

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
«УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

КУЦИК-САВЧЕНКО НАТАЛИЯ ВИКТОРОВНА

УДК 547.415.3; 544.122.2

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ ИМИНОВ

02.00.03 – органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени **кандидата химических наук**

Научный руководитель

ПРОСЯНИК Александр Васильевич

доктор химических наук,

профессор

Днепропетровск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5

РАЗДЕЛ 1

ИНВЕРСИЯ АТОМА АЗОТА В ИМИНАХ (литературный обзор).....	11
1.1 Механизмы термической Z,E-изомеризации иминов.....	11
1.2 Влияние заместителей у атома азота на процесс инверсии иминов.....	14
1.2.1 Стерическое влияние заместителей у иминогруппы.....	14
1.2.2 Влияние электроноакцепторности заместителей у атома азота.....	16
1.2.3 Влияние гетероатомов при иминном атоме азота.....	19
1.3 Механизмы термической топомеризации N-сульфенилиминов... 21	21
1.3.1 Доводы в пользу инверсионного механизма топомеризации N-сульфенилиминов, приведенные в литературных данных.....	24
1.3.2 Анализ экспериментальных и расчетных данных по барьерам топомеризации N-сульфенилиминов.....	27
1.3.3 Корреляционный анализ влияния заместителей у атома азота на барьеры инверсии.....	33
1.3.4 Корреляционный анализ влияния заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии.....	39

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ.....	43
2.1 Оптимизация строения основных состояний инверсии.....	43
2.2 Поиск переходных состояний инверсии.....	44
2.3 Расчет электронных параметров и энергий внутримолекулярных взаимодействий.....	46

РАЗДЕЛ 3

НН- И N-АЛКИЛИМИНЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА АЦЕТАЛЬДЕГИДА И

АЦЕТОНА: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ...	48
3.1 NH- и N-Алкилформальдимины.....	49
3.2 NH- и N-метилямины формальдегида, ацетальдегида и ацетона.....	72

РАЗДЕЛ 4

NH- И N-АЛКИЛИМИНЫ СОДЕРЖАЩИЕ У ИМИННОГО АТОМА УГЛЕРОДА ЭЛЕМЕНТЫ 2-ГО И 3-ГО ПЕРИОДОВ: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ.....	92
4.1 NH-имины.....	93
4.2 N-Алкилимины.....	126

РАЗДЕЛ 5

N-СУЛЬФЕНИЛ-, СУЛЬФИНИЛ- И СУЛЬФОНИЛИМИНЫ: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ.....	150
5.1 N-метил- и N-сульфенилформальдимины.....	151
5.2 N-этил- и N-метилсульфенилимины с различными заместителями у иминного атома углерода.....	157
5.3 N-Сульфенил-, N-сульфинил-, N-сульфонилимины формальдегида и ацетона.....	186
5.4 N-Арилсульфенил-, N-арилсульфинил-, N-арилсульфонилимины 2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона.....	196
ВЫВОДЫ.....	209
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	211
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	232
Приложение А. Активационные параметры термической Z,E-изомеризации иминов.....	233
Приложение Б Структуры и полные энергии основных и переходных состояний иминов 3.1–3.9.....	241
Приложение В Структуры и полные энергии основных и переходных состояний иминов 4.1–4.11, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25.....	249
Приложение Г Структуры и полные энергии основных и переходных состояний иминов 5.1–5.26.....	268

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОС – основное состояние инверсии

ПС – переходное состояние инверсии

ΔE_i^{\ddagger} – барьер инверсии

$\Delta G_{298}^{\ddagger}$ – энергия активации процесса топомеризации

НЭП – неподеленная электронная пара

N^{LP} – заселенность неподеленной электронной пары атома азота

$\%p$ – p-характер НЭП атома азота

q^N – заряд на атоме азота

$l_{C=N}$ – длина связи C=N

ΔE^i – суммарные энергии взаимодействий, входящих в одну группу; положительные значения ΣE^i указывают на дестабилизацию ОС (ПС) за счет рассматриваемых взаимодействий, отрицательные – на их стабилизацию

$\Delta \Sigma E^i$ – суммарное влияние взаимодействий группы на изменение барьера инверсии конкретного имина; получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{ПС} - \Sigma E^i_{ОС}$; отрицательные значения $\Delta \Sigma E^i$ указывают на снижение барьера инверсии за счет рассматриваемых взаимодействий, положительные – на его повышение

χ – электроотрицательность

σ_i – константа, характеризующая индукционный эффект заместителя

σ_R – константа, характеризующая эффект сопряжения заместителя

σ_P – константа, характеризующая общее влияние заместителя

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Фундаментальные исследования в области органической химии связаны, прежде всего, с развитием химической теории, что позволяет лучше понять особенности электронного строения молекул и взаимного влияния атомов в молекулах, а также получать вещества с заданными свойствами.

Имины являются предметом многих теоретических и экспериментальных исследований [1–18], поскольку используются в качестве исходных и промежуточных веществ в органическом синтезе [19–23], образуют комплексные соединения с металлами, которые обладают каталитической [24–31] и биологической активностью [32–41], используются в качестве датчиков для металлических ионов [42–48] и молекулярных переключателей [49–52]. Исследование наиболее характерного для процесса Z,E-изомеризации иминов механизма инверсии имеет большое значение для развития теории органической химии, поскольку изучение влияния заместителей у иминогруппы на барьеры инверсии атома азота позволяет лучше понять влияние структурных (электронных и пространственных) факторов на особенности строения, реакционной способности и механизмов реакций органических соединений.

Процесс инверсии атома азота в имидах исследован достаточно подробно [53–62]. Однако многочисленные экспериментальные данные в основном получены для объектов с различными заместителями у иминогруппы, что затрудняет анализ влияния последних на барьеры инверсии атома азота, тогда как теоретические исследования квантово-химическими методами в целом направлены на определение величин барьеров инверсии. Отсутствие систематических исследований последовательности «структура-эксперимент-расчет» не позволяет обнаружить глубинную взаимосвязь между энергетическими и структурными параметрами молекул. Открытыми остаются вопросы о вкладах различных

двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий, в том числе, (p-d) π -сопряжения или отрицательного сверхсопряжения, в величины барьеров инверсии, не установлены причины снижения последних при переходе от N-алкил- к соответствующим N-сульфенилиминам и с увеличением степени окисления атома серы в ряду N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов.

Таким образом, систематическое исследование методами квантовой химии взаимосвязи между электронной структурой иминов и величинами барьеров инверсии атома азота является актуальным, поскольку только в этом случае можно обеспечить достоверный анализ факторов, которые влияют на изменение барьера инверсии, путем рассмотрения соединений, обладающих необходимыми заместителями у иминогруппы.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа является составной частью научных исследований, которые выполняются согласно планов Министерства образования и науки Украины по госбюджетным темам «Закономерности образования азот- и серусодержащих гетероциклов. Новые перегруппировки в условиях реакции Вильсмайера» (№ госрегистрации 0112U002060), «Новые синтетические методы дизайна азот- и серусодержащих биологически активных соединений» (№ госрегистрации 0115U003159), «Исследование методов синтеза, свойств и путей использования азотсодержащих соединений» (№ госрегистрации 0111U008598).

Цели и задачи исследования. Целью работы является установление методами квантовой химии взаимосвязи между структурой иминов, их электронным строением и барьерами инверсии атома азота, а также причин снижения барьеров инверсии при переходе от N-алкил- к изоэлектронным N-алкилсульфенил- и с увеличением степени окисления атома серы в N-серусодержащих имидах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Разработать метод оценки влияния внутримолекулярных взаимодействий на электронное строение иминов и барьеры инверсии атома азота;

- Провести сравнительный анализ влияния электронных факторов и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота в NH- и N-алкилиминах формальдегида, ацетальдегида и ацетона;

- Подтвердить инверсионный механизм термической топомеризации N-алкилиминов, для которых экспериментально установлены барьеры. Провести сравнительный анализ влияния электронных и пространственных факторов, а также внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота в NH- и N-алкилиминах, содержащих у иминного атома углерода элементы второго или третьего периодов (группы ЭN_n (ЭMe_n), где n=3–0) или атомы углерода различной степени окисления;

- Провести сравнительный анализ влияния двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота в изоэлектронных N-метил- и N-сульфгидрил-, N-этил- и N-метилсульфенилиминах. Установить причины снижения барьеров инверсии атома азота при переходе от N-алкил- к N-алкилсульфенилиминам;

- На основании исследования доминантных двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий, электронных и стерических эффектов N-заместителей установить причины снижения барьеров инверсии атома азота с увеличением степени окисления атома серы в N-серусодержащих иминах – N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонил-производных.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются барьеры инверсии атома азота, электронное строение и внутримолекулярные взаимодействия в NH-, N-алкил-, N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминах, содержащих у иминного атома углерода заместители различной природы.

Предметом исследования является влияние электроотрицательности, σ - и/или π -электронодонорной/акцепторной способности заместителей у иминогруппы и двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота и электронные параметры NH-, N-алкил-, N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов.

Методы исследования. Для расчета волновых функций и геометрических параметров основных и переходных состояний процесса инверсии атома азота был использован метод функционала плотности; электронные параметры и энергии внутримолекулярных взаимодействий получены в рамках метода натуральных связевых орбиталей; корреляционный анализ проведен по методу наименьших квадратов.

Научная новизна полученных результатов.

- Разработан метод оценки влияния двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота.
- Установлен инверсионный механизм топомеризации N-алкилиминов, содержащих при иминном атоме углерода заместители различной природы.
- Впервые установлено, что увеличение барьеров инверсии при введении к атому азота и/или к иминному атому углерода алкильных групп вместо атомов водорода обусловлено большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода и/или повышением эффективной электроотрицательности иминного атома углерода.
- Впервые показано, что при введении к атомам азота и/или углерода связи C=N алкильных групп вместо атомов водорода влияние только двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий должно способствовать снижению барьеров инверсии.
- Впервые установлено, что барьеры инверсии атома азота в NH- и N-алкилиминах, содержащих у иминного атома углерода элементы второго или третьего периода периодической системы, снижаются при движении по периоду слева направо с уменьшением заселенности неподеленной пары электронов атома азота, увеличением электроотрицательности заместителей

и положительных зарядов на иминных атомах углерода. Доминирующее влияние на изменение барьеров инверсии оказывают взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ и $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$, подчиненное – взаимодействия $\sigma_{N-H(C)} \rightarrow \sigma_{C-R}^*$, $\sigma_{C-R} \rightarrow \sigma_{N-H(C)}^*$, $\sigma_{N-H(C)} \leftrightarrow \sigma_{C-R}$.

- Впервые показано, что основной причиной снижения барьеров инверсии при переходе от N-алкил- к изоэлектронным N-сульфенилиминам являются взаимодействия неподеленных электронных пар атома серы с разрыхляющими орбиталями связи C=N ($nS \rightarrow \sigma^*(\pi)_{C=N}^*$); взаимодействия $nN \rightarrow 3dS$ и $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$ имеют подчиненное значение.

- Впервые установлено, что увеличение степени окисления атома серы в ряду N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов должно приводить к увеличению барьеров инверсии из-за уменьшения энергий взаимодействий $nS \rightarrow \sigma^*(\pi)_{C=N}^*$; $nN \rightarrow 3dS$ и $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$ и резкого увеличения электроотрицательности атома серы; наблюдаемое по экспериментальным данным снижение барьеров инверсии обусловлено стерическим фактором.

- Впервые установлены причины снижения отрицательного заряда на атоме азота при введении N-алкильных групп в молекулу формальдимины и его повышения с увеличением длины и разветвленности N-алкильных групп и степени метилирования иминного атома углерода.

Практическое значение полученных результатов. Установление особенностей электронного строения молекул и взаимного влияния атомов в молекулах позволит проводить целенаправленный синтез производных иминов с заданными свойствами благодаря лучшему пониманию зависимости реакционной способности и механизмов реакций от заместителей при иминогруппе.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении аналитического обзора литературы, квантово-химических расчетов, анализе и обобщении полученных данных. Постановка задач, обсуждение результатов квантово-химических расчетов, формулирование теоретических положений и выводов выполнены совместно с научным руководителем зав. каф. органической

химии ГВУЗ УГХТУ проф., д.х.н. Просяником А. В. Выводы в диссертации базируются на материалах, полученных автором лично. Автор выражает благодарность за участие в проведении отдельных квантово-химических расчетов доц. каф. органической химии ГВУЗ УГХТУ, к.х.н Лебедю О. С.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы докладывались на IX, XII, XIII Всеукраинских конференциях молодых ученых и студентов по актуальным вопросам современной химии (Днепропетровск, 2011, 2014, 2015); VI, VII Международных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии» (Днепропетровск, 2013, 2015); Восьмой всеукраинской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Химические проблемы наших дней» (Донецк, 2014); Всеукраинской научно-практической конференции молодых ученых и студентов-химиков «Научно-практические разработки молодых ученых на современном этапе развития химических технологий» (Херсон, 2014); Всеукраинской студенческой научной конференции с международным участием «Научная Украина» (Днепропетровск, 2015); VI Украинской конференции «Домбровские химические чтения-2015» (Черновцы, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 научных работ, из них 1 статья в журнале, который входит в международные наукометрические базы данных, 6 статей в журналах, которые входят в перечень научных специализированных изданий Украины, в которых могут публиковаться результаты диссертационных работ на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук и 10 тезисов докладов в материалах международных и всеукраинских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 разделов, общих выводов, списка использованной литературы (179 наименований) и приложений. Полный объем диссертации составляет 292 страницы. Работа содержит 57 таблиц, 24 рисунка и 7 таблиц и 53 рисунка в приложениях.

РАЗДЕЛ 1

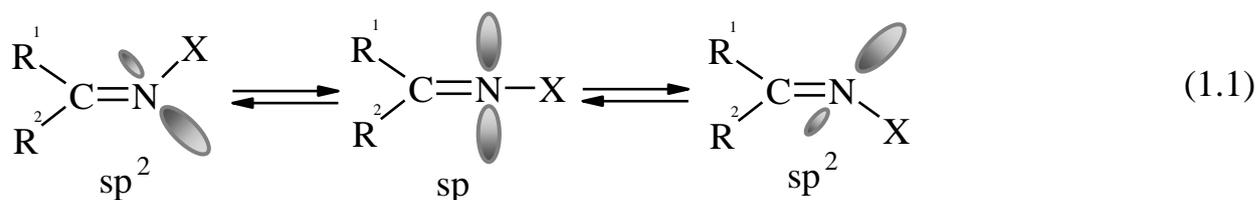
ИНВЕРСИЯ АТОМА АЗОТА В ИМИНАХ

(литературный обзор)

1.1 Механизмы термической Z,E-изомеризации иминов

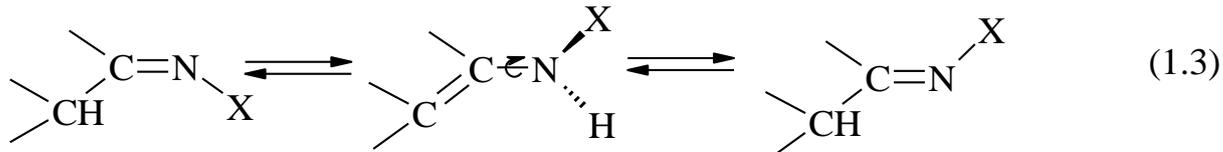
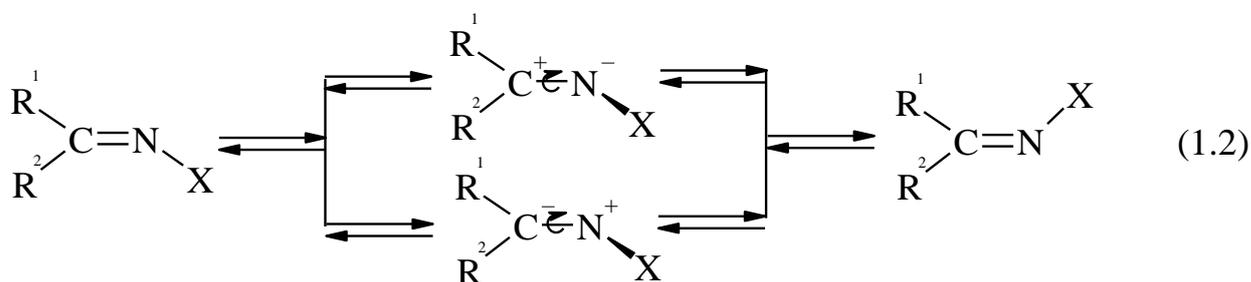
Термическая Z,E-изомеризация иминов теоретически может осуществляться по трем механизмам: инверсии атома азота, вращения вокруг связи C=N и по промежуточному механизму, включающему инверсионную и вращательную составляющую [54–57].

Процесс планарной инверсии атома азота реализуется за счет колебательного движения заместителя X в плоскости связи C=N. В линейном переходном состоянии инверсии (ПС) (симметрия C_{2v}) угол C=N–X равен 180° , атом азота находится в состоянии sp-гибридизации, а его неподеленная электронная пара (НЭП) имеет p-характер (схема 1.1) [54, 55]. Инверсия может проходить классически – путем преодоления инверсионного барьера и для простейших молекул – путем туннелирования, не оказывающего влияния на экспериментально измеренные барьеры термической Z,E-изомеризации [54]. В дальнейшем инверсия путем туннелирования не рассматривается.



Вращение вокруг связи C=N происходит в результате гетеролитического разрыва π -связи (схема 1.2) или наличия имин-енаминной таутомерии (схема 1.3) [63] через ортогональное переходное состояние (симметрия C_s) без изменения валентного угла C=N–X и гибридизации атома азота. Гомолитический разрыв связи C=N вероятен при фотоизомеризации, но практически невозможен при термической изомеризации из-за

значительного различия электроотрицательностей атома азота и углерода [56].



Квантово-химические расчеты энергий активации возможных процессов изомеризации иминов (табл. 1.1) показывают, что независимо от природы заместителей у атомов азота и углерода иминогруппы, энергетически более выгодным является процесс инверсии атома азота. Исключение составляет гуанидин, для которого предположительно реализуется инверсионно-вращательный механизм изомеризации [57].

Таблица 1.1

Расчетные энергии активации процессов инверсии и вращения

Имин	Формула	Метод расчета	Барьер инверсии ΔE_i^\ddagger , кДж/моль	Барьер вращения ΔE_R^\ddagger , кДж/моль	Лит-ра
1.1	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$	SCF-LCAO-MO	116,8	240,8	[64]
		CNDO/2 SCF-MO	130,2	255,8	[57]
		HF/6-31G*	136,0	211,3	[62]
		BH&HLYP/6-31+G(d)	113,1	206,0	[65]
		MP2(full)/6-31+G(d)	119,4	213,7	[65]

Продолж. табл. 1.1

Имин	Формула	Метод расчета	Барьер инверсии ΔE_i^\ddagger , кДж/моль	Барьер вращения ΔE_R^\ddagger , кДж/моль	Лит-ра
1.2	$H_2C=NMe$	HF/6-31G*	133,2	210,9	[62]
		BH&HLYP/6-31+G(d)	114,7	218,6	[65]
		MP2(full)/6-31+G(d)	128,8	225,2	[65]
1.3	$H_2C=NBu-t$	BH&HLYP/6-31+G(d)	107,9	200,5	[65]
		MP2(full)/6-31+G(d)	115,4	211,6	[65]
1.4	$H_2C=NCN$	STO-3G	113,9	261,4	[60]
		6-31G	52,9	207,6	[60]
1.5	$H_2C=NN^+\equiv N$	STO-3G	225,1	301,5	[60]
		6-31G	126,3	259,1	[60]
1.6	$Me_2C=NH$	HF/6-31G*	139,3	206,5	[62]
		BH&HLYP/6-31+G(d)	113,9	188,2	[65]
		MP2(full)/6-31+G(d)	122,4	196,2	[65]
1.7	$Me_2C=NMe$	HF/6-31G*	119,6	189,0	[62]
		BH&HLYP/6-31+G(d)	110,7	180,7	[65]
		MP2(full)/6-31+G(d)	113,0	190,6	[65]
1.8	$Me_2C=NBu-t$	BH&HLYP/6-31+G(d)	81,8	143,5	[65]
		MP2(full)/6-31+G(d)	92,3	150,9	[65]
1.9	$HO(H)C=NH$	CNDO/2 SCF-MO	133,1	212,3	[57]
1.10	$(H_2N)_2C=NH$	CNDO/2 SCF-MO	151,2	118,9	[57]
1.11	$(MeO_2C)_2C=NMe$	BH&HLYP/6-31+G(d)	94,2	190,7	[65]
1.12	$(MeO_2C)_2C=NCOMe$	BH&HLYP/6-31+G(d)	44,2	121,2	[65]
1.13	$Ph(H)C=NPh$	CNDO/2	89,8	252,9	[66]
1.14	$Ph(H)C=NH$	AM1-SDCI	100,9	195,1	[67]
1.15	2-Anth(H)C=NH	AM1-SDCI	100,1	189,3	[67]

1.2 Влияние заместителей у атома азота на процесс инверсии иминов

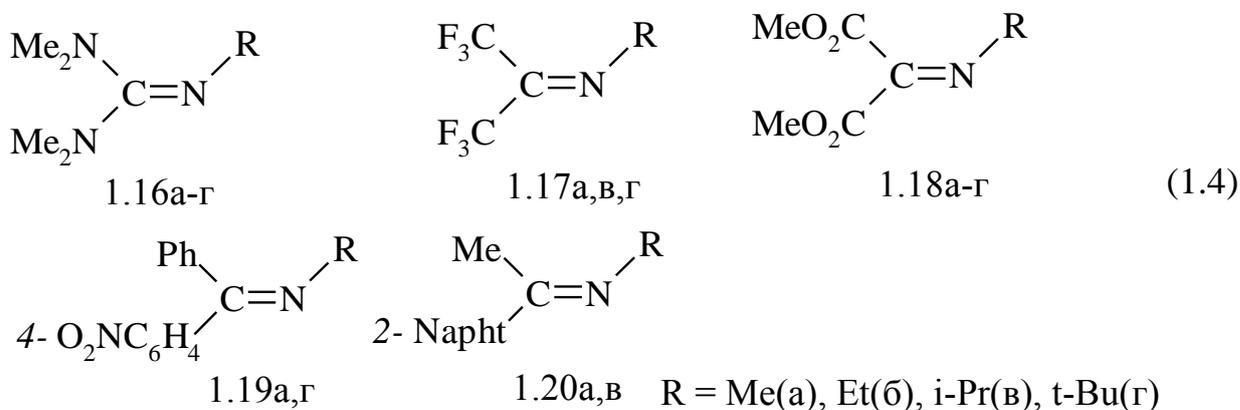
Экспериментальное изучение процесса термической Z,E-изомеризации иминов в основном проводилось на объектах, имеющих одинаковые заместители у иминного атома углерода. Соответственно, в большинстве случаев исследовалась вырожденная Z,E-изомеризация (топомеризация) иминов. Практически для всех соединений, независимо от заместителей у иминных атомов азота и углерода, предложен инверсионный механизм Z,E-изомеризации. В большинстве случаев, установление механизма основывалось на подобии влияния заместителей на барьеры плоскостной и более изученной пирамидальной инверсии атома азота [54, 55], особенно, в азиридинах, для которых невозможен вращательный механизм топомеризации.

