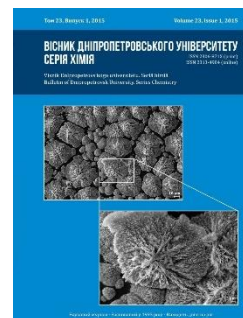




Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547-304.2+544.122.2+544.169

THE HN- AND N-METHYLIMINES OF FORMALDEHYDE, ACETALDEHYDE AND ACETONE: ELECTRONIC STRUCTURE AND INVERSION BARRIERS OF NITROGEN ATOM

Natalia V. Kutsik-Savchenko*, Oleg S. Lebed, Alexander V. Prosyaniuk

Ukrainian State Chemical Technology University, Gagarin Ave., 8, Dnepropetrovsk, 49000, Ukraine

Received 16 June 2014; revised 11 May 2015; accepted 11 May 2015; available online 07 October 2015

Abstract

The transmission of electronic effects and factors which affect the inversion barriers of atom N ($\Delta E_{i\neq}$) in unsubstituted (I) and N-methyl derivatives (II) of formaldehyde (a), acetaldehyde (b), and acetone (c) have been investigated using the DFT method within the NBO. It was defined that the negative charge on the N atom (q_N) decreases with N-methylation. The energy of lone pair, q_N and $\Delta E_{i\neq}$ values (imines Ia, E-Ib; Z-Ib, Ic; IIa E-IIb; Z-IIb, IIc) increases and the negative charge on C= atom decreases with C-methylation. The reduction of q_N values in N-methylimines is caused by the major influence of more electronegativity of C atom and minor influence of two-electronic interactions. The relative increase of q_N values with increase of degree of C-methylation is caused by hyperconjugation of the methyl groups with the antibonding orbitals of C=N bond but not +I-effects of C-substituents. C-methylation increases the inversion barriers owing to the interactions of the orbitals of iminyl atom C and does not affect their changes due to the interactions involving orbitals of =C-R2 bonds. It denies the supposed dominant influence of $nN \rightarrow \sigma^*C-R$ interactions on $\Delta E_{i\neq}$ values. In general, electronegativity of N-substituents and steric strain has the dominant influence on the inversion barriers but not the intramolecular interactions.

Key words: imines; inversion; electron density; intramolecular interactions.

HN- ТА N-МЕТИЛІМІНИ ФОРМАЛЬДЕГІДУ, АЦЕТАЛЬДЕГІДУ Й АЦЕТОНУ: ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА БАР'ЕРИ ІНВЕРСІЇ АТОМА НІТРОГЕНУ

Наталія В. Куцик-Савченко*, Олег С. Лебідь, Олександр В. Просяник

Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ, 49000, Україна

Анотація

Методом DFT розраховано геометричні та електронні параметри імінів, досліджено передачу електронних ефектів і фактори, які впливають на бар'єри інверсії атома N ($\Delta E_{i\neq}$). Установлено, що зменшення негативних зарядів на атомах N та =C під час N- і C-метилування відповідно обумовлене більшою електронегативністю атома C порівняно з атомом N; зростання значень q_N зі збільшенням ступеня C-метилування викликане збільшенням надспряження метильних груп з розпушувальними орбіталями зв'язку C=N. Розглянуто основні дво- та чотириелектронні взаємодії, які впливають на зміни бар'єрів інверсії атома N; домінуючий вплив на величину $\Delta E_{i\neq}$ має електронегативність N-замісників та стеричне напруження, а не внутрішньомолекулярні взаємодії.

Ключові слова: іміни; інверсія; електронна густина; внутрішньомолекулярні взаємодії.

*Corresponding author: Tel.: +380938914786; e-mail address: Organik_NV@mail.ru

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081504

HN- И N-МЕТИЛИМИНЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА, АЦЕТАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОНА: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ АТОМА АЗОТА

Наталья В. Куцик-Савченко*, Олег С. Лебедь, Александр В. Просьяник

Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепропетровск, 49000, Украина

Аннотация

Методом DFT рассчитаны геометрические и электронные параметры иминов, исследованы передача электронных эффектов и факторы, влияющие на барьеры инверсии атома N (ΔE_i^\ddagger). Установлено, что уменьшение отрицательных зарядов на атомах N и =C при N- и C-метилировании соответственно обусловлено большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом N; возрастание значений q^N с ростом степени C-метилирования вызвано увеличением сверхсопряжения метильных групп с разрыхляющими орбиталями связи C=N. Рассмотрены основные двух- и четырехэлектронные взаимодействия, влияющие на изменение барьеров инверсии атома N; доминирующее влияние на величину ΔE_i^\ddagger оказывают электроотрицательность N-заместителей и стерическое напряжение, а не внутримолекулярные взаимодействия.

Ключевые слова: имины; инверсия; электронная плотность; внутримолекулярные взаимодействия.

Введение

На протяжении последних 50 лет значительное внимание в химии иминов было уделено изучению инверсии атома N, взаимосвязи структура-барьер и влияния электронных взаимодействий на барьеры инверсии [1–13]. В некоторых работах рассматривались двухэлектронные взаимодействия молекулярных орбиталей (МО), оказывающие, по мнению авторов, определяющее влияние на величину барьера инверсии [8; 12]. При этом в работе [12] указано, что значения ΔE_i^\ddagger коррелируют с заселенностями неподеленных электронных пар (НЭП) атомов N (N^{LP}) в переходных состояниях (TS) инверсии. Соответственно величина барьера инверсии зависит не только от разности энергий НЭП атома N в основном (GS) и переходном (TS) состояниях [8], но и от распределения электронной плотности в молекуле вследствие проявления индукционного эффекта, эффектов сопряжения и сверхсопряжения.

