алкилиминов. В ряду же N-алкилиминов (Ib–e) уменьшение значений $\Delta \Sigma \Sigma E^i$ должно приводить к повышению барьеров инверсии. На основании этих данных можно сделать вывод, что двух- и четырехэлектронные взаимодействия оказывают подчиненное, а не доминирующее влияние, т.е. в зависимости от их эффективности и направленности вносят определенный вклад в изменение барьеров инверсии атома N.

Следует отметить, что увеличению барьеров инверсии способствуют лишь геминальные взаимодействия НЭП атома N с орбиталями Ридберга соседних атомов (гр. 1), приводящие к относительной стабилизации ОС иминов (Ia–e); в случае N-трет.-бутилимина (Ie) дополнительная стабилизация ОС достигается за счет взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{C_2-C}^*$.

Ранее отмечалось [11], что взаимодействия типа $nN \rightarrow \sigma_{C-X_{1,2}}^*$ оказывают доминирующее влияние на барьеры инверсии атома N, способствуя достижению ПС и, соответственно, уменьшая барьеры инверсии. Установлена даже корреляция энергий этих взаимодействий, наблюдающихся в ПС, с расчетными значениями ΔG_i^{\ddagger} . При этом не учитывались дестабилизирующие ПС альтернативные четырехэлектронные взаимодействия $nN \leftrightarrow \sigma_{C-X_{1,2}}$, так для N-алкилсульфенилиминов ацетона предполагалось, что их энергия составляет ~35 кДж/моль [14]. В случае иминов (Ia–e) энергия взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C1-N1,2}^*$

(гр. 4) действительно максимальна и достигает в ОС1 168,5–173,6 кДж/моль. Однако и энергия взаимодействий $nN \leftrightarrow \sigma_{C1-N1,2}$ в ОС1 составляет 145,2–158,5 кДж/моль. В результате взаимной компенсации взаимодействия НЭП атома N с орбиталями связей метиленовой группы действительно должны понижать барьеры инверсии, но при этом практически не оказывают влияния на изменения барьеров инверсии как при переходе от NH- к N-алкилиминам, так и в ряду N-алкилиминов (максимальное изменение $\Delta\Sigma E^4$ составляет 3,3 кДж/моль).

На основании данных табл. 4 можно утверждать, что, по крайней мере, в ряду исследуемых иминов относительное влияние на величину барьеров инверсии взаимодействий группы 4 ($\delta\Delta\Sigma E^4 = \Delta\Sigma E^4(Ia) - \Delta\Sigma E^4(Ib-e)$ 0,9–2,4 кДж/моль) сравнимо лишь с влиянием взаимодействий групп 3, 9 и 10 ($\delta\Delta\Sigma E^{3,9,10}$ соответственно составляют 0,1–0,4; 1,9–4,0 и 2,0–4,1 кДж/моль) и значительно уступает влиянию взаимодействий групп 1, 2, 6–8 (максимальные изменения $\delta\Delta\Sigma E^{1,2,6-8}$ в группах составляют 8,7; 5,9; 11,0; 17,7 и 13,9 Дж/моль, соответственно) и, особенно, группы 5 ($\delta\Delta\Sigma E^5$ 47,4 кДж/моль). По-видимому, в дальнейшем рассмотрение влияния взаимодействий групп 3, 4, 9, 10 на изменение барьеров инверсии атома N является не целесообразным.

Для оценки относительного влияния валентного угла атома N ($\theta_{C1=N-C2}$) на энергию рассматриваемых взаимодействий нами смоделировано ОС N-метилформальдимины, в котором угол $\theta_{C1=N-C2}$ принят равным валентному углу N-трет-бутилформальдимины (ОС1, табл. 4) При этом следует ожидать уменьшения барьера инверсии, так как рассматриваемое ОС1 обладает повышенной общей энергией (ОС по определению имеет минимальную энергию). В этом случае увеличение общей энергии может достигаться, в том числе, и за счет изменения эффективности рассматриваемых взаимодействий, так как влияние электроотрицательности и объема N-заместителя в ОС и ОС1 практически одинаково. Действительно, барьер инверсии для ОС1 имина (Ib) снижается с 116,5 до 115,1 кДж/моль, а значение ΔE^c уменьшается с 328,0 до 316,9 кДж/моль. Таким образом, увеличение валентного угла приводит к изменению эффективности рассматриваемых взаимодействий, соответствующим образом влияя на изменение барьера инверсии.