Барьеры инверсии определяются совокупностью электронных и стерических эффектов заместителей у связи C=N. Поскольку эти эффекты наблюдаются в одной и той же молекуле их разделение зачастую невозможно. Соответственно, анализ экспериментальных данных по термической изомеризации различных типов иминов, как правило, позволяет лишь качественно описать влияние заместителей на величину барьера инверсии.

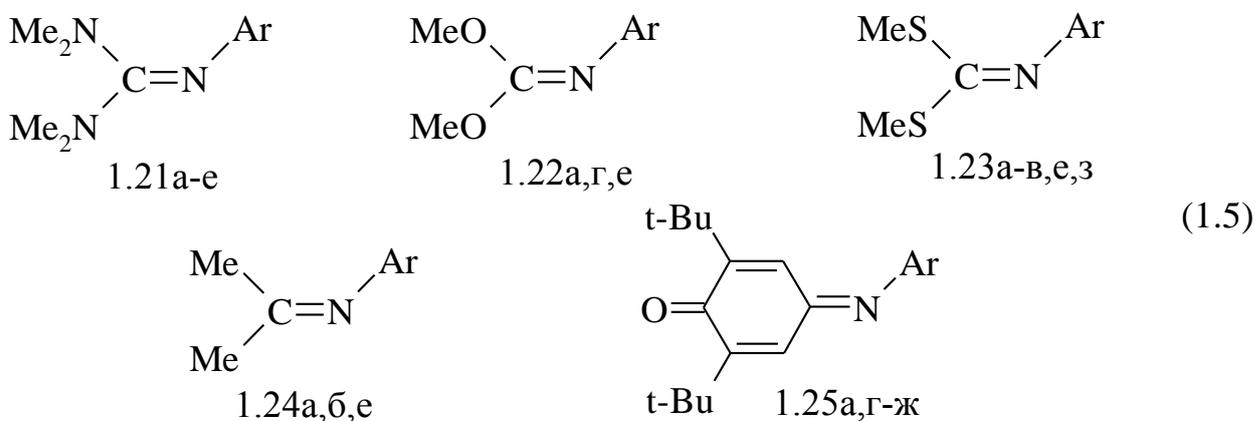
1.2.1 Стерическое влияние заместителей у иминогруппы

Установлено, что барьеры инверсии атома азота (ΔG_c^\ddagger , ΔG_{298}^\ddagger) уменьшаются с ростом объема заместителя у атома азота или иминного атома углерода из-за большего увеличения невалентного отталкивания между N- и C-заместителями в основном состоянии (ОС), чем в переходном, что приводит к относительной дестабилизации основного состояния [54]. Так, барьеры инверсии N-алкилиминов 1.16а-г [68], 1.17а,в,г [69], 1.18а-г [70],

1.19а,г [71] ([72]) и 1.20а,в [72] (схема 1.4) при последовательном увеличении объема N-алкильной группы уменьшаются на > 5,4; 31,4; 19,3; 25,4 (24,8) и 10,1 кДж/моль, соответственно (прилож. А, табл. А1).

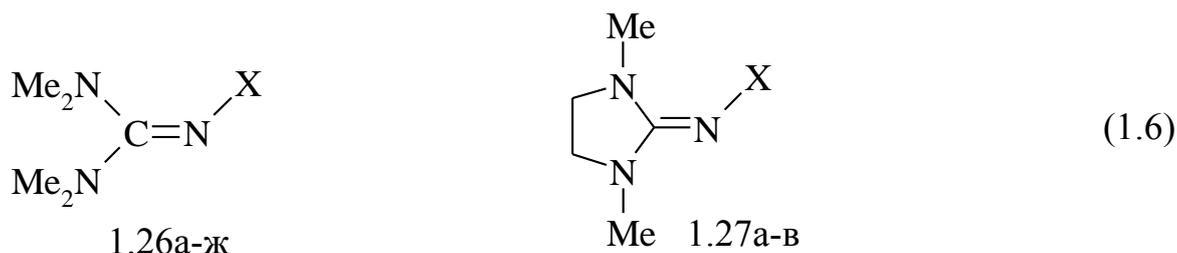


Барьеры инверсии N-арилиминов 1.21а-е [68], 1.22а,г,е [73, 74], 1.23а-в,е [74, 75], 1.24а,б,е [76, 77] и 1.25а,г-ж [78, 79] (схема 1.5) снижаются с увеличением объема *орто*-заместителей в N-арильном кольце (максимальное уменьшение при переходе от N-фенил- к N-2,6-диалкил(N-2,4,6-триалкил)фенилпроизводным составляет 2,5 (2,6); (4,0); 3,9 (2,3); 4,9 (6,8) и (14,4) кДж/моль, соответственно (прилож. А, табл. А2), тогда как барьеры вращения вокруг связи C=N в протонированных и алкилированных гуанидиниевых солях возрастают [75, 80, 81].



Ar = C₆H₅(а), 2,6-Me₂C₆H₃(б), 2,6-Et₂C₆H₃(в), 2,4,6-Me₃C₆H₂(г), 2,4,6-Et₃C₆H₂(д), 2,4,6-i-Pr₃C₆H₂(е), 2,4,6-t-Bu₃C₆H₂(ж), Me(з)

Аналогично, увеличение объема С-заместителей приводит к снижению барьеров инверсии в N-замещенных 1,3-диметил-2-иминоимидазолидинах 1.27а-в [82] по сравнению с соответствующими производными N,N,N',N'-тетраметилгуанидина 1.26а-в [68] (схема 1.6) (прилож. А, табл. А3); в случае N-бензилпроизводных барьер инверсии уменьшается на 29,7 кДж/моль.

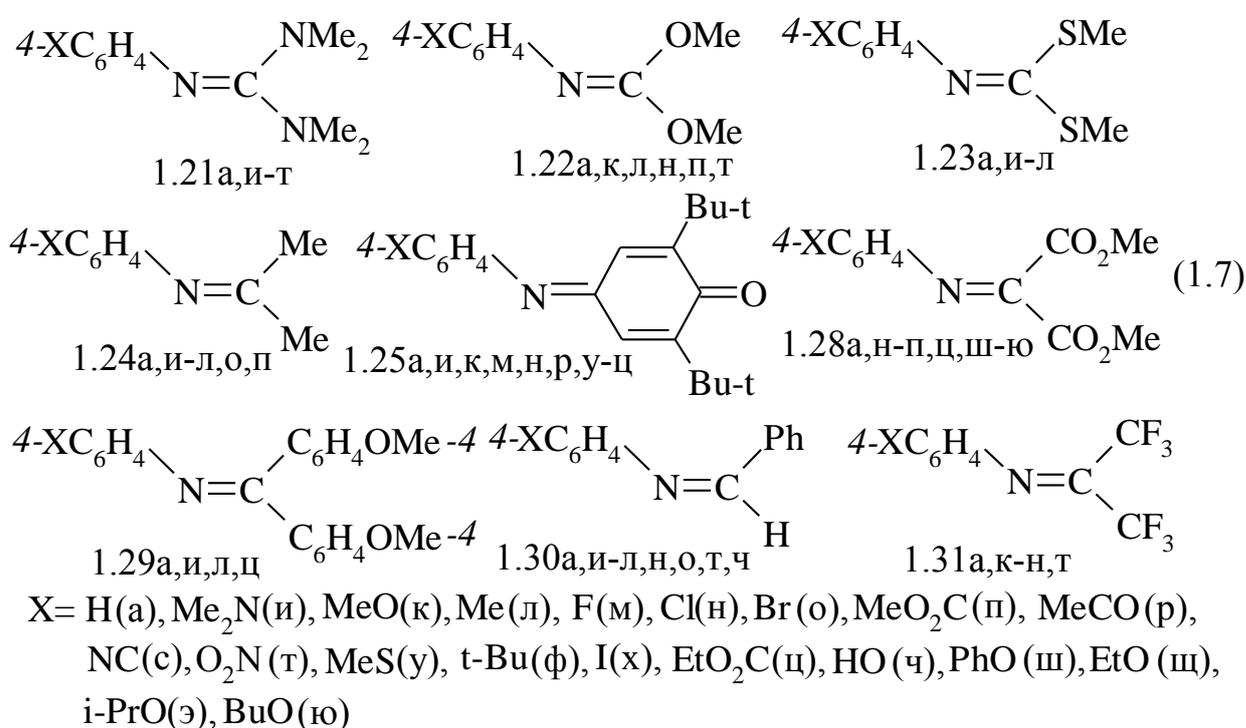


X = Me₂N(а), MeO(б), PhCH₂(в), PhCO(г), MeCO (д), NC (е), O₂N(ж)

1.2.2 Влияние электроноакцепторности заместителей у атома азота

Введение π-электроноакцепторных заместителей к атому азота уменьшает барьеры инверсии из-за более сильного сопряжения НЭП с π-орбиталью N-заместителя в переходном состоянии по сравнению с основным, приводящего к относительной стабилизации переходного состояния [54]. Так, величины ΔG₂₉₈[‡] в N-фенилиминах тетраметилгуанидина (1.21а) [68], дитиоугольного (1.23а) [74] и мезоксалевого (1.28а) [83] эфиров меньше, чем в соответствующих N-метилиминах 1.16а [68], 1.23з [84] и 1.18а [70] на 29,6; 20,0 и 18,5 кДж/моль, соответственно (прилож. А, табл. А1, А2). Более сильные π-электроноакцепторные группы способствуют большему понижению барьеров инверсии. Введение в пентаметилгуанидин 1.16а вместо N-метильной группы PhCO-, MeCO-, NC- или O₂N-групп (схема 1.6, имины 1.26г-ж) приводит к понижению барьеров инверсии уже на 33,8–43,7 кДж/моль [68] (прилож. А, табл. А3). Увеличение π-электроноакцепторной способности N-арильных заместителей с ростом σ- и/или π-электроно-

акцепторности заместителей в арильном кольце (особенно, в *para*-положении) также снижает барьеры инверсии в соответствующих N-арил-имидах 1.21а,и-т [68, 85], 1.22а,к,л,н,п,т [73, 86], 1.23а,и-л [74, 87], 1.24а,и-л,о-п [88], 1.25а,и,к,м,н,р,у-ц [78], 1.28а,н-п,ц [83], 1.29а,и,л,ц [89] и 1.30а,и-л,н,о,т,ч [90] (схема 1.7) (прилож. А, табл. А2). Это убедительно доказано наличием корреляций логарифмов констант скоростей тополимеризации ($\lg k_{298}$) в различных рядах N-арилиминов с σ -константами *para*-заместителей в ароматическом кольце (табл. 1.2).



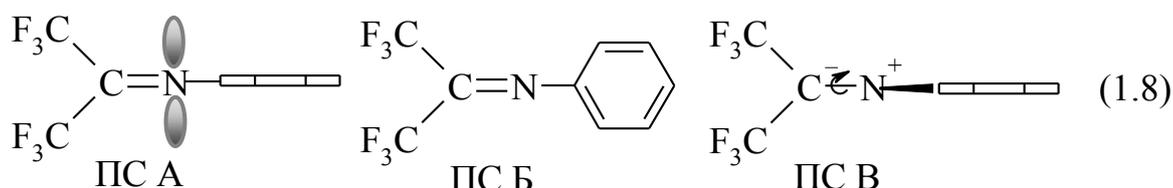
Одинаковый (положительный) знак постоянных реакционных серий (ρ), наблюдающийся при корреляции логарифмов констант скоростей тополимеризации N-арилиминов и пирамидальной инверсии N-арил-азиридинов [91, 92] с σ -константами *para*-заместителей в ароматическом кольце доказывают инверсионный механизм тополимеризации N-арилиминов, в котором в переходном состоянии инверсии ароматическое кольцо сопряжено с НЭП атома азота и занимает ортогональное положение относительно плоскости молекулы (схема 1.8, ПС А) [63]. Противоположный

(отрицательный) знак ρ подобной корреляции для анилов гексафторацетона 1.31а,к-н,т [93] (схема 1.7, табл. 1.2) (прилож. А, табл. А2) свидетельствует об ином механизме их термической топомеризации – инверсии атома азота, в ПС которой ароматическое кольцо сопряжено π -связью иминогруппы или вращения вокруг связи C=N (схема 1.8, ПС Б и ПС В, соответственно).

Таблица 1.2

Параметры корреляции величин $\lg k_{298}$ топомеризации N-арилиминов 1.21–1.25, 1.28–1.31 с σ -константами *пара*-заместителей в арильном кольце [92]

Имины	σ	ρ	$\lg k_0$	r
1.21а,и-у	σ_{π}^{-}	1,92	3,95	0,96
1.22а,л,н,р,т	σ_{π}^{-}	1,42	2,22	0,97
1.23а,и-л	σ_{π}^{-}	1,18	2,65	0,95
1.24а,и-л,о,п	σ_{π}^{-}	2,48	-2,92	0,94
1.25а,и,к,м,н,р,у-ц	σ_{π}^{-}	1,98	-3,25	0,95
1.28и,л,ш-ю	σ_{π}^{+}	-0,32	-2,35	0,98
1.28а,н-п,ц	σ_{π}^{-}	2,66	-2,79	0,99
1.29а,и,л,ц	σ_{π}^{-}	1,59	-0,42	0,94
1.30а,и-л,н,о,т,ч	σ_{π}^{-}	0,26	-0,13	0,84
1.31а,к-н,т	σ_{π}^{+}	-1,23	1,40	0,95



В работе [13] показано, что образованию ПС А способствуют наличие в ароматическом кольце π -электроноакцепторных заместителей, тогда как реализации ПС Б – π -электронодонорных заместителей; образование

переходного состояния вращения ПС В даже не обсуждается. Следует отметить, что ранее на примерах N-арилиминомалонатов 1.28а,н-п,ц,ш-ю [83] (схема 1.7, табл. 1.2) (прилож. А, табл. А2) и анилов ацетона [88] показано изменение инверсионного механизма топомеризации на вращательный с увеличением π -электронодонорной способности *пара*-заместителей. Возможно, и в этих случаях наблюдается изменение механизма инверсии, проходящего через ПС А на альтернативный механизм с ПС Б.

1.2.3 Влияние гетероатомов при иминном атоме азота

Введение к атому азота гетероатомов с большей электроотрицательностью, чем у атома углерода, и содержащих хотя бы одну неподеленную пару электронов, повышает барьер инверсии. Так, барьеры инверсии 1-диметиламино- и 1-метокси-N,N,N',N'-тетраметилгуанидинов 1.26а,б значительно выше, чем пентаметилгуанидина 1.16а, 2-диметиламино- и 2-метоксииминоимидазолидинов 1.27а,б на 38,7 и 48,3 кДж/моль выше, чем 2-бензилпроизводного 1.27в [82] (схема 1.6) (прилож. А, табл. А3). Общеизвестна высокая конфигурационная устойчивость гидразонов, галогениминов и оксимов [53]. Например, *цис*-изомер метоксиимина *n*-хлордифенилкетона не подвергается Z,E-изомеризации при нагревании в течение 170 часов при температуре 230°C [94]. Соответственно, в литературе отсутствуют систематические экспериментальные данные по барьерам инверсии иминов, содержащих у атома азота гетероатомы с высокой электроотрицательностью.

В отличие от планарной инверсии для пирамидальной имеется большее количество экспериментальных данных, свидетельствующих об увеличении барьеров при введении гетероатомов к атому азота [54]. Например, барьеры инверсии в N-производных азиридин-2,2-дикарбоновых эфиров с увеличением электроотрицательности заместителей у атома азота возрастают

в ряду $\text{Me} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{MeO} < \text{TsO}$ и составляют 69,9; 100,6; 102,0; 130,4 и 132,0 кДж/моль [95], соответственно.

Объяснение повышенной конфигурационной устойчивости иминов, содержащих у атома азота гетероатом с высокой электроотрицательностью, основано, прежде всего, на общих закономерностях влияния заместителей на барьеры плоскостной и пирамидальной инверсии. Предполагается, что она может быть результатом: а) увеличения s -характера НЭП атома азота, что препятствует достижению ПС инверсии, в котором НЭП имеет p -характер [54, 63]; б) относительной стабилизации ОС за счет уменьшения отталкивания между σ -связями атома азота в более компактном ОС [54]; в) относительной дестабилизации ПС вследствие увеличения отталкивания неподеленных электронных пар атома азота и N-заместителя [54].

В настоящее время нет убедительных доказательств в пользу доминирующего влияния одного или нескольких факторов, вызывающих наблюдаемое повышение барьера инверсии. Исключением является работа F. Blanco и др. [58], в которой установлено, что барьеры инверсии N-замещенных формальдиминов 1.32а-п (схема 1.9) возрастают с увеличением электроотрицательности N-заместителей ($r -0,92$).