Ранее при исследовании HN- и N-алкилформальдиминов методом DFT мы предложили подходы к изучению природы электронных эффектов и влияния молекулярной структуры на барьеры инверсии атома N [13]. Доказано, что больший отрицательный заряд на атоме N (q^N) в формальдимине по сравнению с N-алкилпроизводными обусловлен меньшей электроотрицательностью атома N по сравнению с атомом C. Увеличение значений q^N в ряду N-заместителей (Me < Et < i-Pr < t-Bu) вызвано возрастанием сверхсопряжения – переноса электронов от C–H-связей C-метильных групп к связи N–C, а не положительного индукционного эффекта N-алкильных групп. Анализ ключевых взаимодействий, наблюдающихся в GS и TS инверсии показал, что повышению барьеров

инверсии способствуют геминальные двухэлектронные взаимодействия НЭП атома N с орбиталями Ридберга соседних атомов, относительно стабилизирующие GS иминов, а также некоторые четырехэлектронные взаимодействия, усиливающиеся в TS инверсии.

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

Методика расчетов

Все расчеты проведены с применением метода DFT (PBE96) в базисном наборе атомных функций def2-TZVPP [14] при помощи программного комплекса PC GAMESS 7.0 [15]. 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 [16; 17]. Схема NPA была использована для получения значений атомных заселенностей и зарядов. Стерические четырехэлектронные взаимодействия получены в рамках теории NBO [17] с помощью программы NBO 4.M [18], внедренной в пакет PC GAMESS 7.0.

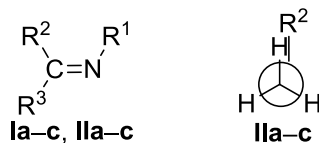
Результаты и обсуждение

В основных и переходных состояниях инверсии атома N для иминов (**Ia-c**, **IIa-c**) (схема) наблюдается одинаковая предпочтительная конформация, что позволяет проведение сравнительного анализа их геометрических параметров (табл. 1).

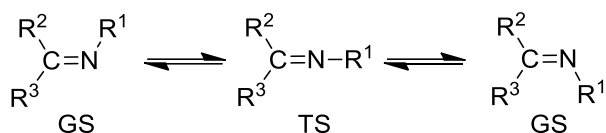
Geometric parameters of imines (Ia–c, IIa–c)

Таблица 1

Геометрические параметры иминов (Ia–c, IIa–c)



Compounds	H ₂ C=NH		MeHC=NH			Me ₂ C=NH		H ₂ C=NMe		MeHC=NMe			Me ₂ C=NMe	
	(Ia)	TS	(Ib)	Z-GS	TS	(Ic)	TS	(IIa)	TS	(IIb)	Z-GS	TS	(IIc)	TS
<i>l</i> _{N-H1(C1)} , Å	1.030	0.994	1.028	1.032	0.994	1.030	0.993	1.449	1.390	1.449	1.449	1.393	1.446	1.393
<i>l</i> _{C-H2(C2)} , Å	1.104	1.118	1.108	1.500	1.122	1.510	1.526	1.108	1.119	1.112	1.505	1.124	1.513	1.529
<i>l</i> _{C-H3(C3)} , Å	1.100	1.118	1.494	1.103	1.513	1.505	1.526	1.096	1.119	1.494	1.102	1.517	1.508	1.529
<i>l</i> _{C=N} , Å	1.273	1.239	1.277	1.276	1.241	1.282	1.246	1.270	1.241	1.272	1.276	1.242	1.281	1.247
$\theta_{C=N-H1(C1)}$, °	110.8	180.0	110.8	110.3	179.2	110.3	180.0	118.0	179.3	118.2	121.9	178.2	122.9	178.6
$\theta_{N=C-H2(C2)}$, °	125.2	123.2	122.9	128.2	121.5	125.3	123.2	123.5	123.2	121.2	130.7	121.4	127.9	123.3
$\theta_{N=C-H3(C3)}$, °	118.6	123.2	121.6	116.4	126.1	118.8	123.2	119.2	123.3	122.4	115.2	126.3	117.6	123.9
$\theta_{H2(C2)C-H3(C3)}$, °	116.2	113.6	115.5	115.4	112.5	115.9	113.6	117.4	113.5	116.5	114.2	112.3	114.5	113.4



Scheme. Process of N atom inversions in imine (Ia–c, IIa–c)

Схема. Процесс инверсии атома N в имидах (Ia–c, IIa–c)

Длина связей N–H (l_{N-H1}) и N–C¹ (l_{N-C1}) в имидах (Ia–c, IIa–c) практически постоянна и не зависит от заместителя у иминного атома C; укорочение связей в TS по сравнению с GS обусловлено изменением гибридизации атома N – переходом из sp^2 - в sp -гибридное состояние. Цис-ориентированные относительно N-заместителя связи C–H²(C²) ($l_{C-H2(C2)}$) длиннее транс-расположенных связей C–H³(C³) ($l_{C-H3(C3)}$). Длина связей C=N ($l_{C=N}$) в GS и TS иминов (Ia–c, IIa–c) практически не зависит от N-заместителей и возрастают со степенью метилирования иминного атома C. Эти изменения могут быть вызваны увеличением стерического отталкивания между N- и C-заместителями, что, однако, не объясняет удлинение связей C=N в TS. Вероятно, изменения длины связей C–H²(C²), C–H³(C³) и C=N обусловлены соответствующими двух- и четырехэлектронными внутримолекулярными взаимодействиями.