Сравнение найденных энергий взаимодействий для ОС и ОС1 имина (Ib) обнаруживает, что значения ΣE^i в большинстве случаев практически не зависят от величины $\theta_{C1=N-C2}$ (даже для наиболее сильных взаимодействий, включающих НЭП атома N, разница величин ΣE^i ($\delta\Sigma E^i$) не превышает 1 кДж/моль. Исключение

составляют лишь группы 5 и 8, рассматривающие взаимодействия орбиталей связей $C^1=N$ и C^2-H ($\delta\Sigma E^5$ 4,6 кДж/моль) и $N-C^2$ и $C^1-N^{1,2}$ ($\delta\Sigma E^8$ 4,0 кДж/моль). Соответственно, изменение угла $\theta_{C1=N-C2}$ в основном влияет на энергию этих взаимодействий.

В то же время, поскольку ОС1 имина (Ib) и ОС имина (Ie) обладают одинаковым углом $\theta_{C1=N-C2}$, практически исключается влияние объема N-заместителя на эффективность взаимодействий. В этом случае, изменение их энергии должно быть связано, прежде всего, с изменением энергетической щели между взаимодействующими МО, зависящей, в том числе, от эффективной электроотрицательности N-заместителя. В соответствии со структурной теорией органической химии увеличение электроотрицательности заместителя при прочих равных условиях приводит к снижению энергии связывающих и разрыхляющих орбиталей [27]. Тогда изменение энергии одинаковых взаимодействий должно указывать на соответствующее изменение электроотрицательности N-заместителя.

Сравнение энергий взаимодействий для ОС1 имина (Ib) и ОС имина (Ie) (табл. 4) обнаруживает, что в наибольшей степени увеличивается эффективность взаимодействий, в которых участвуют орбитали Ридберга α -атома C N-алкильного заместителя – $\sigma_{C1=N} \rightarrow RY^*_{C2}$, $CR_N \rightarrow RY^*_{C1}$ и $CR_N \rightarrow RY^*_{C2}$ ($\delta\Sigma E^i$ равно 6,9; 5,5 и 5,1 кДж/моль, соответственно). Наблюдаемое повышение энергий этих взаимодействий обусловлено увеличением эффективной электроотрицательности атома C² с увеличением степени его метилирования, вызывающее снижение энергии орбитали RY^*_{C2} и соответствующее уменьшение энергетической щели между взаимодействующими орбиталями. В целом сумма $\delta\Sigma E^i$ этих взаимодействий практически соответствует разнице сумм энергий $\Sigma\Sigma E^i$ взаимодействий ОС имина (Ie) и ОС1 имина (Ib). Возможно, это совпадение случайно, но оно, по-нашему мнению подчеркивает, что именно увеличение энергий этих взаимодействий вносит основной вклад в увеличение значений $\Sigma\Sigma E^i$ в ОС имина (Ie). В связи с вышеизложенным, становится понятным синхронное увеличение энергий указанных выше взаимодействий в ряду иминов (Ib) < (Ic) < (Id) < (Ie).

Сравнимые по энергии изменения для ОС1 имина (Ib) и ОС имина (Ie) обнаруживают взаимодействия $\sigma_{C2-H(C)} \rightarrow \pi^*_{C1=N}$ (уменьшается на 7,8 кДж/моль) и $\sigma_{C1=N} \rightarrow \sigma^*_{C2-H(C)}$ (возрастает на 5,6 кДж/моль), суммарное изменение которых, однако, несущественно (2,2 кДж/моль). Наблюдающиеся изменения вызваны общеизвестными факторами – МО σ_{C2-H} является лучшим внутренним донором по сравнению МО σ_{C2-C} , а МО σ^*_{C2-C} лучшим внутренним акцептором по

сравнению с МО $\sigma_{C_2-H}^*$ [27].

Достоин внимания, что в ОС1 имина (Ib) по сравнению с ОС имина (Ie) р-характер и энергия НЭП атома N возрастает на 1,5% и 5,5 кДж/моль, соответственно. Этот факт также обусловлен меньшей эффективной электроотрицательностью Me-группы по сравнению с t-Bu-группой. С этой точки зрения становится понятным уменьшение р-характера и энергии НЭП атома N в ОС в ряду иминов $Ib > Ic > Id$ (табл. 2).