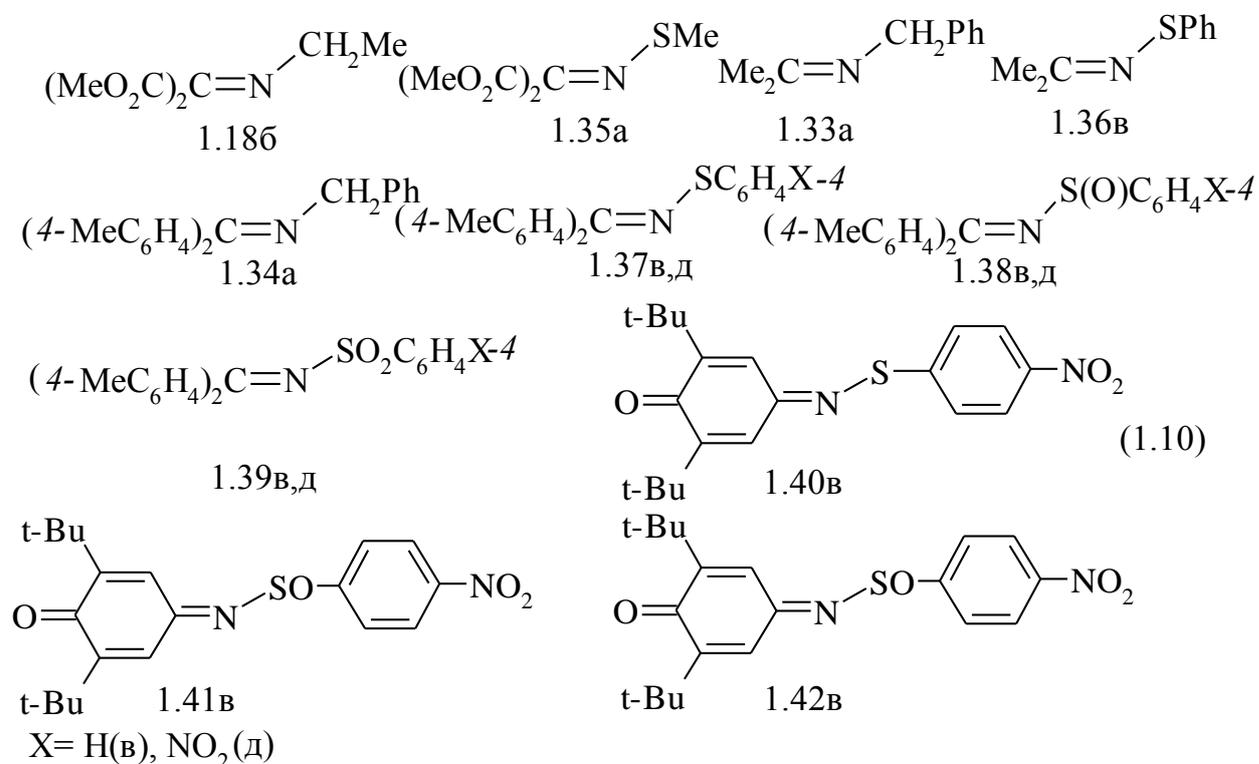
X= H(а), Me(б), $\text{HC}\equiv\text{C}$ (в), NC (г), H_2N (д), Me_2N (е), HO (ж), O_2N (з), ON (и), CN (к), F(л), $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$ (м), $\text{F}_2\text{C}=\text{N}$ (н), $\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}$ (о), $\text{Br}_2\text{C}=\text{N}$ (п)

Проведенный нами анализ данных этой работы показал, что барьеры инверсии возрастают и с уменьшением степени гибридизации НЭП атома азота в ОС иминов 1.32б,д,ж,л ($r -0,99$) и 1.32м-п ($r -0,96$). Эти результаты согласуются с предположением, что увеличение s -характера НЭП атома азота повышает барьер инверсии. Однако данные работы не позволяют

рассмотреть другие предположения и их вклад в общее изменение барьера инверсии. Соответственно, эти вопросы требуют дополнительного изучения.

1.3 Механизмы термической топомеризации N-сульфенилиминов

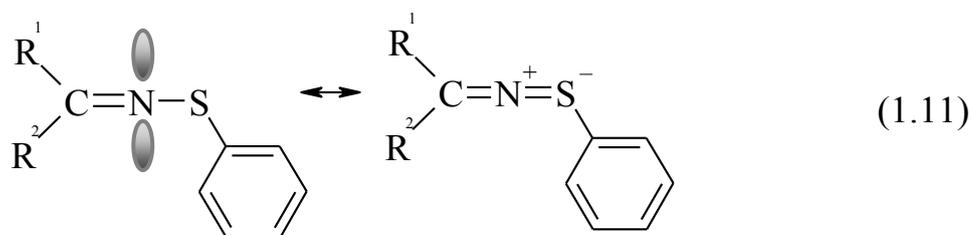
Особого внимания требует рассмотрение барьеров инверсии иминов, содержащих у иминового атома азота атом серы, поскольку они не согласуются с приведенными выше предположениями. Так, при переходе от N-бензил(алкил)иминов 1.18б [70], 1.33а и 1.34а [96] к соответствующим N-арил(алкил)сульфенилиминам 1.35а [97], 1.36в [98] и 1.37в [99] (схема 1.10) наблюдается значительное (на 34,9; 16,4 и 18,9 кДж/моль, соответственно) снижение барьеров инверсии атома азота (прилож. А, табл. А4), несмотря на близкие значения электроотрицательностей атомов углерода (2,5) и серы (2,44) и сравнимые объемы N-заместителей [100].



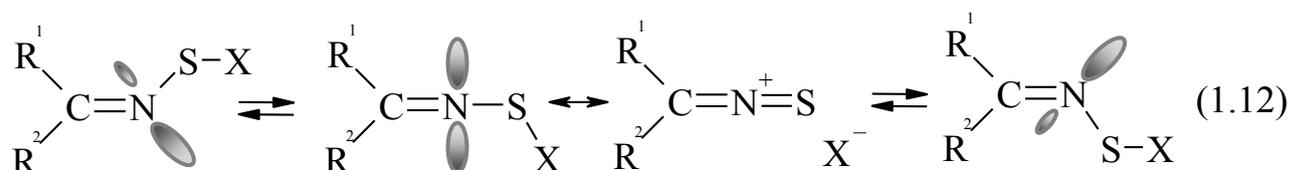
Снижение барьеров инверсии наблюдается и с увеличением электроотрицательности атома серы с ростом степени его окисления в ряду N-арилсульфенил(сульфинил-, сульфонил-)иминов *n,n'*-дитолилкетона 1.37в,

1.38в, 1.39в и 1.37д, 1.38д, 1.39д [101] и 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона 1.40в [102, 103], 1.41в [104, 105], 1.42в [104, 106] (схема 1.10) (прилож. А, табл. А4, А5). В то же время, имины, содержащие у атома азота атом серы различной степени окисления, являются идеальными объектами для изучения влияния неподеленных электронных пар и электроотрицательности гетероатома на процесс инверсии атома азота.

Для объяснения указанных противоречий использовались различные предположения. Так, низкие барьеры инверсии в N-сульфенилиминах объяснялись наличием взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота с 3d-орбиталями атома серы (взаимодействие $nN \rightarrow 3dS$ или (p-d) π -сопряжение), стабилизирующим переходное состояние инверсии [99, 101, 107] (схема 1.11). Также предполагалось, что данный фактор влияет на снижение барьеров инверсии в ряду $S > SO > SO_2$ [101], поскольку с ростом степени окисления атома серы радиус и энергия d-орбиталей уменьшаются [108], способствуя увеличению (p-d) π -сопряжения. В качестве доказательства приводилось увеличение барьеров инверсии при переходе от серосодержащих к соответствующим селенсодержащим имиnam, объяснявшееся ослаблением взаимодействия НЭП атома азота с 4d-орбиталями атома селена, имеющими больший объем и энергию [101]. В то же время, анализ УФ-спектров N-арилсульфенил(сульфинил-, сульфонил-) иминов салицилового альдегида обнаружил, что объясняемое наличием взаимодействия $nN \rightarrow 3dS$ сопряжение между S-арильным фрагментом и связью C=N нарушается при переходе к N-арилсульфонилиминам [109]. Существует предположение, что в N-арилсульфенилиминах передача электронных эффектов заместителей через атом серы на инвертирующий атом азота преимущественно осуществляется за счет взаимодействия $n_p S \rightarrow \pi_{C=N}^*$, тогда как в N-арилсульфинил- и N-арилсульфонилиминах – за счет взаимодействия $nN \rightarrow 3dS$ [96].



Снижение барьеров инверсии N-сульфенилиминов при переходе от N-метилсульфенил- к N-трихлорметилсульфенилимину *n,n'*-дитолилкетона на 15,5 кДж/моль объяснено эффектом отрицательного сверхсопряжения – взаимодействием НЭП атома азота с разрыхляющей орбиталью S–C ($nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$), способствующим стабилизации линейного ПС инверсии (схема 1.12) [99].



Теоретическое исследование электронного строения N-сульфенилформальдиминов 1.43а-д (схема 1.13) [110] подтвердило наличие (p-d) π -сопряжения, его увеличение в ПС инверсии, а также сильных внутримолекулярных взаимодействий – отрицательного сверхсопряжения НЭП атома азота с разрыхляющей орбиталью связи S–X ($nN \rightarrow \sigma_{S-X}^*$) и сопряжения НЭП атома серы с разрыхляющей орбиталью связи C=N ($n_{\pi}S \rightarrow \pi_{C=N}^*$). Однако влияние этих взаимодействий на барьеры инверсии не было рассмотрено.



1.43а-д

X= H(а), Me(б), Cl(в), F(г), H₂B(д)

Таким образом, несмотря на различные предположения о причинах уменьшения барьеров инверсии в имидах, содержащих у атома азота атом серы – (p-d) π -сопряжение, взаимодействие $n_S \rightarrow \pi_{C=N}^*$, отрицательное сверхсопряжение $n_N \rightarrow \sigma_{S-X}^*$ или не учтенные другие факторы – к настоящему времени практически не обсуждалось их относительное или взаимное влияние на барьеры инверсии, не оценен их вклад в изменение барьеров и, в целом, не существует единой точки зрения на рассматриваемую проблему.

1.3.1 Доводы в пользу инверсионного механизма топомеризации N-сульфенилиминов, приведенные в литературных данных

Несмотря на то, что практически для всех исследованных N-арилсульфенилиминов, независимо от заместителей у атома серы и иминного атома углерода, предложен инверсионный механизм топомеризации [98, 99, 101, 103, 111–115], он окончательно не доказан. Для установления механизма в основном использовано подобие во влиянии заместителей на барьеры топомеризации N-сульфенилиминов и инверсии (ΔG_i^\ddagger) соответствующих азиридинов:

а) нечувствительность барьеров топомеризации к электронным эффектам заместителей в S-арильном кольце [98, 101]: изменение значений ΔG^\ddagger при замене *n*-MeO- на *n*-O₂N-группу в N-арилсульфенилпроизводных имида *n,n'*-дитолилкетона [99] и 2,2-диметилазиридина [116] составляет < 2 кДж/моль. Аналогичными свойствами обладают и *n*-замещенные N-арилтио-1,4-бензохинонимины, независимо от 2,6-заместителей в хиноидном фрагменте (H, Me, *t*-Bu, Cl) [103].

б) значительное снижение барьеров топомеризации с увеличением σ -электроноакцепторности C-заместителей: при переходе от *o*-нитрофенилсульфенилимина ацетона к соответствующему производному гексафторацетона [111] величина ΔG_c^\ddagger уменьшается на 20,7 кДж/моль, тогда как при аналогичном переходе от N-метил-2,2-диметилазиридина к N-метил-2,2-

бис(трифторметил)азиридину [117, 118] величина ΔG_i^\ddagger понижается на 21,5 кДж/моль. Изменение значений ΔG^\ddagger объяснено отрицательным сверхсопряжением неподеленной электронной пары атома азота с разрыхляющими орбиталями σ -связей C–CH₃(CF₃) (взаимодействие $nN \rightarrow \sigma_{C-C}^*$), более эффективным в переходном состоянии инверсии, чем в основном [99].

в) существенное снижение барьеров топомеризации с увеличением σ -электроноакцепторности S-заместителей: при замене Me- на CCl₃-группу в N-метилсульфенилиimine *n,n'*-дитолилкетона [111] и N-метилсульфенил-2,2-диметилазиридине [119, 120] величина ΔG_c^\ddagger понижается на 15,5 и 17,2 кДж/моль, соответственно. Этот факт объяснен взаимодействием $nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$, более эффективным в ПС инверсии [99, 119].

г) уменьшение барьеров топомеризации с увеличением объема S-заместителей: замена Me- на *t*-Bu-группу в N-алкилсульфенилпроизводных имида *n,n'*-дитолилкетона и 2,2-диметилазиридина снижает значение ΔG_c^\ddagger на 2 [99] и 4 кДж/моль [120], соответственно. Аналогичное явление наблюдается для S-замещенных N-сульфенилиминов *n,n'*-дитолилкетона – замена C₆H₅CH₂S- на (C₆H₅)₃CS-группу приводит к снижению значений ΔG_c^\ddagger на 2,9 кДж/моль [99].

Наблюдающееся уменьшение величин ΔG_c^\ddagger N-сульфенилиминов с увеличением объема S-заместителей также согласуется с инверсионным механизмом изомеризации [112]. Для бензиловых эфиров *o*-нитрофенилтиоимидов алкилтиомуравьиной кислоты в ряду Me < Et < *i*-Pr < *t*-Bu значение ΔG_c^\ddagger снижается с 70,8 до 66,0 кДж/моль [113]; при переходе от *o*-нитрофенилсульфенилимина 4,4'-диметилдифенилкетона [111] к его 2,2',4,4',6,6'-гексаметилпроизводному [112] величина ΔG_c^\ddagger уменьшается с 76,4 до 70,9 кДж/моль. На инверсионный механизм изомеризации бензилового эфира *o*-нитрофенилтиоимида тиобензойной кислоты указывает увеличение барьера с ростом диэлектрической проницаемости растворителя (при переходе от C₆H₆ (ϵ^{20} 2,284 [121]) к DMSO (ϵ^{20} 48,9 [121]) значение ΔG_c^\ddagger

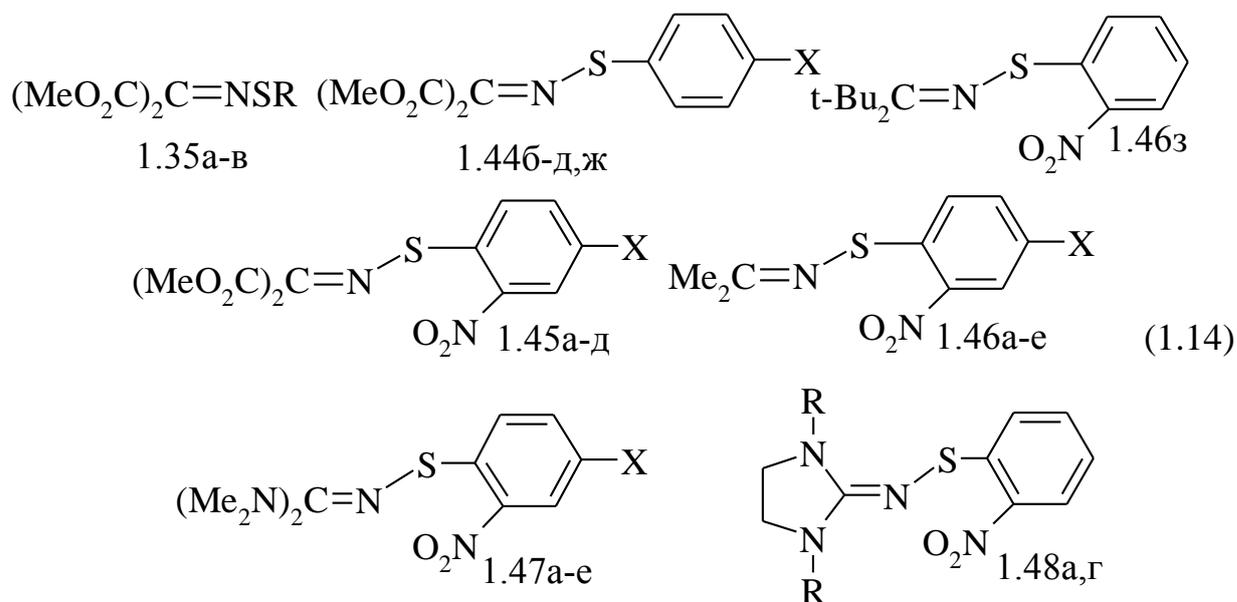
возрастает с 68,7 до 71,6 кДж/моль) [113]. Аналогичная замена растворителей увеличивает барьер топомеризации N-2',4'-динитрофенилсульфенил-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинонимина на 2,5 кДж/моль [114].

Инверсионный механизм топомеризации 2,6-дизамещенных N-арил-сульфенил-1,4-бензохинониминов доказан хорошим соответствием экспериментальных значений ΔG_{298}^\ddagger и расчетных величин барьеров инверсии и симбатностью их изменения в зависимости от заместителей в арилтиогруппе и хиноидном ядре [103].

В целом, все вышеприведенные данные указывают на то, что термическая топомеризация, по крайней мере, рассмотренных N-сульфенил-иминов осуществляется по инверсионному механизму. Однако это утверждение не совсем корректно, так как оно следует из рассмотрения совокупности экспериментальных данных для различных классов соединений, то есть, авторами, как правило, *a priori* предполагается, что механизм топомеризации не зависит от типа N- и C-заместителей (см. пп а-г). В то же время, известно, что для N-*n*-X-фенилсульфенил-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов наблюдаемый барьер топомеризации может быть обусловлен как затрудненным вращением вокруг связи S–N (X = MeO), так и медленной инверсией атома азота (X = O₂N), а для N-арилсульфенил-3,5-дихлор-1,4-бензохинониминов экспериментальные значения ΔG_{298}^\ddagger вообще соответствуют лишь расчетным барьерам вращения вокруг связи S–N [103]. Более того, установлено, что механизм термической топомеризации анилов ацетона, гексафторацетона и мезоксалевого эфира зависит от электронных свойств *пара*-заместителей [13, 83, 88, 93]. Следовательно, если процесс топомеризации даже для одного класса иминов может осуществляться по альтернативным механизмам, они, тем более, могут быть различны для иминов с C-заместителями, резко отличающимися по своей σ - или π -электроноакцепторной способности, а наблюдающаяся близость изменений значений ΔG^\ddagger (пп а-г) может быть случайным совпадением.

1.3.2 Анализ экспериментальных и расчетных данных по барьерам топомеризации N-сульфенилиминов

Для подтверждения инверсионного механизма топомеризации изученных ранее N-арил(алкил)сульфенилиминов (без этого невозможно теоретическое исследование влияния N- и C-заместителей на процесс инверсии атома азота с целью разрешения указанных в разд. 1.3 противоречий) нами исследованы барьеры термической топомеризации N-сульфенилиминов, содержащих у иминного атома углерода один из наиболее сильных σ - и π -электроноакцепторных заместителей – MeO_2C -группу (имины 1.35а-в, 1.44б-д,ж, 1.45а-д), слабый σ -электронодонорный заместитель – Me -группу (имины 1.46а-е) или сильный π -электронодонорный заместитель – Me_2N -группу (гуанидины 1.47а-е) (схема 1.14, табл. 1.3) [122]. Таким образом, исследован практически максимально возможный диапазон изменения электроноакцепторности C-заместителей в N-арил-сульфенилиминах.



R = Me(а), Et(б), i-Pr(в), t-Bu(г)

X = EtO(а), Me(б), H(в), Cl(г), NO_2 (д), MeO_2C (е), MeO(ж)

Активационные параметры термической тополимеризации

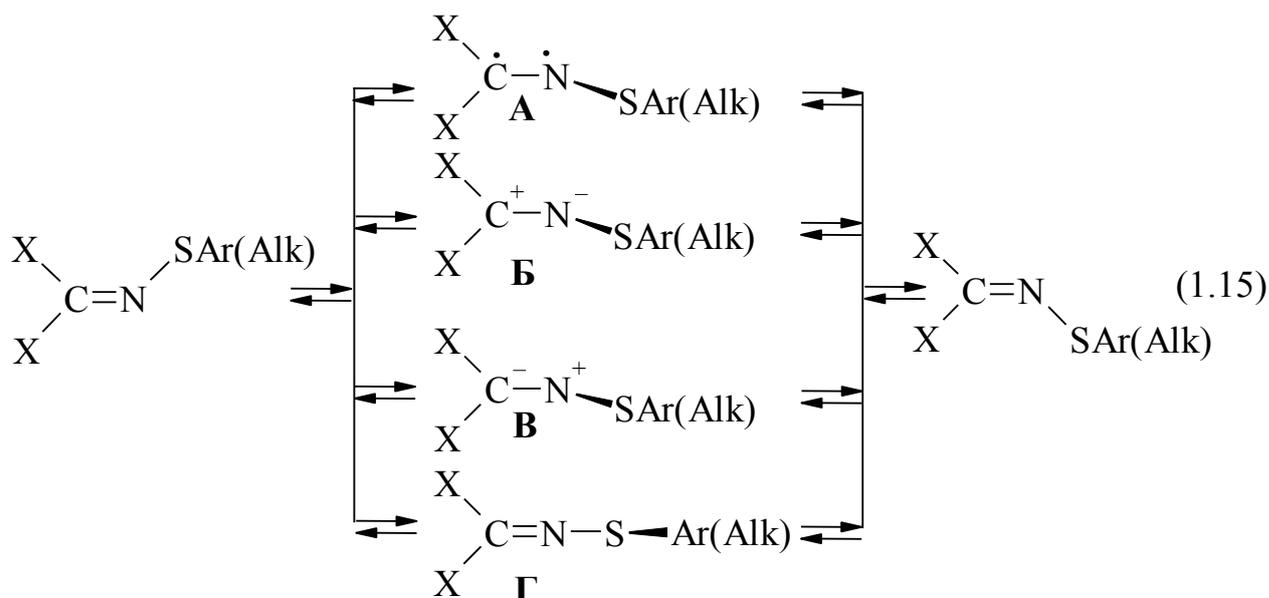
N-арилсульфенилиминов 1.35, 1.44–1.48

Имин	Растворитель	Δv , Гц	T_c , К	k_c , с ⁻¹	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$
1.35а	CD ₂ Cl ₂	2,0	288,0	4,40	66,9	66,8	1,08
1.35б	CD ₂ Cl ₂	1,8	279,0	4,00	65,0	64,9	1,43
1.35в	CD ₂ Cl ₂	1,9	277,0	4,20	64,4	64,2	1,54
1.44б	CDCl ₃	3,2	294,0	7,11	67,2	67,2	1,02
	CD ₂ Cl ₂	2,9	297,0	6,44	68,2	68,2	0,85
1.44в	CDCl ₃	2,9	294,0	6,44	67,5	67,4	0,98
	CD ₂ Cl ₂	2,8	297,0	6,22	68,3	68,3	0,84
1.44г	CDCl ₃	2,6	296,0	5,77	68,2	68,2	0,85
	CD ₂ Cl ₂	2,5	297,0	5,55	68,5	68,5	0,79
1.44д	CDCl ₃	1,5	299,0	3,33	70,3	70,3	0,48
	CD ₂ Cl ₂	1,8	301,0	4,00	70,3	70,3	0,47
1.44ж	CDCl ₃	4,0	296,0	8,88	67,4	67,4	1,03
	CD ₂ Cl ₂	3,9	299,0	8,66	67,9	67,9	0,89
1.45а	CDCl ₃	2,5	294,0	5,55	67,9	67,8	0,91
1.45б	CDCl ₃	2,2	293,5	4,89	67,9	67,9	0,90
1.45в	CDCl ₃	2,2	295,5	4,89	68,4	68,4	0,82
1.45г	CDCl ₃	2,2	299,0	4,89	69,3	69,3	0,64
1.45д	CDCl ₃	2,0	309,0	4,44	72,0	72,1	0,16
1.46а	PhBr	5,0	373,5	11,10	85,2	85,8	-2,23
1.46б	PhBr	5,0	376,5	11,10	85,4	86,1	-2,29
1.46в	PhBr	5,2	379,0	11,55	85,9	86,5	-2,36
1.46г	PhBr	6,0	380,5	13,32	85,8	86,5	-2,36
1.46д	PhBr	5,4	387,5	11,99	87,7	88,5	-2,71
1.46е	PhBr	5,2	381,5	11,55	86,5	87,2	-2,48