В HN-имидах (Ia–c) угол при атоме N практически постоянен ($\theta_{C=N-H1}$ 110.5°±0.25°), тогда как в MeN-имидах он значительно больше и возрастает с введением C-метильных групп. Валентные углы при иминном атоме C ($\theta_{N=C-H2(C2)}$ и $\theta_{N=C-H3(C3)}$) вследствие стерического напряжения между цис-ориентированными

C- и N-заместителями, как правило, значительно отличаются между собой – углы $\theta_{N=C-H2(C2)}$ на 7°–15° больше углов $\theta_{N=C-H3(C3)}$. В E-изомерах иминов (Ib, IIb) эти углы практически равны из-за большего стерического взаимодействия между цис-расположенными НЭП атома N и C-метильной группой. Следует отметить, что в HN-имидах (Ia–c) угол $\theta_{C=N-H1}$ оказывается конфигурационно стабильнее углов $\theta_{N=C-H2,3}$, зависящих как от ориентации относительно связи N–H, так и от C-заместителя – даже для иминов (Ia, E-Ib) с цис-расположением связей N–H и C–H наличие транс-метильной группы приводит к изменению углов $\theta_{N=C-H2,3}$ на ~3.0° при постоянном угле $\theta_{C=N-H1}$.

В результате анализа электронных параметров (табл. 2) обнаружено, что при переходе от HN-к MeN-имидам электронная заселенность НЭП атома N и отрицательный заряд на атоме N уменьшаются на ~0.048–0.050e (0.074–0.075e) и 0.203–0.210e (0.279–0.285e) в GS (TS) соответственно, что может быть обусловлено большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом H [19]. В то же время при переходе из GS в TS заселенность N^{Lp} уменьшается, тогда как заряды q^N увеличиваются. Последовательное C-метилирование приводит к незначительному уменьшению значений N^{Lp} в GS и увеличению в TS, а также к повышению отрицательных зарядов на атоме N (на ~0.035e в GS и 0.040e в TS) с одновременным резким снижением отрицательных зарядов на иминном атоме C (q^C) (на ~0,360e в GS и 0.340e в TS).

Table 2

Electronic and energy parameters of imines (Ia–c, IIa–c)

Таблица 2

Электронные и энергетические параметры иминов (Ia–c, IIa–c)

$R_2R_3C=NR_1$		N^{LP}, e	q^N, e	q^C, e	$\%p$	EnN, kJ/mol	ΔEnN , kJ/mol	E, Hartree	ΔE_i^\ddagger , kJ/mol
$H_2C=NH$ (Ia)	GS	1.941	-0.562	-0.073	58.74	-969.75	519.42	-94.5486	114.6
	TS	1.847	-0.677	0.011	99.90	-450.33		-94.5049	
$MeHC=NH$ (Ib)	E-GS	1.940	-0.591	0.111	58.80	-945.60	519.35	-133.8321	115.0
	Z-GS	1.935	-0.575	0.112	59.83	-928.04	501.79	-133.8310	112.1
	TS	1.847	-0.702	0.188	99.90	-426.25		-133.7883	
$Me_2C=NH$ (Ic)	GS	1.936	-0.594	0.282	60.00	-907.82	504.04	-173.1117	116.8
	TS	1.858	-0.722	0.350	99.92	-403.78		-173.0672	
$H_2C=NMe$ (IIa)	GS	1.893	-0.352	-0.092	66.65	-831.65	410.83	-133.8175	116.0
	TS	1.773	-0.398	-0.010	99.91	-420.82		-133.7733	
$MeHC=NMe$ (IIb)	E-GS	1.891	-0.374	0.098	66.63	-811.54	412.07	-173.0996	117.1
	Z-GS	1.887	-0.372	0.099	68.32	-767.85	368.38	-173.0937	101.6
	TS	1.773	-0.417	0.173	99.91	-399.470		-173.0550	
$Me_2C=NMe$ (IIc)	GS	1.886	-0.390	0.273	68.63	-750.08	370.43	-212.3735	106.6
	TS	1.783	-0.432	0.336	99.94	-379.65		-212.3329	

При этом если увеличение отрицательных значений q^N в TS можно объяснить повышением электроотрицательности атома N при переходе из тригонального в линейное состояние, то остальные изменения в величинах N^{LP} и q^N могут быть связаны с переносом электронной плотности за счет внутримолекулярных взаимодействий. На это могут указывать разные значения N^{LP} и q^N для Z- и E-изомеров.

Энергия НЭП атома N (EnN) в иминов (Ia–c, IIa–c) повышается с увеличением степени метилирования иминного атома C, а разница энергий НЭП между TS и GS (ΔEnN) – уменьшается (табл. 2). В случае HN-иминов (Ia–c) при минимальных стерических взаимодействиях величины ΔEnN в целом изменяются антибатно расчетным барьерам инверсии (ΔE_i^\ddagger – разность между полными энергиями TS и GS). В случае же MeN-иминов, имеющих одинаковые *цис*-заместители (IIa и E-IIb, Z-IIb и IIc), наоборот, с увеличением значений ΔEnN барьеры инверсии возрастают. Наблюдающееся при введении C-метильной группы во всех парах иминов с одинаковыми *цис*-заместителями (Ia и E-Ib, Z-Ib и Ic, IIa и E-IIb, Z-IIb и IIc) повышение барьеров инверсии, даже при возрастании стерического отталкивания и углов $\theta_{C=N-C_1}$, может быть обусловлено увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома C в результате замены атома H на Me-группу. Интересно, что для HN-иминов барьеры инверсии преимущественно возрастают с увеличением *p*-характера НЭП атома N ($\%p$), тогда как для MeN-иминов наблюдается обратная зависимость (табл. 2). В целом для рассматриваемых иминов отсутствуют

предложенные ранее зависимости – снижение барьеров инверсии атома N с уменьшением значений ΔEnN [8], увеличением *p*-характера НЭП и валентного угла $\theta_{C_1=N-N_1(C_1)}$ [1].