Таким образом, в настоящей работе предложены подходы к изучению влияния молекулярной структуры на барьеры инверсии атома N и природы электронных эффектов и показано, что только системное исследование, включающее, в данном случае, последовательное метилирование N-заместителя в формальдимидах, может привести к объективной оценке наблюдающихся изменений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* Nitrogen inversion experiment and theory // *Top. Cur. Chem.* – 1970. – Vol.15. – № 3. – P.311-377.
2. *Kessler H.* Detection of Hindered Rotation and Inversion by NMR Spectroscopy // *Angew. Chem.* – 1970. – Vol.9. – № 3. – P.219-235.
3. *Raban M.* Investigation of the mechanism of syn-anti-isomerism in imines using CNDO/2 calculations // *J. Chem. Commun.* – 1970. – P.1415-1416.
4. *Z,E-isomerization* mechanism for N-arythio-1,4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations / Pirozhenko V.V., Rozhenko A.B., Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Santalova A.A // *Magn. Res. Chem.* – 2008. – Vol.46. – P.811-817.
5. *Санталова А.А.* Синтез, структурные особенности и реакционная способность N-арил-сульфенил- и N-арилсульфинил-1,4-бензохинониминов: Дис... канд. хим. наук: 02.00.03. – Д.: УДХТУ, 2008. – 180 с.
6. *Термическая Z,E-изомеризация иминов.* VII. N-арил-сульфенилимины ацетона, мезоксалевого эфира и тетраметилмочевины / Просяник А.В., Куцик Н.В., Кольцов Н.Ю., Южно А.Г., Коновалова С.А., Авдеенко А.П. // *Вопр. химии и хим. технологии* – 2012. – № 2. – С.14-24.
7. *Lehn J.M., Munsch B.* An ab initio SCF-LCAO-МО Study of the Nitrogen Inversion Barriers in Methylenimine, Diimide and Carbodiimide // *Theoret. chim. Acta (Berl.)*. – 1968. – B.12. – S.91-94.
8. *Jennings B.W., Worley D.S.* Inversion at Trivalent Nitrogen: Application of the MNDO and MINDO/3 Semiempirical Molecular Orbital Methods. // *J.C.S. Perkin II*. – 1980. – P.1512-1515.
9. *Kontoyianni M., Hoffman A.J. and Bowen J.P.* Ab initio and molecular mechanics calculations on imine derivatives: A study of the rotational barriers and the development of MM2 parameters // *J. Comput. Chem.* – 1992 – Vol.13. – № 1. – P.57-65.
10. *Prosyaniuk A.V., Afanasiev D.Yu., Fedoseyenko D.V.* Theoretical Studies on Z,E-Isomerization of HN- and N-Alkylimines // *Current Friends in Computational Chemistry: Abstracts of present.* – Jackson, Miss. – 2004. – P.141-144.
11. *Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: A computational study / Shuhua He, Ying Tan, Xiuchan Xiao, Lijuan Zhu, Yanzhi Guo, Menglong Li, Anmin Tian, Xuemei Pu, Ning-Bew Wong // J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2010. – Vol.951. – P.7-13.
12. *Jennings W.B., Boyd D.R.* The Mechanism of Interconversion of (Z)- and (E)-Ketimines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol.94. – № 20. – P.7187-7188.
13. *Kessler H.* Thermal isomerization about double bonds. Rotation and inversion // *Tetrahedron.* – 1974. – Vol.30. – № 13. – P.1861-1870.
14. *Brown C., Grayson B.T., Hudson R.F.* Z-E isomerisation of N-sulphenylimines // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1979. – Part II. – № 4. – P.427-434.
15. *Weigend F., Ahlrichs R.* Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem.Chem. Phys.* – 2005. – Vol.7. – P.3297-3305.
16. *General atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // Comput. chem.* – 1993. – Vol.14. – № 11. – P.1347-1363.
17. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint // *Chem. Rev.* – 1988. – Vol.88. – № 6. – P.899-926.
18. *Badenhoop J. K., Weinhold F.* Natural bond orbital analysis of steric interactions // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol.107. – № 14. – P.5406-5421.
19. *NBO 4.M. / Gledening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., and Weinhold F.,* Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 1999.
20. *Pearson Jr. R., Lovas F.J.* Microwave spectrum and molecular structure of methylenimine (CH₂NH) // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol.66 – P.4149-4156.
21. *Sastry K.V.L.N., Curl Jr.R.F.* Microwave Spectrum of N-Methyl Methylenimine // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol.41. – P.77-80.
22. *Электронное строение и основность метиламинов / О.В. Просяник, О.С. Лебедь, Н.В. Куцик, Д.Ю. Афанасьев // Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 4. – С.16-23.
23. *Лебедь О.С.* Реакции переаминирования 1-алкил-3-(алкил)аминопиррол-2,5-дионов: Дисс...канд. хим. наук:02.00.03. – Д.: УДХТУ, 2012. – 225 с.
24. *Mullay J.* Atomic and group electronegativities // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – Vol.106. – № 20. – P.5842-5847.
25. *Справочник химика. II-е из-е* – М.: Химия, 1965. – Т. III. – 954 с.
26. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 177 с.
27. *Structural Theory of Organic Chemistry / Epiotis N.D., Cherry W.R., Shaik S., Yates R., Bernardi F. // Top. Cur. Chem.* – 1977. – Vol.70. – 502 p.

Поступила в редакцию 4.02.2014