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	k_c , с ⁻¹	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$
1.46з	PhBr	8,5	337,5	18,90	74,7	75,0	-0,35
1.47а	CHCl ₃	5,5	283,5	12,21	63,4	63,3	1,70
1.47б	CHCl ₃	3,5	281,0	7,77	63,9	63,8	1,62
1.47в	CHCl ₃	3,5	275,0	7,77	62,5	62,3	1,87
1.47г	CHCl ₃	3,5	274,0	7,77	62,2	62,0	1,92
1.47д	CHCl ₃	1,5	249,0	3,33	58,1	57,7	2,68
1.47е	CHCl ₃	2,3	262,5	5,11	60,5	60,2	2,25
1.48а	CD ₂ Cl ₂	15,0	193,0	33,30	40,9	40,0	5,78
1.48г	CD ₂ Cl ₂	3,5	283,0	7,80	64,4	64,3	1,52

Независимо от типа С-заместителя, изменение электроноакцепторности *para*-заместителей в S-арильном кольце не оказывает существенного влияния на барьеры тополимеризации – значения ΔG_c^\ddagger иминов 1.44б-д,ж, 1.45а-д, 1.46а-е, 1.47а-е изменяются на 2,0–5,8 кДж/моль; однако если с увеличением электроноакцепторности *para*-заместителей значения ΔG_c^\ddagger для иминов мезоксалевого эфира и ацетона возрастают на 2,4–4,1 кДж/моль, то для тетраметилгуанидинов, напротив, уменьшаются на 5,8 кДж/моль. Увеличение же π -электроноакцепторной (MeO₂C) или π -электронодонорной (Me₂N) способности заместителей у иминного атома углерода по сравнению с Me-группой приводит к резкому (на 17–30 кДж/моль) снижению значений ΔG_c^\ddagger N-арилсульфенилиминов 1.45а-д, 1.47а-е по сравнению с соответствующими производными ацетона 1.46а-е.

Термическая тополимеризация N-сульфенилиминов теоретически может осуществляться через четыре переходных состояния (схема 1.15) – вращения вокруг связи C=N (ПС А–В) и инверсии атома азота (ПС Г), реализации которых способствуют различное электронное и стерическое влияние N- и С-заместителей.



Бирадикальное ПС А, образующееся при гомолизе поляризованной π -связи $C=N$, наименее вероятно, так как в этом случае изменение электроноакцепторности *para*-заместителя в S-арильном кольце не должно оказывать влияния на устойчивость бирадикала и, соответственно, на барьер топомеризации. Более предпочтителен гетеролиз π -связи $C=N$, чему благоприятствует наличие σ/π -электронодонорных – Me, Me₂N (ПС Б) или σ, π -электроноакцепторных – MeO₂C (ПС В) C-заместителей.

В N-арилсульфенилиминах ацетона 1.46а-е положительные индукционные эффекты метильных групп дестабилизируют ПС вращения В и благоприятствуют реализации ПС Б. Но тогда увеличение σ -электроноакцепторности ArS-заместителей должно стабилизировать ПС В и, соответственно, снижать барьеры топомеризации, что противоречит экспериментальным данным. Вероятно, топомеризация иминов 1.46а-е происходит по альтернативному механизму инверсии через ПС Г в соответствии с известным увеличением значений ΔG_i^\ddagger с ростом электроотрицательности N-заместителей [54, 63]. Инверсионный механизм топомеризации иминов 1.46а-е согласуется со снижением значений ΔG_c^\ddagger при переходе от *o*-нитрофенилсульфенилимина ацетона 1.46в к соответствующему имину ди-*трет*-бутилкетона 1.46з аналогично

известному уменьшению барьеров инверсии с увеличением объема заместителей у иминного атома углерода [63, 74, 123].

В случае N-сульфенилиминов мезоксалевого эфира 1.44 б-д,ж, 1.45а-д наблюдаемое увеличение значений ΔG_c^\ddagger с ростом σ -электроноакцепторности ArS-заместителей отрицает вращение вокруг связи C=N через ПС Б и, напротив, согласуется с образованием ПС В, в котором электроноакцепторные С-заместители стабилизируют карбанионный центр, а атом серы способен донировать электроны неподеленной пары на вакантную орбиталь атома азота ((3pS-2pN) π -сопряжение). Однако такое изменение барьеров топомеризации соответствует и реализации ПС Г инверсии атома азота. Анализ изменения величин ΔG_c^\ddagger N-алкилсульфенилиминов 1.35а-в также не позволяет сделать однозначный вывод о механизме топомеризации – наблюдающееся снижение барьеров в ряду Me>Et>*i*-Pr может быть обусловлено стабилизацией как ПС вращения В из-за повышения σ -электронодонорности S-заместителей, так и ПС инверсии Г вследствие увеличения объема и σ -электронодонорности S-заместителей. Незначительное повышение значений ΔG_c^\ddagger иминов 1.44 б-д,ж (до 1,0 кДж/моль с ростом диэлектрической постоянной растворителя ($\epsilon^{20}\text{CDCl}_3$ 4,806, [121], $\epsilon^{20}\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 9,08 [121]), хотя и согласуется с инверсионным механизмом топомеризации, не может быть решающим доводом в его пользу. Соответственно, на основании полученных экспериментальных данных невозможно сделать вывод о механизме топомеризации N-сульфенилиминов мезоксалевого эфира.

Наблюдающееся для N-арилсульфенилиминов тетраметилмочевины 1.47а-е снижение величин ΔG_c^\ddagger с увеличением σ -электроноакцепторности ArS-заместителей отрицает реализацию переходных состояний инверсии Г и вращения В и согласуется с возможностью образования ПС Б, стабилизированного π -электронодонорными Me₂N-группами. Существенное повышение величин ΔG_c^\ddagger 1,3-диалкил-2-(арилсульфенилимино)имидазолидинов 1.48а,г [122] (схема 1.14, табл. 1.3) с ростом объема заместителей

у иминного атома углерода указывает на вращательный механизм их тополимеризации. Однако это не может служить доказательством тополимеризации N-арилсульфенилиминов тетраметилмочевины 1.47а-е через ПС Б, так как возможна реализация и инверсионного механизма, включающего в себя вращение вокруг связи N–S [103].

Таким образом, анализ экспериментально найденных значений ΔG_c^\ddagger указывает на инверсионный механизм тополимеризации N-арилсульфенилиминов ацетона, но не позволяет определить механизм тополимеризации N-сульфенилиминов мезоксалевого эфира и тетраметилмочевины.

С целью поиска истины нами методом DFT в приближении PBE/TZVPP [124, 125] рассчитаны энергии основных и переходных состояний процессов инверсии атома азота (ПС Г) и вращения вокруг связи S–N ряда сульфенилиминов (1.44в, 1.35а, 1.35в, 1.46в, 1.36в) (табл.1.4). Наблюдаемое для N-арилсульфенилиминов ацетона 1.46в и 1.36в значительное различие между экспериментальными барьерами тополимеризации (ΔG_{298}^\ddagger) и расчетными барьерами вращения вокруг связи S–N ($\Delta G_{вр}^\ddagger$) ($\Delta \Delta G^\ddagger > 25\text{--}50$ кДж/моль) и хорошее совпадение с расчетными значениями барьеров инверсии (ΔG_i^\ddagger) ($\Delta \Delta G^\ddagger < 3,0$ кДж/моль) подтверждает инверсионный механизм их тополимеризации. В то же время, для N-фенил- и N-метилсульфенилиминонмалонатов 1.44в, 1.35а подобный подход обнаруживает фактическое равенство расчетных значений $\Delta G_{вр}^\ddagger$ и ΔG_i^\ddagger ($\Delta \Delta G^\ddagger < 4,0$ кДж/моль) при практическом совпадении с экспериментальными барьерами ΔG_{298}^\ddagger , что не позволяет сделать вывод о механизме тополимеризации. Однако совпадение экспериментального барьера тополимеризации N-изо-пропилсульфенилиминонмалоната 1.44в и расчетного значения барьера инверсии ($\Delta \Delta G^\ddagger 3,5$ кДж/моль) при значительном расхождении с барьером вращения ($\Delta \Delta G^\ddagger > 14$ кДж/моль), как и уменьшение экспериментальных барьеров тополимеризации с ростом объема S-заместителя

(имины 1.44а-в) в отличие от увеличения значения $\Delta G_{вр}^{\neq}$ указывают на инверсионный механизм их топомеризации.

Таблица 1.4

**Расчетные и экспериментальные энергетические параметры
N-сульфенилиминов 1.35, 1.36, 1.44, 1.46.**

Имин	E_{OC} , а.е	$E_{ПС(Г)}$, а.е	$E_{ПСвращ(S-N)}$	ΔG_i^{\neq} , кДж/моль	$\Delta G_{вр}^{\neq}$, кДж/моль	ΔG_{298}^{\neq} , кДж/моль
1.44в	-1178,90667	-1178,87943	-1178,88034	71,5	69,1	67,4
1.35а	-987,33928	-987,31353	-987,31301	67,6	69,0	66,8
1.35в	-1065,88448	-1065,85869	-1065,85450	67,7	78,7	64,2
1.46в	-1006,42793	-1006,39553	-1006,40315	85,1	65,0	86,5
1.36в	-802,012889	-801,981845	-802,000217	81,5	33,3	84,4

1.3.3 Корреляционный анализ влияния заместителей у атома азота на барьеры инверсии

С целью подтверждения полученных выводов нами исследована зависимость скорости процесса топомеризации ($\lg k_{298}$), представляющего собой вырожденную обратимую реакцию первого порядка, от электронных эффектов заместителей (σ -констант) в S-арильном кольце и у иминного атома углерода. Корреляционные уравнения Гаммета использованы в соответствии с его высказыванием: «Степень точности *таких уравнений* часто достаточна для полезных предсказаний; величина и знак наклона являются важными характеристиками реакции, и даже характер отклонений может помочь в установлении связи между строением и реакционной способностью» [126].

Нами установлено, что значения $\lg k_{298}$ для иминов серий 1–5 хорошо коррелируют со значениями σ_p^- -констант, учитывающими повышенную способность *n*-замещенных фенилов к полярному сопряжению с

электронодонорным реакционным центром – атомом азота, а также с σ^0 -константами, отражающими чисто индукционное влияние замещенного фенила (табл. 1.5) [127]. При использовании $\sigma_{\text{п}}^+$ - и σ^* -констант корреляция ухудшается (r 0,91–0,93 и 0,76–0,90, соответственно).

Таблица 1.5

**Параметры корреляции величин $\lg k_{298}$ топомеризации
N-арилсульфенилиминов 1.44, 1.45, 1.46, 1.47 с σ -константами
заместителей в арильном кольце**

Серия	Имины	Растворитель	Константа ¹	Параметры корреляции ²			
				ρ	$\lg k_0$	r	s
1	1.44б-д,ж	CDCl ₃	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,37	0,95	-1,00	0,02
			σ^0	-0,60	0,99	-0,96	0,07
2	1.44б-д,ж	CD ₂ Cl ₂	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,27	0,83	-0,99	0,02
			σ^0	-0,44	0,86	-0,97	0,05
3	1.45а-д	CDCl ₃	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,51	0,80	-1,00	0,03
			σ^0	-0,82	0,87	-0,96	0,09
4	1.46а-е	PhBr	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,29	-2,33	-0,99	0,03
			σ^0	-0,47	-2,29	-0,95	0,05
5	1.47а-е	CDCl ₃	$\sigma_{\text{п}}^-$	0,68	1,81	0,99	0,05
			σ^0	1,02	1,79	0,98	0,08

Примечания:

1. Значения взяты из книги [127];
2. Рассчитаны по методу наименьших квадратов [100].

Несмотря на небольшое число точек в каждой из серий, анализ корреляционных зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

– наличие корреляций свидетельствует о сохранении механизма топомеризации в пределах данных реакционных серий и об изоэнтропийном

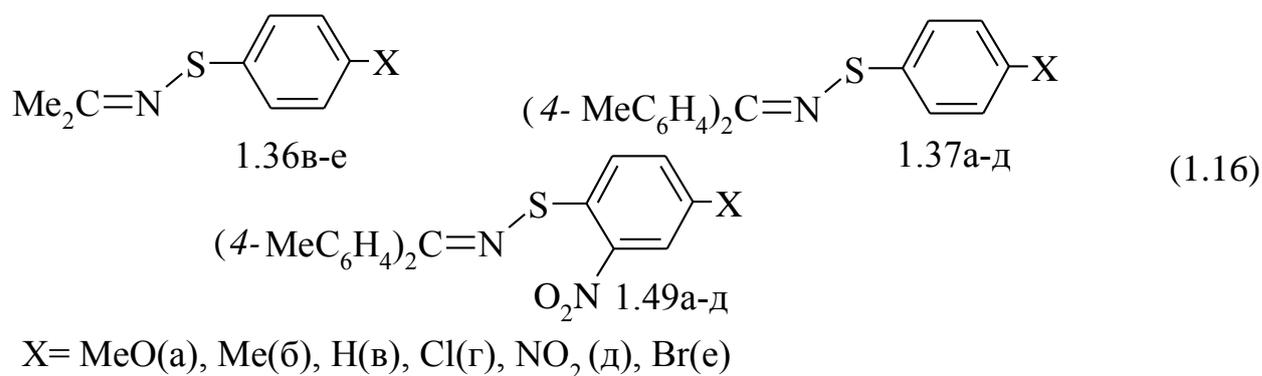
характере серий, обусловленном идентичностью стерических факторов топомеризации;

– одинаковые знаки и близкие значения постоянных ρ реакционных серий 1–4 (–0,27 – –0,51), несмотря на различную природу С-заместителей (MeO_2C и Me) и использование различных растворителей, указывают на одинаковый механизм их топомеризации и, следовательно, на инверсионный механизм топомеризации N-арилсульфенилиминов мезоксалевого эфира 1.44б-д,ж, 1.45а-д;

– противоположные знаки постоянных ρ свидетельствуют о различных механизмах топомеризации серий 1–4 и 5;

– введение *o*- O_2N -группы (серии 1, 3) существенно повышает чувствительность активационных параметров топомеризации к влиянию заместителей в ароматическом кольце (значения $|\rho|$ увеличиваются). При этом не выполняется аддитивность влияния σ° -констант на величины $\lg k_{298}$ (попытка объединения серий 1, 3 в одну по правилу аддитивности σ° -констант [127] приводит к значению r 0,26).

С целью верификации найденных закономерностей нами проведен корреляционный анализ барьеров топомеризации ранее исследованных N-арилсульфенилиминов 1.36в-е, 1.37а-д и 1.49а-д [98, 99] (схема 1.16) (прилож. А, табл. А4).



Для N-арилсульфенилиминов ацетона 1.36в-е (серия 6), в отличие от исследованных нами N-*o*-нитрофенилсульфенилпроизводных 1.46а-е (серия 4), удовлетворительная корреляция значений $\lg k_{298}$ наблюдается лишь с

σ^* -константами Тафта, характеризующими эффективную электроотрицательность заместителей (табл. 1.6). В то же время, при корреляции с $\sigma_{\text{п}}^-$ и σ^0 -константами знаки и величины постоянных ρ , а также значения $\lg k_0$ для серий 4 и 6 очень близки. Возможно, наблюдающиеся отклонения вызваны погрешностями при определении активационных параметров соединений 1.36в-е. Действительно, при исключении значения для *n*-бромпроизводного 1.36е величины $\lg k_{298}$ коррелируют с $\sigma_{\text{п}}^-$ и σ^0 -константами (r 0,95 и 0,99, ρ -0,34 и -0,58, $\lg k_0$ -2,06 и -2,02, соответственно). Тогда из сравнения серий 4 и 6 следует, что введение *o*-O₂N-группы в S-арильный фрагмент приводит к увеличению барьеров инверсии N-арилсульфенил-иминов ацетона.

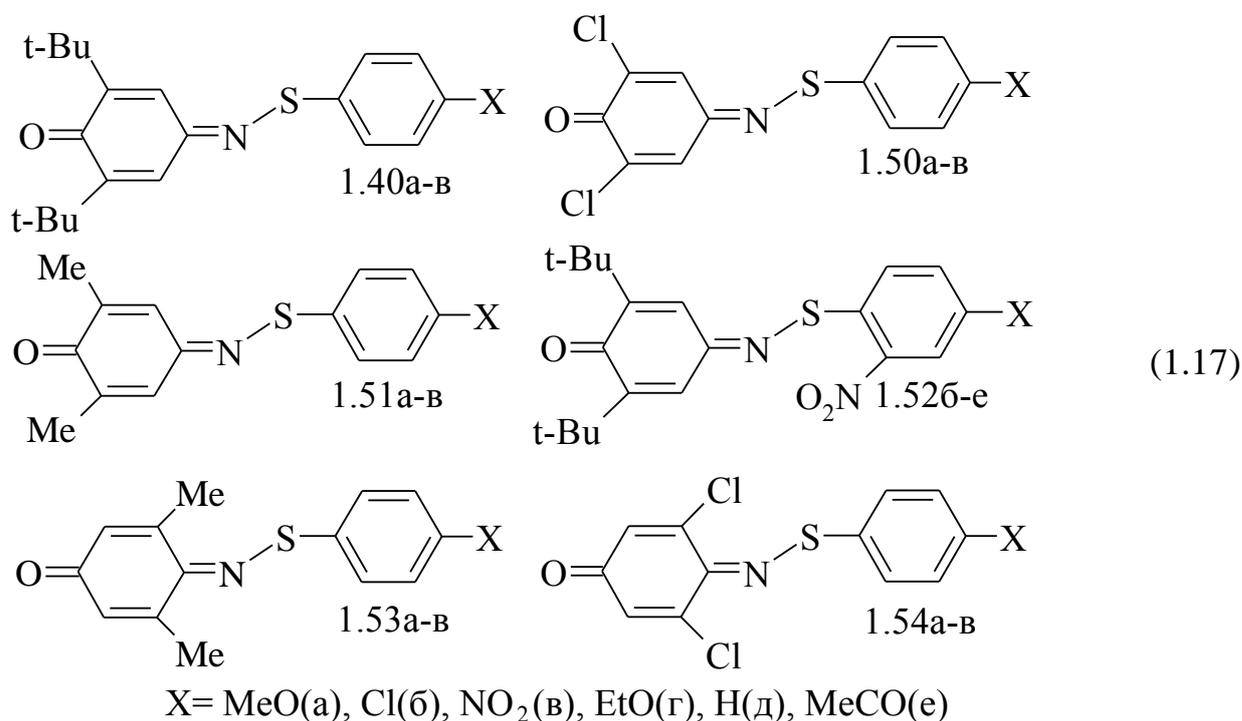
Таблица 1.6

**Параметры корреляции величин $\lg k_{298}$ топомеризации
N-арилсульфенилиминов 1.36, 1.37, 1.49 с σ -константами
заместителей в арильном кольце**

Серия	Имины	Константа	Параметры корреляции			
			ρ	$\lg k_0$	r	s
6	1.36в-е	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,31	-2,11	-0,86	0,10
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,49	-2,12	-0,86	0,10
		σ^*	-0,14	-1,31	-0,96	0,06
		σ^0	-0,50	-2,09	-0,88	0,10
7	1.37а-д	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,17	-0,89	-0,89	0,05
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,21	-0,94	-0,99	0,02
		σ^0	-0,29	-0,87	-0,92	0,05
8	1.49а-д	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,17	-0,64	-0,98	0,02
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,17	-0,68	-0,94	0,04
		σ^0	-0,28	-0,61	-0,98	0,02

Примечание. Параметры корреляции Рассчитаны по методу наименьших квадратов [100].