Совокупность приведенных противоречивых данных требует дополнительного рассмотрения факторов, влияющих на передачу электронных эффектов N- и C-заместителей и барьеры инверсии атома N. Ранее мы отмечали, что они существенно зависят от двух- и четырехэлектронных взаимодействий локализованных MO; при этом перенос электронной плотности от атома N связан с энергиями двухэлектронных взаимодействий, в которых принимают участие орбитали атома N. Суммарное изменение энергий взаимодействий ($\Delta \Sigma E$) определено как разность энергий взаимодействий 1–15 ($\Sigma E(1-15)$), приводящих к переносу электронной плотности от атома N, и взаимодействий (16–28) ($\Sigma E(16-28)$), компенсирующих ее отток (табл. 3). С целью анализа взаимодействия (1–28) разбиты на 4 группы, в которых учитывается влияние N-заместителей (гр. 1), иминного атома C (гр. 2), связей иминного атома C с заместителями (гр. 3) и связей C–H C-метильных групп (гр. 4) (табл. S1 в Дополнительных материалах).

Из данных табл. 3 следует, что для GS и TS иминов (Ia–c, IIa–c) сумма энергий взаимодействий 1–15 значительно больше суммы энергий взаимодействий 16–28, то есть их суммарное влияние должно приводить к оттоку электронной плотности от атома N. При этом значения $\Delta \Sigma E$ как в GS, так и TS снижаются с ростом степени метилирования иминного атома C, что объясняет наблюдающееся увеличение отрицательного заряда q^N при последовательном введении C-метильных групп.

Table 3

Total energies of the two-electron donor-acceptor interactions responsible for the transfer of electron density from the N atom in imines (Ia–c, IIa–c)

Таблица 3

Суммарные энергии двухэлектронных донорно-акцепторных взаимодействий, ответственных за перенос электронной плотности у атома N в имидах (Ia–c, IIa–c)

R ₂ R ₃ C=NR ₁		The total energies of interactions, kJ/mol						
		ΔΣE ¹	ΔΣE ²	ΔΣE ³	ΔΣE ⁴	ΣE(1–15)	ΣE(16–28)	ΔΣE
H ₂ C=NH (Ia)	GS	2.6	47.0	53.4	0.0	142.1	39.1	103.0
	TS	8.6	32.3	124.1	0.0	228.3	63.3	165.0
MeHC=NH (Ib)	E-GS	6.0	52.7	67.2	-31.3	170.4	75.8	94.6
	Z-GS	4.7	53.1	67.3	-34.6	175.4	84.9	90.5
Me ₂ C=NH (Ic)	GS	17.7	33.3	132.9	-35.7	255.3	107.1	148.2
	TS	5.0	59.9	83.3	-69.1	209.4	130.3	79.1
H ₂ C=NMe (IIa)	GS	19.2	41.4	143.5	-72.2	287.3	155.4	131.9
	TS	27.1	29.2	33.4	0.0	194.3	104.6	89.7
MeHC=NMe (IIb)	GS	27.0	16.5	118.3	0.0	352.4	190.6	161.8
	E-GS	29.3	38.1	45.1	-29.5	226.0	143.0	83.0
Me ₂ C=NMe (IIc)	Z-GS	24.5	37.1	47.7	-39.0	238.4	168.1	70.3
	GS	39.2	17.1	121.4	-33.0	381.1	236.4	144.7
Me ₂ C=NMe (IIc)	GS	27.9	46.2	63.6	-71.1	273.9	207.3	66.6
	TS	42.2	17.1	135.7	-66.2	407.0	278.2	128.8

Суммарная энергия взаимодействий гр. 1 (ΔΣE¹) при переходе от HN- к соответствующим MeN-имидам увеличивается в GS (TS) на 19.8–24.5 (18.4–23.0) кДж/моль. Следовательно, введение Me-группы способствует переносу электронной плотности от атома N и уменьшению отрицательного заряда на нем. Следует отметить, что даже в этом случае при отсутствии взаимодействий, прямо связанных с орбиталями C-заместителей, наблюдается определенное влияние последних – значения ΔΣE¹ для иминов (Ia–c) возрастают на 3.4 (10.6) кДж/моль в GS (TS), а для иминов (IIa–c) – на 4.8 (15.2) кДж/моль.

Суммарное влияние взаимодействий гр. 2 (ΔΣE²) также способствует оттоку электронной плотности от атома N, но при этом уже для HN-иминов величины ΔΣE² значительно больше (на 14–28 кДж/моль), чем для соответствующих MeN-производных. Последовательное введение C-метильных групп приводит к повышению суммарных энергий взаимодействий 7–9 (ΣE_{7–9}) в GS иминов (Ia–c, IIa–c), в TS иминов (Ia–c) и к снижению в TS иминов (IIa–c). Суммарная же энергия взаимодействий 20–21 (ΣE_{20–21}) в GS и TS рассматриваемых иминов, напротив, систематически уменьшается (табл. S1 в Дополнительных материалах). Возможно, наблюдающееся при C-метилировании антибатное изменение значений ΣE_{7–9} и ΣE_{20–21} обусловлено повышением эффективной электроотрицательности иминного атома C, приводящей к снижению энергии орбиталей Ридберга RY_C^{*} и остовных орбиталей CR_C,

а также соответствующему увеличению энергий взаимодействий 7–9 и уменьшению эффективности взаимодействий 20–21.