Для N-арилсульфенилбензохинониминов 1.40а-в, 1.50а-в – 1.54а-в [103, 114] (схема 1.17) (прилож. А, табл. А5) наиболее достоверными являются данные корреляций для серии 12, содержащей наибольшее количество точек (табл. 1.7). При этом для всех серий лучшие (по крайней мере, хорошие) коэффициенты корреляции наблюдаются с σ_p^- -константами. Хорошие корреляции с другими σ -константами, наблюдающиеся в сериях 9–11, 13, 14, вероятно, обусловлены небольшим количеством точек.



В целом, полученные для серий 6–13 данные подтверждают сделанные ранее выводы и согласуются с инверсионным механизмом топомеризации исследованных соединений. При этом введение метильных групп в 3,5-положения хиноидного фрагмента (серия 13) N-арилсульфенилбензохинониминов приводит не только к резкому уменьшению барьеров инверсии из-за увеличения стерического напряжения в ОС, но и значительно повышает их чувствительность к электронным факторам. Напротив, введение атомов хлора в 3,5-положения (серия 14) изменяет знак ρ на противоположный, что в данном случае указывает на иной путь их

топомеризации – наблюдаемый барьер обусловлен затрудненным вращением вокруг связи S–N, а не инверсией атома азота [103].

Таблица 1.7

**Параметры корреляции величин $\lg k_{298}$ топомеризации
N-арилсульфенилхинониминов 1.40, 1.50–1.54 с σ -константами
заместителей в арильном кольце**

Серия	Имины	Константа	Параметры корреляции			
			ρ	$\lg k_0$	r	s
9	1.50а-в	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,25	0,43	-0,97	0,05
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,26	0,34	-1,00	0,01
		σ^0	-0,41	0,46	-1,00	0,02
10	1.51а-в	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,18	-0,50	-0,99	0,02
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,16	-0,56	-0,92	0,06
		σ^0	-0,27	-0,49	-0,97	0,04
11	1.40а-в	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,14	-1,03	-0,99	0,02
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,15	-1,08	-0,99	0,01
		σ^0	-0,23	-1,01	-1,00	0,00
12	1.52б-е	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,60	-0,55	-0,98	0,09
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,59	-0,69	-0,97	0,14
		σ^0	-0,97	-0,53	-0,94	0,16
13	1.53а-в	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,71	2,02	-1,00	0,00
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,68	1,77	-0,96	0,15
		σ^0	-1,12	2,08	-0,99	0,07
14	1.54а-в	$\sigma_{\text{п}}^-$	0,31	0,43	1,00	0,00
		$\sigma_{\text{п}}^+$	0,30	0,54	0,97	0,06
		σ^0	0,49	0,40	0,99	0,03

Примечание. Параметры корреляции Рассчитаны по методу наименьших квадратов [100].

1.3.4 Корреляционный анализ влияния заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии

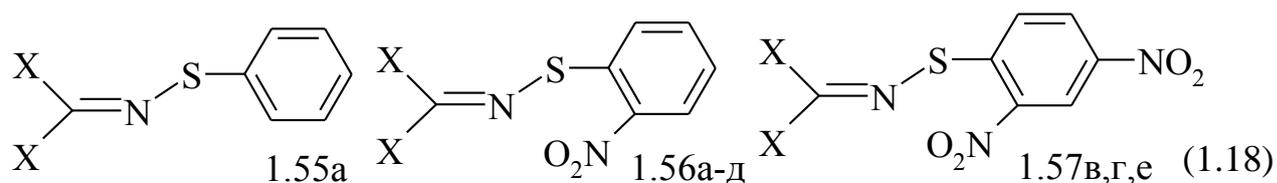
Влияние заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии иминов практически не исследовано. Известно лишь, что логарифмы констант экспериментальных скоростей инверсии N-фенилиминов коррелируют со значениями $\sigma_{\text{п}}^+$ -констант заместителей у иминного атома углерода (Me₂N, MeO, MeS, MeO₂C, MeCO, 4-MeOC₆H₄), при этом скорость инверсии возрастает с увеличением электроноакцепторных свойств C-заместителей [88]. Уменьшение барьеров инверсии N-сульфениминов с повышением σ -электроноакцепторности C-заместителей *a priori* объяснено снижением энергии ПС из-за увеличения энергии двухэлектронного взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с разрыхляющими орбиталями связей C–CX₃ ($n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-CX}_3}^*$) и уменьшения энергии альтернативного четырехэлектронного взаимодействия $n\text{N} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-CX}_3}$. Понижение энергии ОС в результате этих взаимодействий предполагалось значительно меньшим вследствие sp^2 -гибридизации НЭП атома азота [99].

Данные квантово-химических расчетов процесса инверсии ряда C-монозамещенных NH-формальдиминов HXC=NH подтвердили, что увеличение электроотрицательности заместителей у иминного атома углерода приводит к понижению барьеров инверсии вследствие дополнительной стабилизации НЭП атома азота в ПС. Обнаружена хорошая корреляция расчетных значений барьеров инверсии с электроотрицательностью C-заместителей и энергиями взаимодействий $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-X}}^*$ в ПС, но они не коррелируют с σ -константами ($\sigma_{\text{Р}}$, σ_{i} , σ_{R}) заместителей у иминного атома углерода [59].

По нашему же мнению, барьеры инверсии (топомеризации) иминов должны коррелировать с σ -константами C-заместителей при наличии одного и того же заместителя у атома азота. Более того, наличие корреляции может служить критерием отнесения механизма топомеризации различных C-замещенных N-сульфениминов при условии предварительного определения

механизма для нескольких соединений, участвующих в корреляции. Соответственно, идентичность механизмов топомеризации разных классов N-арилсульфенилиминов может быть доказана исследованием влияния C-заместителей на активационные параметры этих процессов.

Нами установлено, что логарифмы констант скоростей топомеризации N-арилсульфенилиминов 1.55а, 1.56а-д, 1.57в,г,е [99, 128] (схема 1.18) (прилож. А, табл. А6) с одинаковыми заместителями у атома азота, включая и соответствующие производные иминов мезоксалевого эфира 1.45в,д и ацетона 1.46в,д, коррелируют со значениями σ_i - и σ^* -констант C-заместителей (табл. 1.8). При этом меньшие значения r для серии 17, вероятно, связаны с указанными выше ошибками измерений для N-*o*-нитроарилсульфенилиминов *n,n'*-дитолилкетона (1.49в,д). Исключение этих данных из серий 16 и 17 приводит к улучшению корреляций (табл. 1.7). При включении в серии 16 и 17 данных для производных N,N,N',N'-тетраметилгуанидина (имины 1.47в и 1.47д, соответственно) корреляции нарушаются (для σ_i -констант r 0,74 и 0,54, соответственно), что, несомненно, обусловлено иным механизмом их топомеризации.



X = CF₃ (а), ClCH₂ (б), PhCH₂ (в), EtO(г), PhCH₂S(д), i-Pr(е)

По нашему мнению, наличие для N-арилсульфенилиминов корреляции значений $\lg k_{298}$ с σ -константами C-заместителей доказывает, что топомеризация всех исследованных соединений осуществляется по одному и тому же механизму, несмотря на то, что параметры топомеризации исследованных соединений определены в разных растворителях, а C-заместители имеют различную природу и эффективные объемы. Этот вывод

позволяет впервые на основании приведенных в работах [98, 99, 101, 103, 111–115] данных подтвердить правомочность всех сделанных в них заключений об инверсионном механизме топомеризации N-арилсульфенилиминов и доказать аналогичный – т.е., инверсионный механизм – топомеризации исследованных нами производных ацетона и мезоксалевого эфира.

Таблица 1.8

**Параметры корреляции величин $\lg k_{298}$ топомеризации
N-арилсульфенилиминов с σ -константами
заместителей у иминного атома углерода**

Серия	Константа	Параметры корреляции ¹			
		ρ	$\lg k_0$	r	s
15 ²	σ^{*3}	1,55	-1,85	0,99	0,23
	σ_i^4	9,33	-1,86	0,99	0,26
16 ⁵	σ^{*3}	1,62/1,72 ⁶	-2,08/-2,36 ⁶	0,96/0,98 ⁶	0,43/0,30 ⁶
	σ_i^4	9,50/9,74 ⁶	-2,14/-2,33 ⁶	0,98/1,00 ⁶	0,29/0,17 ⁶
17 ⁷	σ^{*3}	1,32/1,36 ⁸	-2,14/-2,31 ⁸	0,91/0,95 ⁸	0,52/0,44 ⁸
	σ_i^4	7,80/7,89 ⁸	-2,19/-2,32 ⁸	0,95/0,97 ⁸	0,39/0,31 ⁸

Примечания:

1. Рассчитаны по методу наименьших квадратов [100].
2. Соединения 1.44в, 1.36в, 1.37в, 1.55а.
3. Значения взяты из [100].
4. Значения взяты из [129].
5. Соединения 1.45в, 1.46в, 1.49в, 1.56а-д.
6. Исключены данные для соединения 1.49в.
7. Соединения 1.45д, 1.46д, 1.49д, 1.57в-е.
8. Исключены данные для соединения 1.49д.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

– Несмотря на большое количество экспериментальных и расчетных данных систематическое исследование взаимосвязи между структурой иминов, их электронным строением и барьерами инверсии атома азота не проводилось.

– В настоящее время не существует метода оценки влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота, электронные и структурные параметры иминов.

– Отсутствует детальный анализ влияния заместителей у иминогруппы и связанных с ними внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота.

– Не установлены причины понижения барьеров инверсии при переходе от N-алкил- к соответствующим N-сульфенилиминам и в ряду N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов, какие из внутримолекулярных взаимодействий оказывают доминирующее влияние на барьеры инверсии – (p-d) π -сопряжение, отрицательное сверхсопряжение $nN \rightarrow \sigma_{S-X}^*$ или взаимодействие $n_\pi S \rightarrow \pi_{C=N}^*$.

Решению этих задач и посвящена настоящая работа.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) [130, 131] с использованием функционалов PBE96 [132] и B3LYP [133–136] и базисных наборов атомных функций def2-tzvp [137] и 6-31+G(d,p) [138, 139] при помощи программного комплекса Firefly 7.1 [140, 141]. Для визуализации пространственного строения и конструирования молекул иминов использовалась программа Chemcraft 1.7 [142].

2.1 Оптимизация строения основных состояний инверсии

Оптимизация геометрии проведена для всех систем. Для большинства исследованных соединений существует несколько устойчивых конформаций, поэтому нахождение наиболее стабильной (имеющей наименьшую энергию) проводилось путем оптимизации структур возможных конформеров. Принадлежность найденных точек минимумам поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) подтверждена расчетами вторых производных по координатам (расчет гессиана). Отсутствие мнимых значений частот в колебательном спектре свидетельствовало о том, что оптимизированные структуры соответствуют минимумам. Для оптимизации геометрии молекул и нахождения гессиана во входном input-файле в группе \$CONTRL указывали ключевое слово RUNTYP=OPTIMIZE, в группе \$STATPT задавали значение переменной HSEND=.TRUE. (гессиан рассчитывается на основе оптимизированной геометрии) [143, 144], исходную геометрию задавали в виде декартовых координат в группе \$DATA:

```
$CONTRL ... RUNTYP=OPTIMIZE ... $END
```

```
$STATPT ... HSEND=.TRUE. ... $END
```

```
$DATA ... $END
```

После окончания расчета численные значения частот и полной энергии молекулы находятся в выходном out-файле.

2.2 Поиск переходных состояний инверсии

Нахождение структуры переходных состояний инверсии атома азота проводилось в несколько этапов [145–147]:

1. Проведение релаксационного сканирования по замороженным координатам угла при атоме азота, ответственного за процесс инверсии, в основном состоянии. Преимущество релаксационного сканирования над обычным состоит в том, что при каждой заморозке координаты, происходит оптимизация геометрии молекулы по остальным (не замороженным) координатам. Для сканирования был взят малый шаг изменения замороженной координаты, что в большинстве случаев обеспечивает прохождение пути сканирования достаточно близко к седловой точке [148]. Для проведения данной процедуры во входном input-файле в группе \$CONTRL указывали ключевые слова RUNTYP=RSURFACE и COORD=ZMT, в группе \$STATPT задавали параметр IFREEZ(1) – номер замораживаемого угла, в группе \$SURF переменные NDISP1 – количество шагов сканирования, DISP1 – шаг сканирования, ORIG1=0 (указывает, что стартовое значение координаты сканирования берется из группы \$DATA) [144, 149], в группе \$DATA в виде Z-матрицы задавали координаты основного состояния, например:

```
$CONTRL ... RUNTYP=RSURFACE ... COORD=ZMT... $END
```

```
$STATPT ... IFREEZ(1)=3 ... $END
```

```
$SURF ... NDISP1=54 ... DISP1=2 ... ORIG1=0 ... $END
```

Необходимо отметить, что для случаев, в которых одновременно с процессом инверсии могут проходить процессы вращения вокруг одинарных и двойных связей релаксационное сканирование проводилось по двум

замороженным координатам – угла при атоме азота и торсионного угла, ответственного за вращение.

2. Расчет вторых производных по координатам структуры (наиболее близкой к переходному состоянию), которая соответствует максимуму на поверхности потенциальной энергии проводится путем задания во входном input-файле в группе \$CONTRL ключевого слова RUNTYP=HESSIAN [143] :

```
$CONTRL ... RUNTYP=HESSIAN ... $END
```

3. Нахождение седловой точки. Для этого во входном input-файле в группе \$CONTRL указывали ключевое слово RUNTYP=SADPOINT, в группе \$STATPT – значение переменной HSEND=.TRUE., а также помещали в input-файл гессиан, содержащийся в выходном PUNCH-файле (п. 2) в группе \$HESS ... \$END; в группе \$DATA задавали координаты структуры, соответствующей максимуму на ППЭ (п. 1) [143, 150]:

```
$CONTRL ... RUNTYP=SADPOINT ... $END
```

```
$STATPT ... HSEND=.TRUE. ... $END
```

```
$HESS ... $END
```

В out-файле выдается конечная структура переходного состояния и одна мнимая частота.

4. Определение пути реакции. Чтобы убедиться, что найденное переходное состояние, действительно связано с основными, применяли процедуру следования по внутренней координаты реакции (IRC). Для этого в группе \$CONTRL указывали ключевое слово RUNTYP=IRC, добавляли во входной input-файл группу \$IRC, в которой задавали следующие переменные SADDLE=.TRUE. (указывает, что координаты, приведенные в группе \$DATA соответствуют переходному состоянию), FORWRD=.FALSE. (определяет направление движения от седловой точки назад, соответственно FORWRD=.TRUE. – вперед), NPOINT – число точек, STRIDE – шаг, PACE – метод расчета; в конец input-файла копировали гессиан, содержащийся в выходном PUNCH-файле (п. 3) в группе \$HESS ... \$END [143, 151]:

```
$CONTRL ... RUNTYP=IRC... $END
```

```
$IRC PACE=GS2 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.FALSE. NPOINT=120
STRIDE=0.1... $END
$HESS ... $END
```

2.3 Расчет электронных параметров и энергий внутримолекулярных взаимодействий

Электронные параметры и энергии внутримолекулярных взаимодействий получены в рамках метода естественных связевых орбиталей (NBO) [152–155] с использованием программы NBO 5.G [156], внедренной в пакет Firefly 7.1. Метод NBO позволяет анализировать неэмпирические волновые функции в рамках одно- и двухцентровых локализованных орбиталей, таким образом, делая удобным тщательный анализ внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Расчет проводился для оптимизированных геометрий основных и переходных состояний иминов.

Для получения значений атомных заселенностей и зарядов была использована схема NPA (Natural Population Analysis). Ранее показано, что из зарядов, которые можно оценить квантово-химическими методами (по Малликену, AIM-, CHELPG-, МК-заряды) наилучшая корреляция с экспериментальными и расчетными значениями химических сдвигов ^{13}C ЯМР наблюдается для NPA-зарядов [157].

Введение в input-файл группы \$NBO \$end позволяет провести анализ заселенностей молекулярных орбиталей и их энергий, энергий донорно-акцепторных взаимодействий, распределение зарядов на атомах. Для получения энергий стерических четырехэлектронных взаимодействий в группу \$NBO вводили ключевое слово STERIC [158]:

```
$NBO STERIC $end
```

Результаты анализа NBO находятся в выходном out-файле в разделе NATURAL ATOMIC ORBITAL AND NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS.

Энергии донорно-акцепторных взаимодействий между «заполненной» орбиталью донором и «свободной» орбиталью акцептором в теории NBO равны значениям энергий стабилизации $E(2)$.

Энергии стерических четырехэлектронных взаимодействий между двумя «заполненными» орбиталями в теории NBO равны значениям энергий $dE(i, j)$ [158].

РАЗДЕЛ 3

NH- И N-АЛКИЛИМИНЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА АЦЕТАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОНА: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ

Теоретическое изучение инверсии тригонального (sp^2 -гибридного) атома азота при помощи квантово-химических методов рационально начать с исследования формальдимины и его N-алкилпроизводных, наиболее основательно изученных квантово-химическими методами и наиболее простых и удобных для детального анализа влияния структуры и внутримолекулярных взаимодействий на величину барьера инверсии. С другой стороны, показано, что для N-алкилиминов формальдегида и ацетона энергетически более выгоден механизм инверсии, а не альтернативный механизм вращения вокруг связи C=N ($\Delta E_i^\ddagger - 82-133$ кДж/моль, $\Delta E_r^\ddagger - 143-256$ кДж/моль) [57, 62, 64, 65]), что исключает необходимость рассмотрения вращательного механизма. Кроме того, в настоящее время подробно изучено влияние заместителей у атома азота на барьеры его инверсии и установлено, что они снижаются с:

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

- повышением σ -электронодонорных свойств N-заместителя (дестабилизация ОС вследствие увеличения p -характера неподеленной пары электронов (НЭП) атома азота и электронного отталкивания связей у атома азота) [54, 55];

- возрастанием π -электроноакцепторных свойств N-заместителя (стабилизация переходного состояния инверсии (ПС) за счет сопряжения с НЭП атома азота [54, 63]).

3.1 NH- и N-Алкилформальдимины

В качестве первоначальных объектов исследования с учетом вышеперечисленных факторов выбраны формальдимины $\text{H}_2\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{H}$ (3.1); Me (3.2); Et (3.3); *i*-Pr (3.4); *t*-Bu (3.5)) (прилож. Б, рис. Б1–Б5) [159], как наиболее простые объекты, для которых, однако, как и для других иминов, систематическое исследование влияния алкильных заместителей на геометрическое и электронное строение не проводилось.

Геометрические параметры иминов 3.1–3.5 (табл. 3.1) соответствуют данным микроволновой спектроскопии [160, 161] и проведенных ранее расчетов [1, 59], что свидетельствует о применимости выбранного нами метода расчета для анализа структурных параметров рассматриваемых соединений.

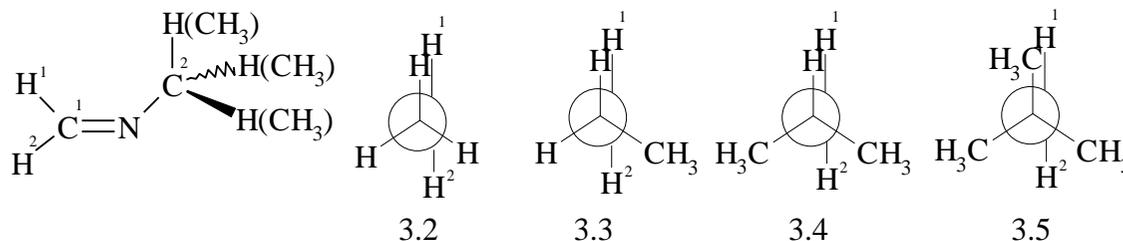
В основных состояниях иминов 3.1–3.5, в отличие от переходных, наблюдается одинаковая предпочтительная конформация, а все атомы фрагмента $\text{H}_2\text{C}^1=\text{NH}(\text{C}^2)$ находятся в одной плоскости (двугранные углы $\theta_{\text{H}_1-\text{C}_1=\text{N}-\text{H}(\text{C}_2)}$ и $\theta_{\text{H}_1-\text{C}_1\dots\text{C}_2-\text{H}(\text{C})}$ практически равны нулю (табл. 3.1)), что позволяет проведение сравнительного анализа их геометрических параметров. Наблюдающиеся в ПС большие значения $\theta_{\text{H}_1-\text{C}_1=\text{N}-\text{H}(\text{C}_2)}$ не нарушают компланарность молекул, так как они вызваны незначительным выводом атомов C^2 из общей плоскости.

Монотонное удлинение связи N–R ($l_{\text{N}-\text{C}_2}$) в ОС и ПС формальдиминов 3.2–3.5 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 азота (переходом из sp^2 - в sp -гибридное состояние). Длина связи $\text{C}=\text{N}$ ($l_{\text{C}_1=\text{N}}$) в имидах 3.2–3.5 практически не зависит от N-заместителя, что указывает на

Примечание. В данном разделе приведены структурные и энергетические параметры иминов, рассчитанные по методу PBE96/def-2-tzvpp.

Таблица 3.1

Геометрические параметры ОС и ПС формальдиминов 3.1–3.5



H ₂ C=NR	H ₂ C=NH (3.1)			H ₂ C=NMe (3.2)			H ₂ C=NEt (3.3)		H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (3.4)		H ₂ C=N <i>t</i> -Bu (3.5)	
Состояние	ОС	ОС _{МВ}	ПС	ОС _{МВ}	ОС ¹	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
$l_{\text{N-H(C2)}}, \text{ \AA}$	1,030	1,023	0,994	1,449	1,440	1,390	1,455	1,400	1,461	1,402	1,475	1,410
$l_{\text{C1=N}}, \text{ \AA}$	1,273	1,273	1,239	1,270	1,280	1,241	1,270	1,242	1,270	1,243	1,270	1,243
$l_{\text{C1-H1}}, \text{ \AA}$	1,104	1,103	1,118	1,108	1,091	1,119	1,108	1,118	1,108	1,118	1,104	1,118
$l_{\text{C1-H2}}, \text{ \AA}$	1,100	1,081	1,118	1,096	1,081	1,119	1,097	1,118	1,097	1,118	1,097	1,118
$\theta_{\text{N=C1-H1}}, ^\circ$	125,23	123,40	123,21	123,47	–	123,24	123,38	123,14	123,38	122,94	125,14	123,30
$\theta_{\text{N=C1-H2}}, ^\circ$	118,62	119,70	123,20	119,17	–	123,26	119,33	123,31	119,36	123,57	118,31	123,31
$\theta_{\text{C1=N-H(C2)}}, ^\circ$	110,76	110,50	180,00	117,99	117,00	179,25	118,07	179,82	118,22	177,97	121,29	179,11
$\theta_{\text{H1-C1-H2}}, ^\circ$	116,15	116,90	113,59	117,36	–	113,51	117,29	113,55	117,26	113,49	116,55	113,39
$\theta_{\text{H1-C1=N-H(C2)}}, ^\circ$	0,00	–	0,46	0,00	–	89,45	0,56	1,47	0,03	168,93	0,00	92,36
$\theta_{\text{H1-C1..C2-H(C)}}, ^\circ$	–	–	–	0,00	–	27,53	1,17	56,26	0,14	14,41	0,00	28,29

Примечание. ОС_{МВ} – данные микроволновой спектроскопии

незначительное влияние стерического отталкивания между N- и C-заместителями; незначительное ее уменьшение по сравнению с NH-имином 3.1 может быть вызвано изменением энергий внутримолекулярных взаимодействий неподеленной электронной пары атома азота с орбиталями связей $C^1-H^{(2)}$. Укорочение связи $C=N$ при переходе из ОС в ПС обусловлено изменением гибридизации атома азота.

Длины связей иминного атома углерода с атомами водорода ($l_{C^1-H^1}$ и $l_{C^1-H^2}$) в ОС рассматриваемых иминов зависят от их ориентации относительно N-заместителя (*цис*-расположенные к N-заместителю связи C^1-H^1 заметно длиннее *транс*-ориентированных связей C^1-H^2 и практически одинаковы для всех N-алкилиминов; при этом разница в длинах связей l_{C^1-H} значительно меньше для NH-имиона (Δl равно 0,004 Å для 3.1, 0,007 Å для 3.5 и 0,011–0,012 Å для 3.2–3.4). В переходных состояниях длины этих связей значительно возрастают, что также может быть результатом увеличения энергий внутримолекулярных взаимодействий НЭП атома азота с разрыхляющими орбиталями связей $C^1-H^{(2)}$.

Валентный угол $N=C^1-H^1$ ($\theta_{N=C^1-H^1}$) в ОС всех рассматриваемых иминов существенно больше угла $N=C^1-H^2$ ($\theta_{N=C^1-H^2}$) ($\Delta\theta$ составляет 4,0–6,6°); при этом значения углов $\theta_{N=C^1-H^1}$ и $\theta_{N=C^1-H^2}$ практически постоянны для иминов 3.2–3.4 ($\Delta\theta$ равны 0,1° и 0,2°, соответственно) и отличаются лишь для NH-3.1 и N-*трет*-бутил-3.5 иминов – значения $\theta_{N=C^1-H^1}$ возрастают, а $\theta_{N=C^1-H^2}$ уменьшаются вследствие увеличения стерического отталкивания N-заместителей и атомов H^1 (для имиона 3.1 вследствие уменьшения валентного угла $C^1=N-H$, для имиона 3.5 – из-за увеличения объема N-заместителя). Угол $C^1=N-H(C^2)$ ($\theta_{C^1=N-H(C^2)}$) возрастает с увеличением объема заместителя у атома азота – минимален для NH-имиона 3.1, значительно возрастает для N-алкилиминов 3.2–3.4 и, особенно, для N-*трет*-бутилимиона 3.5. Возрастание стерического отталкивания между атомом H^1 и N-заместителем согласуется с синхронным уменьшением значений $\theta_{H^1-C^1-H^2}$ в ряду иминов

3.2>3.3>3.4>3.5>3.1. Обращает на себя внимание существенное уменьшение этого угла при переходе из ОС в ПС, что также может быть результатом увеличения энергий внутримолекулярных взаимодействий НЭП атома азота с орбиталями связей $C^1-N^{1(2)}$.

Анализ электронных параметров рассматриваемых иминов (табл. 3.2) обнаруживает, что при переходе от NH- к N-алкилформальдимином отрицательный заряд на атоме азота (q^N) снижается на 0,210–0,196e в ОС и на 0,279–0,259e в ПС; одновременно уменьшается общая электронная заселенность (N^{tot}) и заселенность НЭП атома азота (N^{LP}). Эти изменения могут быть объяснены большей электроноакцепторностью алкильных групп по сравнению с атомом водорода.

Так, на основании расчетных данных нами показано, что отрицательные заряды на атомах азота и их электронные заселенности для аммиака и метиламинов снижаются в ряду $NH_3 > MeNH_2 > Me_2NH > Me_3N$, т.е. введение Me-групп приводит к уменьшению, а не к увеличению (вследствие +I-эффекта) электронной плотности на атомах азота [162]. Метилирование атомов азота и углерода C^3 в аминопиррол-2,5-дионах обнаруживает аналогичные закономерности [163]. В этих работах нами высказано предположение, что данное явление вызвано повышенной электроноакцепторностью Me-групп, обусловленной совместным влиянием двух факторов – большей электроотрицательностью атома углерода (2,55) по сравнению с атомом водорода (2,2) [1] и отрицательным сверхсопряжением НЭП атома азота с разрыхляющими орбиталями связей C–H и C–C N-алкильных групп (взаимодействиями $nN \rightarrow \sigma_{C^2-H(C)}^*$). В то же время, для N-алкилиминов 3.2–3.5 в ряду $Me < Et < i-Pr < t-Bu$ наблюдается незначительное увеличение отрицательных зарядов на атомах азота (на 0,014e в ОС и 0,020e в ПС); при этом повышение значений q^N в ПС вызвано возрастанием электроотрицательности атома азота при переходе из тригонального в линейное состояние. Более того, суммарный заряд фрагмента $H_2C=N$

Таблица 3.2

Электронные и энергетические параметры иминов 3.1–3.5 общей формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{NR}$

Имин	R	Состояние	N^{tot}, e	N^{LP}, e	q^{N}	q^{R}	q^{C1}	q^{H1}	q^{H2}	$\%p$	$E(nN),$ кДж/моль	$\Delta E(nN),$ кДж/моль	$\Delta E_i^{\neq},$ кДж/моль	$\Delta E_i^{\neq 1},$ кДж/моль
3.1	H	OC	7,562	1,941	-0,562	0,326	-0,073	0,145	0,164	58,74	-969,75	519,42	114,6	114,6
		ПС	7,677	1,847	-0,677	0,427	0,011	0,119	0,119	99,90	-450,33			
3.2	Me	OC	7,352	1,893	-0,352	-0,474	-0,092	0,135	0,178	66,65	-831,65	410,83	116,0	116,6
		ПС	7,398	1,773	-0,398	-0,436	-0,010	0,118	0,118	99,91	-420,82			
		ПС1	7,399	1,778	-0,399	-0,436	-0,010	0,117	0,117	99,92	-417,59	414,06		
3.3	Et	OC	7,354	1,893	-0,354	-0,270	-0,090	0,136	0,178	66,29	-836,01	415,40	112,6	117,6
		ПС	7,404	1,776	-0,404	-0,245	-0,012	0,118	0,121	99,91	-420,61			
		ПС1	7,404	1,777	-0,404	-0,227	-0,007	0,117	0,117	99,92	-414,54	421,47		
3.4	<i>i</i> -Pr	OC	7,355	1,893	-0,355	-0,096	-0,089	0,137	0,178	66,03	-839,56	421,92	115,2	115,8
		ПС	7,405	1,772	-0,405	-0,056	-0,009	0,118	0,121	99,91	-417,64			
		ПС1	7,408	1,778	-0,408	-0,055	-0,009	0,119	0,119	99,90	-414,15	425,41		
3.5	<i>t</i> -Bu	OC	7,366	1,895	-0,366	0,070	-0,096	0,146	0,177	67,04	-805,50	395,06	108,0	108,4
		ПС	7,418	1,779	-0,418	0,107	-0,006	0,118	0,118	99,93	-410,44			
		ПС1	7,419	1,782	-0,419	0,113	-0,006	0,118	0,118	99,93	-407,85	397,65		

($\Sigma q^{\text{H}2\text{C}=\text{N}}$), учитывающий перенос электронной плотности от N-алкильных групп, в целом также возрастает в этом ряду ($\Sigma q^{\text{H}2\text{C}=\text{N}}$ в ОС равно $-0,131$, $-0,130$, $-0,129$ и $-0,139\text{e}$ и в ПС $-0,172$, $-0,177$, $-0,175$, $-0,188\text{e}$, соответственно). При этом более показательны значения $\Sigma q^{\text{H}2\text{C}=\text{N}}$ в ПС иминов вследствие меньших изменений значений $\theta_{\text{C}1=\text{N}-\text{H}(\text{C}2)}$. Эти данные формально согласуются с индукционными константами N-заместителей (σ^* $0,00$ (Me); $-0,10$ (Et); $-0,19$ (*i*-Pr); $-0,30$ (*t*-Bu) [127]) 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 (C^2) N-алкильных групп (Δq^{R} $0,204$ – $0,544\text{e}$ в ОС и $0,191$ – $0,543\text{e}$ в ПС) в ряду Me>Et>*i*-Pr>*t*-Bu не согласуется с донорным влиянием метильных групп, так как введение в заместитель у атома азота каждой последующей Me-группы уменьшает отрицательный заряд на атоме C^2 на $0,16$ – $0,20\text{e}$. Несоизмеримость абсолютных значений Δq^{N} и $\Delta \Sigma q^{\text{H}2\text{C}=\text{N}}$ с Δq^{R} свидетельствует, что эти изменения не могут быть связаны с индукционными константами N-заместителей. Соответственно, должны существовать иные факторы, влияющие на величины q^{N} , $\Sigma q^{\text{H}2\text{C}=\text{N}}$ и q^{R} .

Незначительное уменьшение отрицательных зарядов на иминных атомах углерода ($\Delta q^{\text{C}1}$ $0,001$ – $0,003\text{e}$ в ОС и $0,002$ – $0,006\text{e}$ в ПС) в ряду иминов 3.2–3.5 с одновременным симбатным возрастанием положительных зарядов на атомах водорода метиленовых групп также нельзя объяснить увеличением индукционных эффектов N-заместителей в ряду Me<Et<*i*-Pr<*t*-Bu и может быть обусловлено лишь возрастанием эффективной электроотрицательности атома азота.

Энергия НЭП атома азота в ОС (E_{N}) иминов 3.1–3.5 (табл. 3.2) сильно зависит от N-заместителя – резко возрастает при переходе от NH- к N-метил-имино (на ~ 138 кДж/моль), снижается в ряду иминов 3.2–3.4 (на ~ 8 кДж/моль) и повышается на 34 кДж/моль в N-*трет*-бутилиimine 3.5. При

этом значения E_{nN} в ОС в целом увеличиваются симбатно росту p -характера НЭП ($\%p$) (ур. 3.1) и угла $\theta_{C1=N-H(C2)}$ (ур. 3.2). Энергия НЭП атома азота в ПС

$$E(nN) = 18,4\%p - 2051,9 \quad (r\ 0,99, s\ 7,5) \quad (3.1)$$

$$E(nN) = 16,4\theta_{C1=N-H(C2)} - 2776,5 \quad (r\ 0,99, s\ 11,1) \quad (3.2)$$

(E_{nN}) обнаруживает тенденцию к увеличению в ряду иминов 3.1–3.5 – при переходе от имиона 3.1 к 3.2 изменение составляет 30 кДж/моль, а в ряду N-алкилиминов – 10 кДж/моль. Примечательна антибатность изменений значений E_{nN} в ОС и ПС иминов 3.2–3.4 (табл. 3.2), указывающая на различие факторов, обуславливающих их.

Расчетные значения барьеров инверсии атома азота (ΔE_i^\ddagger , разность между полными энергиями ПС и ОС) иминов 3.1–3.4 практически не зависят от N-заместителей (изменение величин ΔE_i^\ddagger не превышает 3,4 кДж/моль) и не коррелируют с разностью энергий НЭП в ПС и ОС ($r\ 0,005$). При этом, несмотря на увеличение объема N-заместителей (конформационные свободные энергии $-\Delta G^0$ составляют 0,0 (H), 7,1 (Me), 7,3 (Et) и 9,0 (*i*-Pr) кДж/моль [100]), валентных углов у атомов азота (на $\sim 7,5^\circ$), p -характера НЭП ($\%p$, на $\sim 8\%$) и σ -электронодонорных свойств N-заместителей [127], барьеры инверсии для N-метил- (3.2) и N-*изо*-пропилиминов (3.3) даже несколько выше, чем для формальдимиона 3.1. В то же время, при переходе от *i*-Pr- к *t*-Bu-имиону увеличение объема N-заместителя ($-\Delta G^0$ для *t*-Bu $> 20,9$ кДж/моль) приводит к существенному снижению барьера инверсии при незначительном возрастании значения $\theta_{C1=N-C2}$ ($3,0^\circ$) и p -характера НЭП (1%). В целом, для формальдиминов не прослеживается зависимость барьеров инверсии атома азота от объема N-заместителя, p -характера НЭП и валентного угла $\theta_{C1=N-C2}$, хотя при сравнении данных для крайних точек (например, иминов 3.2 и 3.5) результаты согласуются с описанными ранее закономерностями [54].

Следует отметить, что p -характер НЭП атома азота удовлетворительно коррелирует с углом $\theta_{C1=N-H(C2)}$ (ур. 3.3) – раскрытие последнего приводит к

увеличению p -характера; при этом, незначительное уменьшение p -характера НЭП в ряду $\text{Me} > \text{Et} > i\text{-Pr}$ не может быть обусловлено ни увеличением значений $\theta_{\text{C1=N-C2}}$, ни индукционными константами N-заместителей, которые должны приводить к повышению p -характера НЭП.

$$\%p = 0,86\theta_{\text{C1=N-H(C2)}} - 35,9 \quad (r \ 0,96, \ s \ 0,99) \quad (3.3)$$

Совокупность этих и приведенных выше данных не согласуется с устоявшимися взглядами на структурные факторы, влияющие на передачу электронных эффектов заместителей у атома азота и барьеры его инверсии. Возможно, значительное влияние на эти параметры оказывают двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия локализованных молекулярных орбиталей, изменение энергий которых, по нашему мнению, должно быть симбатным соответствующему переносу электронной плотности. Для атома азота суммарное изменение энергий взаимодействий ($\Delta\Sigma E$) определено как разность энергий взаимодействий 1–13 (ΣE_{1-13}), приводящих к переносу электронной плотности от атома азота, и взаимодействий 14–23 (ΣE_{14-23}), компенсирующих ее отток (табл. 3.3). 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 3.2 < 3.3 < 3.4 < 3.5 значения ΣE_{1-13} и ΣE_{14-23} возрастают на ~43(~23) и ~63(~46) кДж/моль в ОС (ПС), соответственно. Большее увеличение значений ΣE_{14-23} свидетельствует, что перенос электронной плотности от атома азота уменьшается со степенью метилирования N-заместителя.

Сравнение данных таблиц 3.2 и 3.3 показывает, что значения q^{N} (N^{tot}) для ОС и ПС иминов 3.2–3.5 в целом изменяются антибатно величинам $\Delta\Sigma E$, т.е., возрастают с уменьшением переноса электронов от атома азота. Наблюдающиеся нарушения антибатности для ПС иминов 3.4 может быть обусловлено различием эффективных конформаций N-алкильных групп,

Таблица 3.3

**Двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия, ответственные за перенос электронной плотности
у атома азота в имидах 3.1–3.5**

H ₂ C=NR		H ₂ C=NH(3.1)		H ₂ C=NMe (3.2)			H ₂ C=NEt (3.3)			H ₂ C=Ni-Pr (3.4)			H ₂ C=Nt-Bu(3.5)		
Состояние		ОС	ПС	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль													
1	$nN \rightarrow \sigma^*_{C1-H1}$	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
2	$nN \rightarrow \sigma^*_{C1-H2}$	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
3	$nN \rightarrow \sigma^*_{C2-H(C)}$	–	–	30,2	83,5	79,0	26,4	79,3	76,9	23,4	79,9	76,5	34,8	79,6	77,3
4	$nN \rightarrow RY^*_{C1}$	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
5	$nN \rightarrow RY^*_{H(C2)}$	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
6	$CR_N \rightarrow RY^*_{C1}$	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
7	$CR_N \rightarrow RY^*_{H(C2)}$	–	–	2,8	2,8	5,5	2,7	7,3	5,6	4,8	7,7	7,3	8,3	9,2	9,2
8	$\sigma_{N-H(C2)} \rightarrow \sigma^*_{C1-H1,2}$	33,2	–	15,1	–	–	17,4	–	–	17,5	–	–	13,9	–	–
9	$\sigma_{C1=N} \rightarrow \sigma^*_{C2-H(C)}$	–	–	–	–	–	–	–	–	4,6	–	–	5,6	–	–
10	$\pi_{C1=N} \rightarrow \sigma^*_{C2-H(C)}$	–	–	26,8	22,9	21,8	26,3	22,9	21,6	25,5	21,2	21,5	23,8	22,6	22,0
11	$\sigma_{N-C2} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	–	–	–	–	–	4,6	3,2	4,1	10,3	8,7	8,7	16,8	14,7	14,8
12	$\sigma_{C1=N} \rightarrow RY^*_{C2}$	–	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
13	$\sigma_{N-H(C2)} \rightarrow RY^*_{C1}$	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

Продолж. табл. 3.3

H ₂ C=NR		H ₂ C=NH(3.1)		H ₂ C=NMe (3.2)			H ₂ C=NEt (3.3)			H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (3.4)			H ₂ C=N <i>t</i> -Bu(3.5)		
Состояние		OC	ПС	OC	ПС	ПС1	OC	ПС	ПС1	OC	ПС	ПС1	OC	ПС	ПС1
Взаимодействие		Энергия взаимодействия (E _i), кДж/моль													
14	$\sigma_{C1-H1} \rightarrow \sigma_{N-H(C2)}^*$	2,1	13,1	–	21,9	22,0	–	21,2	21,9	–	22,8	23,4	–	23,6	23,8
15	$\sigma_{C1-H2} \rightarrow \sigma_{N-H(C2)}^*$	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
16	$\sigma_{C2-H(C)} \rightarrow \sigma_{C1=N}^*$	–	–	14,4	40,1	39,6	12,6	40,7	39,9	10,9	42,1	41,3	14,2	43,2	42,3
17	$\sigma_{C2-H(C)} \rightarrow \pi_{C1=N}^*$	–	–	28,0	41,7	40,2	23,4	43,4	31,6	19,5	27,7	30,4	21,2	29,4	28,5
18	$\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{N-C2}^*$	–	–	–	–	–	12,9	16,0	12,8	26,3	27,8	27,8	47,7	46,4	46,1
19	$CR_{C1} \rightarrow RY_N^*$	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
20	$CR_{C1} \rightarrow \sigma_{N-C2}^*$	–	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
21	$CR_{C2} \rightarrow \sigma_{C1=N}^*$	–	–	2,5	12,6	12,2	2,4	12,7	12,3	2,4	12,7	12,3	2,8	12,7	12,5
22	$\sigma_{C1-H1,2} \rightarrow RY_N^*$	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
23	$\sigma_{C2-H(C)} \rightarrow RY_N^*$	–	–	2,1	10,7	10,3	–	10,7	12,3	4,8	12,3	12,6	2,1	12,6	12,2
ΣE_{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
$\Delta \Sigma E = \Sigma E_{1-13} - \Sigma E_{14-23}$		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
$\Delta \Sigma E$ (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

приводящему к соответствующим изменениям двухэлектронных взаимодействий. Поэтому нами проведен расчет ПС инверсии иминов 3.2–3.5 с заданной одинаковой конформацией N-заместителей относительно иминного фрагмента (ПС1) (рис. 3.1). Попытка корреляции найденных значений $\Delta\Sigma E$ (в а.е.) и q^N показывает, что она отсутствует для ОС иминов (r 0,62), для ПС наблюдается определенная симбатность их изменений (r 0,80), тогда как для ПС1 – приемлемая корреляция (r 0,88). 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 $\theta_{C1=N-H(C2)}$ ($\sim 180^\circ$); 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 имидах оказывают двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия.