Взаимодействия гр. 3, отражающие влияние замены связей C–H на связи C–C, также приводят к снижению отрицательного заряда на атоме N; при этом значения ΔΣE³ также больше для HN-иминов, чем для соответствующих MeN-производных. Показательно, что по мере замены орбиталей σ_{C–H}^{*} на σ_{C–C}^{*} суммарная энергия взаимодействий (10–13) (ΣE_{10–13}) увеличивается, тогда как при замене орбиталей σ_{C–H} на σ_{C–C} суммарная энергия взаимодействий 22–24 (ΣE_{22–24}) систематически снижается (табл. S1 в Дополнительных материалах). Это обусловлено тем, что орбитали σ_{C–C}^{*} являются лучшим внутренним акцептором, тогда как орбитали σ_{C–H} – лучшим внутренним донором [20]. В целом можно говорить об инкрементах Me-групп – в среднем введение одной группы приводит к увеличению значений ΔΣE³ в GS (TS) на ~15.0 (~9.0) кДж/моль.

Суммарное влияние взаимодействий гр. 4 (ΔΣE⁴), наоборот, способствует притоку электронной плотности к атому N. Для этой группы характерно практическое отсутствие влияния N-заместителей и аддитивность вкладов C-метильных групп – введение одной группы приводит к уменьшению значений ΔΣE⁴ на 33.0–41.0 кДж/моль в GS и 33.0–36.0 кДж/моль в TS. Подача электронной плотности происходит вследствие сверхсопряжения C–H связей Me-групп с разрыхляющими орбиталями связи C=N

(табл. S1 в Дополнительных материалах). Именно эти взаимодействия отвечают за наблюдающееся увеличение как отрицательного заряда на атоме N, так и длины связи C=N с ростом степени C-метилирования. Аналогично удлинение *цис*-расположенных относительно N-заместителей связей C–H²(C²) обусловлено большей эффективностью отрицательного сверхсопряжения НЭП атома N с *транс*-ориентированными разрыхляющими орбиталями связей C–H²(C²).

Существенное снижение заселенности НЭП атома N при переходе из GS в TS для всех рассматриваемых иминов обусловлено резким (на 100–120 кДж/моль) увеличением эффективности взаимодействий (10, 11) $nN \rightarrow \sigma^*_{C-H_{2,3}(C_{2,3})}$. Уменьшение значений N^{LP} в Z-изомерах (**Ib**, **IIb**) по сравнению с E-изомерами и в GS при C-метилировании связано с повышением суммарной эффективности взаимодействий (7, 10, 11) (табл. S1 в Дополнительных материалах).

Таким образом, снижение отрицательного заряда на атоме N при введении N-метильных групп обусловлено двумя факторами – большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом H и влиянием двухэлектронных взаимодействий. При этом последние имеют подчиненный характер; в противном случае при наличии только двухэлектронных взаимодействий отрицательный заряд q^N был бы больше в MeN-иминах вследствие меньшего переноса электронной плотности от атома N, чем в соответствующих HN-иминах. Относительное увеличение значений q^N с ростом степени C-метилирования иминов обусловлено эффектом сверхсопряжения, а не смещением электронов по σ -связи C–N.

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии атома N в иминах (**Ia–c**, **IIa–c**) рассмотрены взаимодействия НЭП и непосредственно связанных с атомом N локализованных МО, оказывающих, по нашему мнению, основное влияние на энергетику процесса (табл. S2 в Дополнительных материалах) – двухэлектронные взаимодействия, стабилизирующие GS и/или TS (взяты со знаком «–») и четырехэлектронные взаимодействия, дестабилизирующие рассматриваемые состояния (взяты со знаком «+»).

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 $\Delta \Sigma E^i$ указывают на стабилизацию GS (TS) за счет данных взаимодействий, положительные – на их дестабилизацию. Суммарное влияние взаимодействий на изменение барьера инверсии в каждой подгруппе ($\Delta \Sigma E^i$) получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{TS} - \Sigma E^i_{GS}$; положительные 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 TS 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 $\Delta E^c = E^c_{TS} - E^c_{GS}$ пропорциональны их вкладам в величины ΔE_i^{\ddagger} .

Анализ суммарных энергий взаимодействий (табл. 4) показывает, что для всех рассматриваемых иминов разность $\Delta \Sigma \Sigma E^i$ имеет отрицательное значение, то есть суммарное влияние электронных взаимодействий должно приводить к снижению барьера инверсии атома N. При влиянии на последние только рассматриваемых взаимодействий введение к атому N метильной группы вместо атома H должно вызывать уменьшение значений ΔE_i^{\ddagger} в связи с увеличением относительной стабилизации TS на 64.1–99.5 кДж/моль. Введение C-метильных групп в HN-имины (**Ia–c**) также приводит к большей стабилизации TS по сравнению с GS; при этом значения $\Delta \Sigma \Sigma E^i$ изменяются практически аддитивно, возрастая на ~4.0 кДж/моль при введении одной метильной группы. В то же время C-метилирование практически не оказывает влияния на разность суммарных энергий взаимодействий ΔE^c в иминах (**Ia**) и (**Ic**), а следовательно, и на величины ΔE_i^{\ddagger} .

Total energies of the main interactions that affect the energetics of the nitrogen inversion process in imines (**Ia–c**, **IIa–c**)

Таблица 4

Суммарные энергии основных взаимодействий, влияющих на энергетику процесса инверсии атома N в имидах (**Ia–c**, **IIa–c**)

R ₂ R ₃ C=NR ₁		Total energies of interactions, kJ/mol									
		ΣΣT ¹⁻⁵	ΔΣΣE ¹⁻⁵	ΣΣE ^{6,7}	ΔΣΣE ^{6,7}	ΣΣE ⁸⁻¹⁰	ΔΣΣE ⁸⁻¹⁰	ΣE ⁱ	ΔΣΣE ⁱ	E _c	ΔE _c
H ₂ C=NH (Ia)	GS	-2.6	-11.0	-46.6	-4.2	-1.0	-54.9	-50.2	-70.1	312.2	160.3
	TS	-13.6		-50.8		-55.9		-120.3		472.5	
MeHC=NH (Ib)	E-GS	-6.0	-19.1	-48.6	0.6	-5.1	-56.0	-59.7	-74.5	304.1	172.7
	Z-GS	-4.7	-20.4	-47.3	-0.7	-9.2	-51.9	-61.2	-73.0	323.6	153.2
Me ₂ C=NH (Ic)	GS	-5.0	-24.3	-54.7	0.0	-17.0	-54.2	-76.7	-78.5	326.9	160.7
	TS	-29.3		-54.7		-71.2		-155.2		487.6	
H ₂ C=NMe (IIa)	GS	-4.3	-86.3	-43.4	-19.2	-3.2	-63.3	-50.9	-168.8	547.1	346.6
	TS	-90.6		-62.6		-66.5		-219.7		893.7	
MeHC=NMe (IIb)	E-GS	-9.6	-92.7	-49.7	-6.7	-5.6	-79.0	-64.9	-178.4	545.7	357.2
	Z-GS	-18.2	-84.1	-47.7	-8.7	-28.7	-55.9	-94.6	-148.7	582.4	320.5
Me ₂ C=NMe (IIc)	GS	-19.0	-90.4	-55.5	2.7	-30.8	-61.0	-105.3	-148.7	584.1	322.3
	TS	-109.4		-52.8		-91.8		-254.0		906.4	

Соответственно рассмотрение этих факторов ($\Delta\Sigma\Sigma E^i$, ΔE^c) не позволяет объяснить наблюдающееся при переходе от имида (**Ia**) к (**Ic**) незначительное (на 2.2 кДж/моль) увеличение барьера инверсии; причиной этого может быть, как указано ранее, повышение эффективной электроотрицательности иминного атома С. В N-метил-имидах (**IIa–c**) введение С-метильных групп, напротив, приводит к большей стабилизации GS относительно TS, что должно вызывать повышение барьеров инверсии, и существенно уменьшает значения ΔE^c , способствуя снижению величин ΔE_i^\ddagger . По-видимому, наблюдающееся значительное (на 9.4 кДж/моль) уменьшение барьеров инверсии в имидах (**IIc**) по сравнению с имином (**IIa**) вызвано доминирующим влиянием стерического напряжения.

Особый интерес вызывает анализ барьеров инверсии в имидах (**Ib**, **IIb**), Z- и E-изомеры которых имеют одинаковую электроотрицательность иминного атома С, изомеры имида (**Ib**) имеют равные углы $\theta_{C=N-N1}$, а одинаковые изомеры иминов (**Ib**, **IIb**) – сравнимые углы как $\theta_{N=C-N2(C2)}$, так и $\theta_{N=C-N3(C3)}$. В Z-изомерах по сравнению с E-изомерами возрастает стабилизация GS, но существенно уменьшается разность ΔE^c , что в итоге должно приводить к снижению барьеров инверсии. Действительно, значения ΔE_i^\ddagger в Z-изомерах ниже на 2.9 (**Ib**) и 15.5 (**IIb**) кДж/моль. По-видимому, значительное (на 10.5 кДж/моль) уменьшение барьеров в имидах (Z-**IIb**) относительно имида (Z-**Ib**) обусловлено доминирующим влиянием стерического напряжения в результате введения N-

метильной группы. Небольшое увеличение барьера в имидах (E-**IIb**) по сравнению с имином (E-**Ib**) является результатом введения более электроноакцепторной N-метильной группы. Аналогичное повышение барьеров инверсии в имидах (**Ic**, **IIc**) относительно Z-изомеров иминов (**Ib**, **IIb**), как и в E-изомерах иминов (**Ib**, **IIb**) относительно иминов (**Ia**, **IIa**), вызвано увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома С. Полученные данные подчеркивают доминирующее влияние на барьеры инверсии электроотрицательности заместителей у атома N и стерического отталкивания по сравнению с внутримолекулярными взаимодействиями, вносящими определенный вклад в величины ΔE_i^\ddagger .