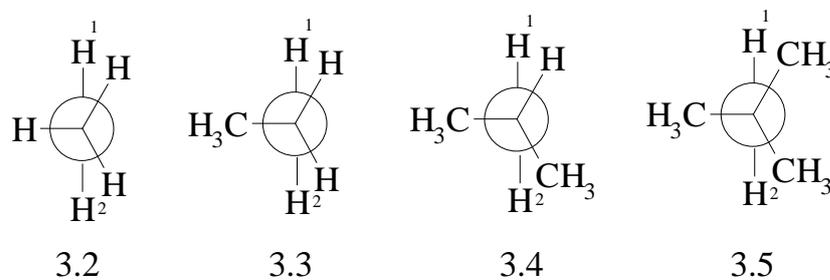


Рис. 3.1 Конформации иминов 3.2–3.5, принятые для ПС1

Анализ составляющих $\Delta\Sigma E$ в имидах 3.1–3.5 показывает, что большинство рассматриваемых взаимодействий не оказывает заметного влияния на суммарный перенос электронов. Например, разность энергий взаимодействий, в которых участвуют орбитали группы $H_2C=$ ($\Delta\Sigma E_1$, табл. 3.4) практически постоянна и составляет 46,3–48,9 (125,1–129,7) кДж/моль в ОС (ПС1). Разность энергий взаимодействий, в которых участвуют орбитали

Ридберга (RY^*) и остовные орбитали (CR) ($\Delta\Sigma E_2$), изменяется в более широких пределах – 26,2–39,7 (7,7–17,9) кДж/моль в ОС (ПС1). Однако разность $\Delta\Sigma E_3$, являющаяся суммой энергий $\Delta\Sigma E_1$ и $\Delta\Sigma E_2$ почти не зависит от заместителей у атома азота и составляет 112–114,5 (167,3–174,4) кДж/моль в ОС (ПС1). Как и следовало ожидать, наибольшее влияние на $\Delta\Sigma E$ оказывают взаимодействия, в которых участвуют орбитали N-заместителей ($\Delta\Sigma E_4$).

Таблица 3.4

Разность энергий взаимодействий $\Delta\Sigma E_i$ в иминах 3.1–3.5

Энергия, кДж/моль	$H_2C=NH$		$H_2C=NMe$		$H_2C=NEt$		$H_2C=Ni-Pr$		$H_2C=Nt-Bu$	
	ОС	ПС	ОС	ПС1	ОС	ПС1	ОС	ПС1	ОС	ПС1
$\Delta\Sigma E_1^1$	66,3	142,4	48,9	129,6	50,0	129,3	49,0	126,9	46,3	125,1
$\Delta\Sigma E_2^2$	36,7	22,6	26,2	12,1	34,6	8,8	27,8	7,8	39,7	18,0
$\Delta\Sigma E_3^3$	103,0	165,0	75,1	141,7	84,6	138,1	76,8	134,7	86,0	143,1
$\Delta\Sigma E_4^4$	0,0	0,0	14,6	21,0	8,4	18,3	7,1	7,2	-2,1	-2,8
$\Delta\Sigma E_5^5$	0,0	0,0	0,0	0,0	-8,3	-8,7	-16,0	-19,1	-30,9	-31,3

Примечания:

1. $\Sigma E_{1,2,8} - \Sigma E_{14,15}$.
2. $\Sigma E_{4-7,12,13} - \Sigma E_{19-23}$.
3. $\Sigma E_{1,2,4-8,12,13} - \Sigma E_{14,15,19-23}$.
4. $\Sigma E_{3,9-11} - \Sigma E_{16-18}$;
5. $E_{11} - E_{18}$

При этом значения $\Delta\Sigma E_4$ снижаются по мере увеличения степени метилирования заместителя у атома азота в ряду 3.2>3.3>3.4>3.5 (в ОС (ПС1) (табл. 3.4). Наибольшее влияние на значения $\Delta\Sigma E_4$ оказывают взаимодействия орбиталей C–H-связей C-метильных групп с орбиталями связи N–C², при этом разность энергий рассматриваемых взаимодействий

$\sigma_{N-C2} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ и $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{N-C2}^*$ ($\Delta\Sigma E_5$) резко снижается в ряду N-заместителей $Me > Et > i-Pr > t-Bu$ как в ОС, так и в ПС1. Наличие удовлетворительной корреляции значений q^N (N^{tot}) и $\Delta\Sigma E_5$ для этих иминов в ОС (ур. 3.4) и в ПС1 (Ур. 3.5) подчеркивает доминирующее влияние этих взаимодействий на заряды на атомах азота. Таким образом, основным фактором, обеспечивающим увеличение отрицательных значений q^N (N^{tot}) с возрастанием степени метилирования алкильного заместителя в имидах 3.2–3.5, является увеличение переноса электронов от находящихся у атома C^2 C–H-связей Me-групп к связи N– C^2 , обуславливающее наблюдающееся суммарное уменьшение переноса электронов от атома азота.

$$q^N = 1978,9\Delta\Sigma E_5 + 692,2 \quad (r\ 0,95, s\ 4,2) \quad (3.4)$$

$$q^N = 1562,4\Delta\Sigma E_5 + 621,9 \quad (r\ 0,98, s\ 2,4) \quad (3.5)$$

Однако сравнение значений $\Delta\Sigma E$ для иминов 3.1–3.5 показывает, что рассматриваемые взаимодействия не могут объяснить уменьшение заряда на атоме азота при переходе от NH- к N-алкилиминам, так как величина $\Delta\Sigma E$ для NH-имида больше, чем для N-алкилиминов. Единственным объяснением резкому снижению значений q^N (N^{tot}) при введении N-алкильных заместителей, на наш взгляд, является большая электроотрицательность атома углерода по сравнению с атомом водорода.

Барьеры инверсии иминов 3.1–3.4, как сказано выше, практически не зависят от заместителя у атома азота. Хаотичное изменение величин ΔE_i^{\neq} , видимо, обусловлено как незначительным влиянием электронных эффектов, так и существенным различием эффективных конформаций N-алкильных групп в ПС. Значения $\Delta E_i^{\neq 1}$, полученные после исключения влияния конформаций (разность энергий ПС1 и ОС), обнаруживают определенную закономерность – возрастают при переходе от NH- к N-этил-иминому и уменьшаются при переходе N-*tert*-бутилимину (табл. 3.2).

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. 3.2), предполагая, что значения q^R и эффективной электроотрицательности α -атома углерода изменяются симбатно, а барьеры инверсии в какой-то степени прямо пропорциональны величинам q^R и обратно пропорциональны 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 замене метильной группы на этильную значения ΔG^0 практически не изменяются, тогда как величина q^R значительно возрастает, что предполагает увеличение барьера инверсии имина 3.3; при переходе же к *изо*-пропильной и, особенно, *трет*-бутильной группам большее влияние оказывает изменение ΔG^0 , что приводит к соответствующему снижению значений $\Delta E_i^{\neq 1}$. Минимальные значения ΔE_i^{\neq} и $\Delta E_i^{\neq 1}$ для N-*трет*-бутилимина, несомненно, обусловлены последним фактором. Следует отметить, что аналогичное рассмотрение влияния индукционных констант N-заместителя (σ^*) и величин ΔG^0 (рис. 3.2) должно приводить к снижению барьеров инверсии в ряду

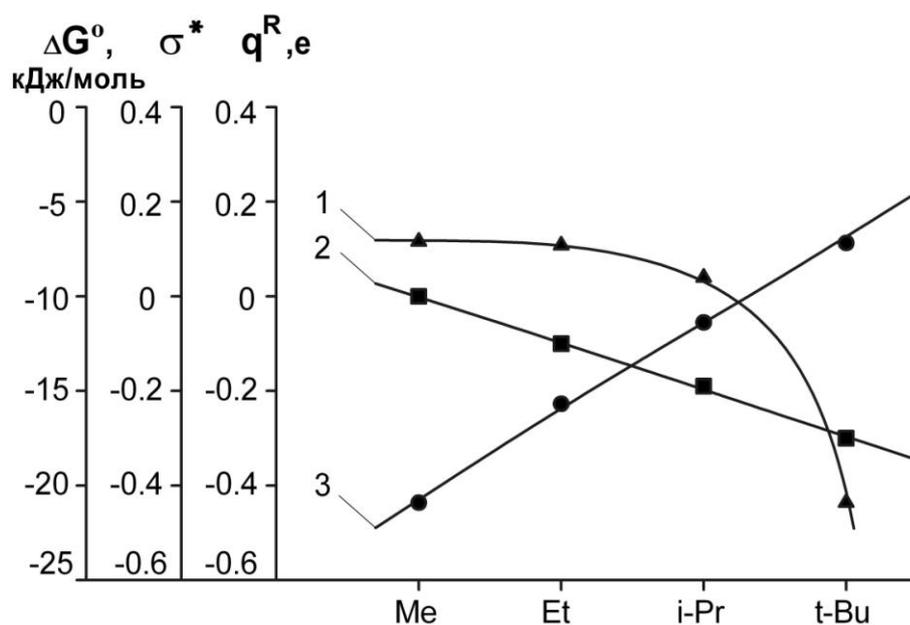


Рис. 3.2. Зависимости конформационных энергий (1), индукционных констант (2) и зарядов на атоме C^2 (3) от N-заместителей

Me>Et>i-Pr>t-Bu, что противоречит расчетным данным и отрицает увеличение положительного индукционного эффекта в этом ряду.

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии атома азота в имидах 3.1–3.5 рассмотрены взаимодействия НЭП и непосредственно связанных с атомом азота 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. 3.5).

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 ; положительные значения ΣE^i указывают на дестабилизацию ОС (ПС) за счет данных взаимодействий, отрицательные – на их стабилизацию. Суммарное влияние взаимодействий на изменение барьера инверсии конкретного имида в каждой подгруппе ($\Delta \Sigma E^i$) получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{\text{ПС}} - \Sigma E^i_{\text{ОС}}$; отрицательные значения $\Delta \Sigma E^i$ указывают на снижение барьера инверсии за счет рассматриваемых взаимодействий, положительные – на его повышение. Значения ΣE^{1-10} и $\Delta \Sigma E^{1-10}$ получены суммированием соответствующих значений ΣE^i и $\Delta \Sigma E^i$ для каждого рассматриваемого имида. Величины $\Delta \Sigma E^{1-10}$ 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 взаимодействий и отражают их вклад в общую энергию E (табл. 3.2) соответствующих состояний иминов, значения $\Delta E^c = E^c_{\text{ПС}} - E^c_{\text{ОС}}$ пропорциональны их вкладам в величины ΔE_i^{\neq} .

Анализ данных таблицы 3.5 обнаруживает, что суммарное влияние

Таблица 3.5

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 3.1–3.5

H ₂ C=NR		H ₂ C=NH (3.1)		H ₂ C=NMe (3.2)			H ₂ C=NEt (3.3)			H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (3.4)			H ₂ C=N <i>t</i> -Bu(3.5)			
Состояние		ОС	ПС	ОС	ОС1	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль														
1	nN→RY* _{C1}	-21,1	-9,4	-18,0	-18,4	-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	-8,8	-6,6	-8,6	-9,8	-7,0	-4,1	-11,9	-3,0	-2,7	-13,9	-2,7	-2,6
	ΣE ¹	-23,7	-15,9	-26,7	-27,2	-17,1	-19,1	-29,5	-17,2	-15,3	-28,4	-16,7	-11,9	-29,7	-15,5	-16,3
	ΔΣE ¹	7,8		7,6	8,1			14,2			16,5			13,4		
2	nN↔σ _{C2-H(C)}	–	–	52,9	55,7	103,9	101,6	53,3	102,3	103,1	54,5	105,4	102,0	53,7	104,2	102,1
	nN→σ* _{C2-H(C)}	–	–	-30,2	-32,2	-83,5	-79,0	-26,4	-79,3	-76,9	-23,4	-79,9	-76,5	-34,8	-79,6	-77,3
	ΣE ²	–	–	22,7	23,5	20,4	22,6	26,9	23,0	26,2	31,1	25,5	25,5	18,9	24,6	24,8
	ΔΣE ²	–		-0,1	-0,9			-0,7			-5,6			5,9		
3	nN↔CR _{C1}	12,8	–	12,6	12,0	–	–	12,9	–	–	13,2	–	–	12,5	–	–
	ΣE ³	12,8	–	12,6	12,0	–	–	12,9	–	–	13,2	–	–	12,5	–	–
	ΔΣE ³	-12,8		-12,6	-12,0			-12,9			-13,2			-12,5		
4	nN↔σ _{C1-H1,2}	60,9	145,2	77,5	82,3	156,0	156,0	77,7	155,9	156,5	78,2	157,1	157,1	83,2	158,3	158,5
	nN→σ* _{C1-H1,2}	-53,1	-168,5	-62,5	-67,2	-174,8	-173,6	-61,1	-172,9	-173,4	-60,4	-172,8	-172,1	-67,2	-173,6	-172,7
	ΣE ⁴	7,8	-23,3	15,0	15,1	-18,8	-17,6	16,6	-17,0	-16,9	17,8	-15,7	-15,0	16,0	-15,3	-14,2
	ΔΣE ⁴	-31,1		-32,6	-32,7			-33,5			-32,8			-30,2		

Продолж. табл. 3.5

H ₂ C=NR		H ₂ C=NH (3.1)		H ₂ C=NMe (3.2)			H ₂ C=NEt (3.3)			H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (3.4)			H ₂ C=N <i>t</i> -Bu(3.5)			
Состояние		ОС	ПС	ОС	ОС1	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль														
5	$\sigma_{C1=N} \leftrightarrow \sigma_{C2-H(C)}$	–	–	14,2	11,8	–	–	12,7	–	–	10,3	–	–	10,0	–	–
	$\sigma_{C1=N} \rightarrow \sigma_{C2-H(C)}^*$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–4,6	–	–	–5,6	–	–
	$\sigma_{C2-H(C)} \rightarrow \sigma_{C1=N}^*$	–	–	–14,4	–16,0	–40,1	–39,6	–12,7	–40,7	–39,9	–10,9	–42,1	–41,3	–14,2	–43,2	–42,3
	$\pi_{C1=N} \leftrightarrow \sigma_{C2-H(C)}$	–	–	49,8	48,7	50,6	48,9	48,2	51,2	46,5	48,7	49,0	48,2	48,7	50,9	49,4
	$\pi_{C1=N} \rightarrow \sigma_{C2-H(C)}^*$	–	–	–26,9	–25,5	–22,9	–21,8	–26,3	–22,9	–21,6	–25,5	–21,1	–21,5	–23,7	–22,5	–22,0
	$\sigma_{C2-H(C)} \rightarrow \pi_{C1=N}^*$	–	–	–28,0	–29,0	–40,8	–40,2	–23,4	–43,4	–31,6	–19,5	–27,7	–30,4	–21,2	–29,4	–28,5
	ΣE^5	–	–	–5,3	–9,9	–53,2	–52,7	–1,5	–55,8	–46,6	–1,5	–41,9	–45,0	–6,0	–44,2	–43,4
	$\Delta \Sigma E^5$	–	–	–47,4	–42,8			–45,1			–43,5			–37,4		
6	$\sigma(\pi)_{C1=N} \rightarrow \sigma_{N-H(C2)}^*$	–	–2,8	–	–	–7,0	–6,1	–	–7,7	–6,6	–	–8,5	–7,7	–	–10,5	–9,7
	$\sigma_{N-H(C2)} \rightarrow \sigma(\pi)_{C1=N}^*$	–	–2,2	–	–	–7,6	–6,6	–	–6,7	–5,9	–	–6,4	–5,7	–	–6,9	–6,3
	ΣE^6	–	–5,0	–	–	–14,6	–12,7	–	–14,4	–12,5	–	–14,9	–13,4	–	–17,4	–16,0
	$\Delta \Sigma E^6$	–5,0		–12,7	–12,7			–12,5			–13,4			–16,0		
7	$\sigma_{C1-H1,2} \rightarrow RY_N^*$	–12,9	–18,3	–15,5	–15,8	–12,8	–12,8	–13,4	–16,4	–14,1	–17,0	–16,9	–16,9	–15,4	–16,4	–16,4
	$\sigma_{C2-H} \rightarrow RY_N^*$	–	–	–2,1	–2,1	–10,7	–10,3	–	–10,7	–12,3	–4,8	–12,3	–12,6	–2,1	–12,6	–12,2
	$\sigma_{C1=N} \rightarrow RY_{C2}^*$	–	–2,1	–5,6	–5,9	–16,3	–16,4	–8,2	–15,9	–16,2	–9,9	–18,2	–18,3	–12,8	–19,2	–19,2
	$\sigma_{N-H(C2)} \rightarrow RY_{C1}^*$	–13,5	–21,7	–11,6	–11,8	–18,8	–19,1	–11,3	–20,0	–21,5	–9,9	–23,3	–23,7	–11,8	–25,4	–27,7

Продолж. табл. 3.5

H ₂ C=NR		H ₂ C=NH (3.1)		H ₂ C=NMe (3.2)			H ₂ C=NEt (3.3)			H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (3.4)			H ₂ C=N <i>t</i> -Bu(3.5)			
Состояние		ОС	ПС	ОС	ОС1	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1	ОС	ПС	ПС1
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль														
	ΣE^7	-26,4	-42,1	-34,8	-35,6	-58,6	-58,6	-32,9	-63,0	-64,1	-41,6	-70,7	-71,5	-42,1	-73,6	-75,5
	$\Delta \Sigma E^7$	-15,7		-23,8	-23,0			-31,2			-29,9			-33,4		
8	$\sigma_{N-H(C2)} \leftrightarrow \sigma_{C1-H1,2}$	57,3	11,8	41,1	37,7	8,8	9,0	42,3	9,4	9,8	43,1	10,1	10,3	39,1	10,1	10,3
	$\sigma_{N-H(C2)} \rightarrow \sigma_{C1-H1,2}^*$	-33,2	-	-15,1	-13,6	-	-	-17,4	-	-	-17,5	-	-	-13,9	-	-
	$\sigma_{C1-H1,2} \rightarrow \sigma_{N-H(C2)}^*$	-20,0	-26,1	-28,7	-30,9	-43,7	-44,0	-28,5	-44,2	-44,1	-28,9	-44,9	-45,2	-34,8	-47,2	-47,6
	ΣE^8	4,1	-14,3	-2,7	-6,7	-34,9	-35,0	-3,6	-34,8	-34,3	-3,3	-34,8	-34,9	-9,6	-37,1	-37,3
	$\Delta \Sigma E^8$	-18,4		-32,3	-28,3			-30,7			-31,6			-27,7		
9	$CR_{C1} \leftrightarrow \sigma_{N-C2}$	-	19,1	-	-	11,9	12,2	-	12,0	12,5	-	12,2	12,4	-	11,5	11,7
	$CR_{C1} \rightarrow \sigma_{N-C2}^*$	-	-14,0	-4,4	-5,1	-21,8	-21,7	-4,2	-21,6	-21,4	-4,2	-21,5	-21,4	-5,4	-22,0	-22,0
	$CR_{C2} \leftrightarrow \sigma_{C1=N}$	-	-	-	-	5,8	5,7	-	6,5	6,2	-	7,0	6,9	-	7,7	7,6
	$CR_{C2} \rightarrow \sigma_{C1=N}^*$	-	-	-2,5	-2,8	-12,6	-12,2	-2,4	-12,7	-12,3	-2,4	-12,7	-12,3	-2,8	-12,7	-12,5
	ΣE^9	-	5,1	-6,9	-7,9	-16,7	-16,0	-6,6	-15,8	-15,0	-6,6	-15,0	-14,4	-8,2	-15,5	-15,2
	$\Delta \Sigma E^9$	5,1		-9,1	-8,1			-8,4			-7,8			-7,0		
10	$CR_{C1} \rightarrow RY_N^*$	-6,2	-4,8	-9,0	-9,2	-7,2	-7,2	-9,0	-7,3	-5,9	-9,4	-6,2	-6,0	-9,7	-7,3	-7,3
	$CR_N \rightarrow RY_{C1}^*$	-18,6	-20,0	-13,0	-13,2	-16,2	-16,2	-11,9	-15,4	-16,2	-12,6	-15,4	-15,8	-12,5	-15,9	-16,0
	$CR_N \rightarrow RY_{H(C2)}^*$	-	-	-2,8	-2,8	-2,8	-5,5	-2,7	-7,3	-5,6	-4,8	-7,7	-7,3	-8,3	-9,2	-9,2

Продолж. табл. 3.5

H ₂ C=NR	H ₂ C=NH (3.1)		H ₂ C=NMe (3.2)				H ₂ C=NEt (3.3)			H ₂ C=N <i>i</i> -Pr (3.4)			H ₂ C=N <i>t</i> -Bu(3.5)		
Состояние	OC	ПС	OC	OC1	ПС	ПС1	OC	ПС	ПС1	OC	ПС	ПС1	OC	ПС	ПС1
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль														
ΣE^{10}	-24,8	-24,8	-24,8	-25,2	-26,2	-28,9	-23,6	-30,0	-27,7	-26,8	-29,3	-29,1	-30,5	-32,4	-32,5
$\Delta \Sigma E^{10}$	–		-4,1	-3,7			-4,1			-2,3			-2,0		
ΣE^{1-10}	-50,2	-120,3	-50,9	-61,9		-218,0	-41,3		-206,2	-46,1		-209,7	-78,7		-225,6
$\Delta \Sigma E^{1-10}$	-70,1		-167,1	-156,1			-164,9			-163,6			-146,9		
E ^c	312,2	472,5	547,1	558,5		884,8	535,5		875,4	542,1		883,5	573,1		904,8
ΔE^c	160,3		337,7	326,3			339,9			341,4			331,7		

рассматриваемых взаимодействий должно приводить к снижению барьеров инверсии атома азота ($\Delta\Sigma E^{1-10}$ имеют отрицательные значения) за счет большей стабилизации ПС1 иминов 3.1–3.5; введение N- алкильной группы вызывает дополнительную стабилизацию ПС1 ($\delta\Delta\Sigma E^{1-10} = \Delta\Sigma E^{1-10}(3.1) - \Delta\Sigma E^{1-10}(3.2-3.5)$ составляет 76,8–97,0 кДж/моль). При этом из-за существенного различия электроотрицательностей и объемов N-заместителей нельзя сравнивать влияние $\Delta\Sigma E^{1-10}$ на барьеры инверсии NH- и N-алкилиминов. В ряду же N-алкилиминов 3.2–3.5 увеличение значений $\Delta\Sigma E^{1-10}$ 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 они вносят определенный, но не решающий вклад в изменение барьеров инверсии атома азота в ряду иминов 3.1–3.5.