В группах 1–5 рассмотрены взаимодействия, в которых участвуют орбитали N-заместителя (табл. S2 в Дополнительных материалах). Введение MeN-группы, как и отмечалось ранее, в основном увеличивает стабилизацию TS, но относительная стабилизация при последовательном С-метилировании возрастает значительно меньше ($\Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(IIc)} - \Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(IIa)} = 3.0$ кДж/моль), чем в HN-имидах ($\Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(Ic)} - \Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(Ia)} = 13.3$ кДж/моль). Большая чувствительность HN-иминов к С-метилированию, вероятно, вызвана отсутствием нивелирующего влияния более электроноакцепторной N-метильной группы. В целом С-метилирование практически одинаково влияет на изменение энергий стабилизации TS иминов (**Ia**, **c**) и (**IIa**, **c**) ($\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(IIa)} - \Sigma\Sigma E^{1-5}_{(Ic)}$ равны 15.7 и 17.8 кДж/моль соответственно). Значительное

различие этих величин для GS рассматриваемых иминов (2.4 и 14.8 кДж/моль), по-видимому, вызвано изменением валентного угла при атоме N в имидах (**IIa-c**). Действительно, наибольшие изменения в энергии наблюдаются для взаимодействий групп 1 и 4, зависящих от эффективности перекрывания взаимодействующих орбиталей (табл. S2 в Дополнительных материалах).

В группах 6, 7 рассмотрены взаимодействия, связанные с орбиталями иминного атома C (табл. S2 в Дополнительных материалах). Введение MeN-группы практически не влияет на стабилизацию GS, а лишь изменяет стабилизацию TS. Относительная стабилизация $\Delta\Sigma E^{6,7}$ уменьшается в ряду иминов **(a)**>**(b)**>**(c)**, особенно для N-метилпроизводных, способствуя увеличению барьеров инверсии. Большее изменение значений $\Delta\Sigma E^{6,7}$ в имидах (**IIa-c**) является результатом больших энергий стабилизации их TS по сравнению с TS иминов (**Ia-c**).

В группах 8–10 рассмотрены взаимодействия, в которых участвуют орбитали связей иминного атома с его заместителями (табл. S2 в Дополнительных материалах). Суммарная стабилизация GS и TS ($\Sigma\Sigma E^{8-10}$) рассматриваемых иминов возрастает как при переходе HN- к MeN-имидам, так и при последовательном введении C-метильных групп. В последнем случае замена связей C–H на C–Me (имины **Ia, c** и **IIa, c**) не влияет на значения $\Delta\Sigma E^{8-10}$ и соответственно на величины ΔE_i^\ddagger . В этой связи очень показательными являются практически одинаковые значения $\Delta\Sigma E^8$, учитывающие взаимодействие НЭП атома N с орбиталями связей =C–N(C) в имидах (**Ia, c**; **IIa, c**). Эти данные отрицают предполагавшееся ранее доминирующее влияние на барьеры инверсии атома N взаимодействий типа $nN \rightarrow \sigma_{C-X_{1,2}}^*$ [8], по крайней мере для связей C–H и C–C.

Выводы

Проведенный анализ электронного строения и барьеров инверсии атома N иминов формальдегида, ацетальдегида и ацетона показал, что снижение отрицательного заряда на атоме N при введении N-метильных групп обусловлено большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом H и влиянием двухэлектронных взаимодействий; относительное увеличение значений q^N с ростом степени C-метилирования иминов

обусловлено эффектом сверхсопряжения, а не +I-эффектами C-метильных групп.

Для исследуемых иминов не наблюдается снижение барьеров инверсии атома N с уменьшением значений ΔE_{nN} , увеличением *p*-характера НЭП и валентного угла $\theta_{C1=N-N1(C1)}$. Суммарное влияние рассмотренных двух- и четырехэлектронных взаимодействий при введении N- и C-метильных групп должно приводить к снижению барьеров инверсии вследствие большей стабилизации ПС по сравнению с ОС. Увеличение барьеров инверсии при введении N- и/или C-метильных групп в основном обусловлены большей электроотрицательностью атома C и/или повышением эффективной электроотрицательности иминного атома C. Значительное уменьшение барьера инверсии имида ацетона (**IIc**) по сравнению с формальдимидом (**IIa**) вызвано доминирующим влиянием стерического напряжения.

Дополнительные материалы размещены на сайте журнала <http://chemistry.dnu.dp.ua>.

Библиографические ссылки

- [1] Lehn J. M. Nitrogen inversion experiment and theory / J. M. Lehn // *Top. Curr. Chem.* – 1970. – Vol. 15/3. – P. 311–377.
- [2] Kessler H. Detection of Hindered Rotation and Inversion by NMR Spectroscopy / H. Kessler // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1970. – Vol. 9, № 3. – P. 219–235.
- [3] Raban M. Investigation of the mechanism of syn–anti-isomerism in imines using CNDO/2 calculations / M. Raban // *Chem. Commun.* – 1970. – P. 1415–1416.
- [4] Protonenresonanz-Untersuchungen zur syn-anti-Isomerisierung von Iminen / D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1967. – Bd. 708. – S. 36–50.
- [5] Jennings W. B. The Mechanism of Interconversion of (Z)- and (E)-Ketimines / W. B. Jennings, D. R. Boyd // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, № 20. – P. 7187–7188.
- [6] Dynamic Stereochemistry of Imines and Derivatives. Part IX. The Mechanism of *E-Z* Isomerization in N-Alkylimines / W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd, R. M. Campbell // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1976. – № 13. – P. 1501–1506.
- [7] Lehn J. M. An ab initio SCF-LCAO-MO Study of the Nitrogen Inversion Barriers in Methylenimine, Diimide and Carbodiimide / J. M. Lehn, B. Munsch // *Theor. Chim. Acta (Berl.)* – 1968. – Bd. 12. – S. 91–94.
- [8] Brown C. Z-E isomerisation of N-sulphenylimines / C. Brown, B. T. Grayson, R. F. Hudson // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1979. – № 4. – P. 427–434.
- [9] Dawson W. H. Syn-anti- Isomerization of the N-Heptafluoroisopropylimine of Hexafluoroacetone; Steric Effects or Negative Hyperconjugation? / W. H. Dawson, D. H. Hunter, C. J. Willis // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1980. – № 18 – P. 874–875.
- [10] Просяник А.В. Синтез и стереохимия иминов и азиридинов: дисс. ... д-ра. хим. наук: 02.00.03 /

- A. В. Просяник– Д., 1987. – 570 с.
- [11] Prosyaniк A. V. Theoretical Studies on Z, E-Isomerization of HN- and N-Alkylimines / A. V. Prosyaniк, D.Yu. Afanasiev, D.V. Fedoseyenko // Current Friends in Computational Chemistry: Abstracts of present. – Jackson, 2004. – P. 141–144.
- [12] Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: A computational study / S. He, Y. Tan, X. Xiao [et al.] // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2010. – Vol. 951. – P. 7–13.
- [13] Куцик-Савченко Н. В. NH- и N-алкилформальдимины: электронное строение и барьеры инверсии атома азота / Н.В. Куцик-Савченко, О.С. Лебедь, А.В. Просяник // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – N 1. – С. 15–23.
- [14] Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Phys. Chem.Chem. Phys. – 2005. – Vol. 7. – P. 3297–3305.
- [15] General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [at al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14., N 11. – P. 1347–1363.
- [16] REED A.E. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint / A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold // Chem. Rev. – 1988. – Vol. 88, N 6. – P. 899–926.
- [17] Badenhoop J. K. Natural bond orbital analysis of steric interactions / J. K. Badenhoop, F. Weinhold // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 107, N 14. – P. 5406–5421.
- [18] NBO 4.M. E. D. Gledening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold – Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 1999.
- [19] Mullay J. Atomic and group electronegativities / J. Mullay // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106, № 20. – P. 5842–5847.
- [20] Structural Theory of Organic Chemistry / N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates, F. Bernardi // Top. Curr. Chem. – 1977. – Vol.70. – 502 p.
- [7] Lehn, J. M., & Munsch, B. (1968). An ab initio SCF-LCAO-MO Study of the Nitrogen Inversion Barriers in Methylenimine, Diimide and Carbodiimide. *Theor. Chim. Acta*, 12, 91–94.
- [8] Brown, C., Grayson, B. T., & Hudson, R. F. (1979). Z-E isomerisation of N-sulphenylimines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (4), 427–434.
- [9] Dawson, W. H., Hunter, D. H., & Willis, C. J. (1980). Syn-anti- Isomerization of the N-Heptafluoroisopropylimine of Hexafluoroacetone; Steric Effects or Negative Hyperconjugation? *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (18), 874–875.
- [10] Prosyaniк, A. V. (1987). [*Synthesis and stereochemistry of imines and aziridines*]. (Unpublished doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Russian).
- [11] Prosyaniк, A. V., Afanasiev, D. Yu., & Fedoseyenko, D. V. (2004). Theoretical Studies on Z, E-Isomerization of HN- and N-Alkylimines (p. 141-144). *Current Trends in Computational Chemistry*. Jackson, USA.
- [12] He, S., Tan, Y., Xiao, X., Zhu, L., Guo, Y., Li, M., Tian, A., Pu, X., & Wong, N. B. (2010). Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: A computational study. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 951, 7–13.
- [13] Kutsik-Savchenko, N. V., Lebed, O. S., & Prosyaniк, A. V. (2014). NH- and N-alkylformaldimines: the electronic structure and inversion barriers of nitrogen atom. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 15–23 (in Russian).
- [14] Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). 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.*, 7, 3297–3305.
- [15] 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. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14(11), 1347–1363.
- [16] Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* 88(6), 899–926.
- [17] Badenhoop, J. K., & Weinhold, F. (1997). Natural bond orbital analysis of steric interactions. *J. Chem. Phys.*, 107(14), 5406–5421.
- [18] Gledening, E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., & Weinhold, F. NBO 4.M. (1999). [Computer software]. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.
- [19] Mullay, J. (1984). Atomic and group electronegativities. *J. Am. Chem. Soc.*, 106(20), 5842–5847.
- [20] Epiotis, N. D., Cherry, W. R., Shaik, S., Yates, R., & Bernardi, F. (1977). Structural Theory of Organic Chemistry. *Top. Curr. Chem.*, 70, 502 p.

References

- [1] Lehn, J. M. (1970). Nitrogen inversion experiment and theory. *Top. Curr. Chem.*, 15(3), 311–377.
- [2] Kessler, H. (1970). Detection of Hindered Rotation and Inversion by NMR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9(3), 219–235.
- [3] Raban, M. (1970). Investigation of the mechanism of syn-anti-isomerism in imines using CNDO/2 calculations. *Chem. Commun.* 1415–1416.
- [4] Wurmb-Gerlich, D., Vögtle F., Mannschreck, A., & Staab, H. A. (1967). The study of syn-anti Isomerization of Imines by proton magnetic resonance. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 708, 36–50.
- [5] Jennings, W. B., & Boyd, D. R. (1972). The Mechanism of Interconversion of (Z)- and (E)-Ketimines. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(20), 7187–7188.
- [6] Jennings, W. B., Al-Showiman, S., Boyd, D. R., & Campbell, R. M. (1976). Dynamic Stereochemistry of Imines and Derivatives. Part IX. The Mechanism of E-Z Isomerization in N-Alkylimines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (13), 1501–1506.