Следует отметить, что увеличению барьеров инверсии способствуют лишь геминальные взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями Ридберга соседних атомов (гр. 1), приводящие к относительной стабилизации ОС иминов 3.1–3.5; в случае N-*трет*-бутилимина 3.5 дополнительная стабилизация ОС достигается за счет взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{C_2-C}^*$.

Ранее отмечалось [59], что в C-монозамещенных формальдимидах взаимодействия типа $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ оказывают доминирующее влияние на изменение барьеров инверсии атома азота, способствуя достижению ПС и, соответственно, уменьшению барьеров. Установлена даже корреляция энергий этих взаимодействий, наблюдающихся в ПС, с расчетными значениями ΔE_i^\ddagger . При этом не учитывались дестабилизирующие ПС альтернативные четырехэлектронные взаимодействия $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$. При исследовании N-алкилсульфенилиминов ацетона и гексафторацетона также не рассматривалось влияние четырехэлектронных взаимодействий типа $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ на барьеры инверсии, так как предполагалось, что их энергия

значительно меньше двухэлектронных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ и составляет ~ 35 кДж/моль [99]. В случае иминов 3.1–3.5 энергия взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C1-N1,2}^*$ (табл. 3.5, гр. 4) действительно максимальна и достигает в ПС1 168,5–173,6 кДж/моль. Однако и энергия взаимодействий $nN \leftrightarrow \sigma_{C1-N1,2}$ в ПС1 составляет 145,2–158,5 кДж/моль. В результате взаимной компенсации взаимодействия НЭП атома азота 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 таблицы 3.5 можно утверждать, что, по крайней мере, в ряду исследуемых иминов относительное влияние на величину барьеров инверсии взаимодействий группы 4 ($\delta\Delta\Sigma E^4 = \Delta\Sigma E^4(3.1) - \Delta\Sigma E^4(3.2-3.5)$ 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).

Для оценки относительного влияния валентного угла атома азота ($\theta_{C1=N-C2}$) 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. 3.5). 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 3.2 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 3.2 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 азота, 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 $C^1-H^{1,2}$ ($\delta \Sigma E^8$ 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 3.2 и ОС имина 3.5 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 [164]. Тогда изменение эффективности одинаковых взаимодействий должно указывать на соответствующее изменение электроотрицательности N-заместителя.

Сравнение энергий взаимодействий для ОС1 имина 3.2 и ОС имина 3.5 (табл. 3.5) обнаруживает, что в наибольшей степени увеличивается эффективность взаимодействий, в которых участвуют орбитали Ридберга α -атома С N-алкильного заместителя – $\sigma_{C1=N} \rightarrow RY^*_{C2}$, $CR_N \rightarrow RY^*_{C1}$ и $CR_N \rightarrow RY^*_{C2}$ ($\delta \Sigma E^{2,1}$ равно 6,9; 5,5 и 5,1 кДж/моль, соответственно).

Наблюдаемое повышение энергий этих взаимодействий, по-видимому, обусловлено увеличением эффективной электроотрицательности атома C^2 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 взаимодействий ΣE^{1-10} ОС имина 3.5 и ОС1 имина 3.2. Возможно, это совпадение случайно, но оно, по-нашему мнению, подчеркивает, что именно увеличение энергий этих взаимодействий вносит основной вклад в увеличение значений ΣE^{1-10} в ОС имина 3.5. В связи с вышеизложенным, становится понятным синхронное увеличение энергий указанных выше взаимодействий в ряду иминов $3.2 < 3.3 < 3.4 < 3.5$.

Сравнимые по энергии изменения для ОС1 имина 3.2 и ОС имина 3.5 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 σ^*_{C2-H} [164].

Достоинно внимания, что в ОС1 имина 3.2 по сравнению с ОС имина 3.5 p -характер и энергия НЭП атома азота возрастает на 1,5% и 5,5 кДж/моль, соответственно. Этот факт вероятно также обусловлен меньшей эффективной электроотрицательностью Me-группы по сравнению с t-Bu-группой. С этой точки зрения становится понятным уменьшение p -характера и энергии НЭП атома азота в ОС в ряду иминов $3.2 > 3.3 > 3.1$ (табл. 3.2).

Отмечавшееся ранее изменение структурных параметров (длин связей $C^1=N$, C^1-H^1 и C^1-H^2 и угла $H^1-C^1-H^2$) в имидах 3.1–3.5 также обусловлено изменением энергий внутримолекулярных взаимодействий. Так, изменение длин связи $C^1=N$ в рассматриваемых имидах вызвано в основном изменением

суммы энергий взаимодействий групп 4 и 8 (ΣE^4 и ΣE^8 , табл. 3.5) – доминирующее влияние в ОС оказывают четырехэлектронные взаимодействия, энергии которых возрастают при переходе от NH- к N-алкилиминам и приводят к удлинению связи $C^1=N$, тогда как в ПС – двухэлектронные, энергии которых увеличиваются в том же направлении и приводят к укорочению связи $C^1=N$. Удлинение *цис*-расположенных к N-заместителю связей C^1-H^1 по сравнению с *транс*-ориентированными связями C^1-H^2 обусловлено большей энергией взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-H^1}^*$ по сравнению с взаимодействиями $nN \rightarrow \sigma_{C-H^2}^*$ (табл. 3.5, 40,9–50,4 и 12,2–16,8 кДж/моль, соответственно). В ПС длины этих связей возрастают с увеличением энергий взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-H^1(2)}^*$ (табл. 3.5, 84,3–86,8 кДж/моль). Существенное же уменьшение угла $H^1-C^1-H^2$ при переходе из ОС в ПС, по-видимому, является результатом увеличения энергий четырехэлектронных взаимодействий $nN \leftrightarrow \sigma_{C-H^1(2)}$.

3.2 NH- и N-метилены формальдегида, ацетальдегида и ацетона

В предыдущем разделе нами предложен общий подход к изучению природы электронных эффектов и влияния молекулярной структуры на барьеры инверсии тригонального атома азота на примере формальдимины и его N-алкилпроизводных. Изучение структурных и электронных особенностей этих иминов позволило объяснить причины большего отрицательного заряда на атоме азота в формальдимине по сравнению N-алкилпроизводными, увеличение значений q^N в ряду N-заместителей ($Me < Et < i-Pr < t-Bu$) и закономерности влияния заместителей у атома азота на энергетические параметры процесса инверсии.

С целью верификации как предложенного подхода, так и обнаруженных закономерностей в качестве следующих объектов исследования выбраны NH- и N-метилены ацетальдегида и ацетона (3.6–3.9) (прилож. Б, рис. Б6–Б9) [165], изучение которых должно позволить

выявить доминантные факторы, определяющие электронное строение и величины барьеров инверсии при введении одной или двух метильных групп к иминному атому углерода.

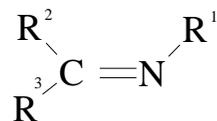
Для основных и переходных состояний инверсии атома азота в имидах 3.1, 3.2, 3.6–3.9 наблюдается одинаковая предпочтительная конформация, что позволяет проведение сравнительного анализа их геометрических параметров (табл. 3.6).

Длины связей N–H (l_{N-H1}) в имидах 3.1, 3.6, 3.8 и N–C¹(l_{N-C1}) в имидах 3.2, 3.7, 3.9 практически постоянны и не зависят от заместителей у иминного атома углерода. *Цис*-ориентированные относительно N-заместителя связи C–H²(C²) ($l_{C-H2(C2)}$) длиннее *транс*-расположенных связей C–H³(C³) ($l_{C-H3(C3)}$). Длины связей C=N ($l_{C=N}$) в ОС и ПС иминов 3.1, 3.2, 3.6–3.9 практически не зависят от N-заместителей и возрастают со степенью метилирования иминного атома углерода. Эти изменения могут быть вызваны увеличением стерического отталкивания между N- и C-заместителями, что, однако, не объясняет удлинение связей C=N в ПС с увеличением степени метилирования иминного атома углерода. Вероятно, изменение длин связей C–H²(C²), C–H³(C³) и C=N обусловлено соответствующими изменениями энергий двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий.

В NH-имидах угол при атоме азота практически постоянен ($\theta_{C=N-H1}$ $110,5^\circ \pm 0,25^\circ$), тогда как в N-метиимидах он значительно больше и возрастает с введением метильных групп к иминному атому углерода. Валентные углы при иминном атоме углерода ($\theta_{N=C-H2(C2)}$ 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 3.6, 3.7 эти углы практически равны из-за большего стерического взаимодействия между *цис*-расположенными НЭП атома азота и C-метильной группой. Следует отметить, что в NH-имидах 3.1, 3.6, 3.8 угол C=N–H¹ оказывается конфигурационно стабильнее углов N=C–H²⁽³⁾, зависящих как от ориентации

Таблица 3.6

Геометрические параметры иминов 3.1, 3.2, 3.6–3.9



Соединение	H ₂ C=NH (3.1)		MeHC=NH (3.6)					Me ₂ C=NH (3.8)		H ₂ C=NMe (3.2)		MeHC=NMe (3.7)			Me ₂ C=NMe (3.9)	
	ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>E</i> -ОС _{МВ}	<i>Z</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС _{МВ}	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС
<i>l</i> _{N-H1(C1), Å}	1,030	0,994	1,028	1,021	1,032	1,021	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	1,092	1,500	1,525	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	1,510	1,103	1,092	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	1,273	1,276	1,273	1,241	1,282	1,246	1,270	1,241	1,272	1,276	1,242	1,281	1,247
θ _{C=N-H1(C1), °}	110,8	180,0	110,8	110,4	110,3	110,4	179,2	110,3	180,0	118,0	179,3	118,2	121,9	178,2	122,9	178,6
θ _{N=C-H2(C2), °}	125,2	123,2	122,9	–	128,2	126,0	121,5	125,3	123,2	123,5	123,2	121,2	130,7	121,4	127,9	123,3
θ _{N=C-H3(C3), °}	118,6	123,2	121,6	121,0	116,4	–	126,1	118,8	123,2	119,2	123,3	122,4	115,2	126,3	117,6	123,9
θ _{H2(C2)C-H3(C3), °}	116,2	113,6	115,5	117,0	115,4	117,0	112,5	115,9	113,6	117,4	113,5	116,5	114,2	112,3	114,5	113,4

Примечание. ОС_{МВ} – данные микроволновой спектроскопии [166]

относительно связи N–H, так и от C-заместителя – даже для иминов 3.1, E-3.6) с *цис*-расположением связей N–H и C–H наличие *транс*-метильной группы приводит к изменению углов N=C–H²⁽³⁾ на $\sim 3,0^\circ$ при постоянном значении $\theta_{C=N-H}$.

Анализ электронных параметров (табл. 3.7) обнаруживает, что при переходе от NH- к N-метилинам электронная заселенность НЭП атома азота и отрицательный заряд на нем уменьшаются на $\sim 0,048$ – $0,050e$ ($0,074$ – $0,075e$) и $0,203$ – $0,210e$ ($0,279$ – $0,285e$) в ОС (ПС), соответственно, что, по-видимому, обусловлено большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода [1, 167]. В то же время, при переходе из ОС в ПС величины N^{LP} уменьшаются, тогда как отрицательные заряды на атомах азота возрастают. Последовательное C-метилирование приводит к незначительному уменьшению значений N^{LP} в ОС и увеличению – в ПС; а также к повышению отрицательных зарядов на атоме азота (на $\sim 0,035e$ в ОС и $0,040e$ в ПС) с одновременным резким снижением отрицательных зарядов на иминном атоме углерода (на $\sim 0,360e$ в ОС и $0,340e$ в ПС). При этом, если увеличение отрицательных значений q^N в ПС можно объяснить повышением электроотрицательности атома азота 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 азота в имидах 3.1,3.2,3.6–3.9 повышается с увеличением степени метилирования иминного атома углерода, а разница энергий НЭП между ПС и ОС – уменьшается (табл. 3.7). В случае NH-иминов при минимальных стерических взаимодействиях величины ΔE_{nN} в целом изменяются антибатно расчетным барьерам инверсии. В случае же N-метилов, обладающих одинаковыми *цис*-заместителями (3.1 и E-3.7, Z-3.7 и 3.9), наоборот, с увеличением значений ΔE_{nN} барьеры инверсии возрастают. Наблюдающееся при введении C-метильной группы во всех

Таблица 3.7

Электронные и энергетические параметры иминов 3.1, 3.2, 3.6–3.9 общей формулы $R^2R^3C=NR^1$

Имин	R ¹	R ²	R ³	Состояние	N ^{LP} ,e	q ^N ,e	q ^C ,e	%p	EnN, кДж/моль	ΔEnN, кДж/моль	ΔE _i [‡] , кДж/моль
3.1	H	H	H	OC	1,941	-0,562	-0,073	58,74	-969,75	519,42	114,6
				ПС	1,847	-0,677	0,011	99,90	-450,33		
E-3.6	H	H	Me	E-OC	1,940	-0,591	0,111	58,80	-945,60	519,35	115,0
Z-3.6	H	Me	H	Z-OC	1,935	-0,575	0,112	59,83	-928,04	501,79	112,1
				ПС	1,847	-0,702	0,188	99,90	-426,25		
3.8	H	Me	Me	OC	1,936	-0,594	0,282	60,00	-907,82	504,04	116,8
				ПС	1,858	-0,722	0,350	99,92	-403,78		
3.2	Me	H	H	OC	1,893	-0,352	-0,092	66,65	-831,65	410,83	116,0
				ПС	1,773	-0,398	-0,010	99,91	-420,82		
E-3.7	Me	H	Me	E-OC	1,891	-0,374	0,098	66,63	-811,54	412,07	117,1
Z-3.7	Me	Me	H	Z-OC	1,887	-0,372	0,099	68,32	-767,85	368,38	101,6
				ПС	1,773	-0,417	0,173	99,91	-399,470		
3.9	Me	Me	Me	OC	1,886	-0,390	0,273	68,63	-750,08	370,43	106,6
				ПС	1,783	-0,432	0,336	99,94	-379,65		

парах иминов с одинаковыми *цис*-заместителями (3.1 и *E*-3.6, *Z*-3.6 и 3.8, 3.1 и *E*-3.7, *Z*-3.7 и 3.9) повышение барьеров инверсии, даже при возрастании стерического отталкивания и значений $\theta_{C=N-C1}$, может быть обусловлено лишь увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома углерода в результате замены атома водорода на метильную группу. Интересно, что для NH-иминов барьеры инверсии преимущественно возрастают с увеличением *p*-характера НЭП атома азота ($\%p$), тогда как для N-метилиминов наблюдается обратная зависимость (табл. 3.7). В целом, для рассматриваемых иминов отсутствуют предложенные ранее зависимости – снижение барьеров инверсии атома азота с уменьшением значений ΔE_{nN} [99], увеличением *p*-характера НЭП и валентного угла при атоме азота [54].

Совокупность приведенных противоречивых данных требует дополнительного рассмотрения факторов, влияющих на передачу электронных эффектов заместителей у атомов азота и углерода и барьеры инверсии атома азота. В разделе 3.1 нами показано, что они существенно зависят от двух- и четырехэлектронных взаимодействий локализованных МО; при этом перенос электронной плотности от атома азота связан с энергиями двухэлектронных взаимодействий, в которых принимают участие орбитали атома азота. Суммарное изменение энергий взаимодействий ($\Delta \Sigma E$) определено как разность энергий взаимодействий 1-15 (ΣE_{1-15}), приводящих к переносу электронной плотности от атома азота, и взаимодействий 16–28 (ΣE_{16-28}), компенсирующих ее отток (табл. 3.8). С целью анализа взаимодействия 1–28 разбиты на 4 группы, в которых учитывается влияние заместителей у атома азота (гр. 1) и иминного атома углерода (гр. 2), связей иминного атома углерода с заместителями (гр. 3) и связей C–H C-метильных групп (гр. 4).

Из данных таблицы 3.8 следует, что для ОС и ПС иминов 3.1,3.2,3.6–3.9 сумма энергий взаимодействий 1–15 значительно больше суммы энергий альтернативных взаимодействий 16–28, т.е. их суммарное влияние должно приводить к оттоку электронной плотности от атома азота. При этом

Таблица 3.8

Двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия, ответственные за перенос электронной плотности у атома азота в имидах 3.1, 3.2, 3.6–3.9

R ² R ³ C=NR ¹		H ₂ C=NH(3.1)		MeHC=NH(3.6)			Me ₂ C=NH(3.8)		H ₂ C=NMe(3.2)		MeHC=NMe(3.7)			Me ₂ C=NMe(3.9)	
Состояние		ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль													
1	nN→σ* _{C1-H}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,2	83,5	29,4	36,0	82,7	36,5	84,3
2	nN→RY* _{HI(C1)}	2,6	6,5	3,7	2,6	6,3	2,7	7,5	8,7	6,6	8,5	7,7	6,0	7,9	7,6
3	CR _N →RY* _{HI(C1)}	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	3,2	2,8	2,8	3,4	2,7	6,2	3,8	5,9
4	π _{C=N} →σ* _{C1-H}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,8	22,9	27,6	24,3	23,6	24,4	23,9
5	σ _{C=N} →RY* _{HI(C1)}	0,0	2,1	0,0	0,0	6,2	0,0	6,4	5,6	16,3	7,0	6,4	20,5	7,2	21,4
6	π _{C=N} →RY* _{HI(C1)}	0,0	0,0	2,3	2,1	2,1	2,3	2,1	0,0	0,0	2,4	2,8	3,5	3,0	3,8
	ΣE ₁₋₆	2,6	8,6	6,0	4,7	17,7	5,0	19,2	74,1	132,1	78,3	79,9	142,5	82,8	146,9
16	σ _{C1-H} →σ* _{C=N}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,4	40,1	14,1	17,7	40,2	18,6	41,3
17	σ _{C1-H} →π* _{C=N}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,0	41,7	25,2	27,6	38,8	25,9	37,0
18	CR _{C1} →σ* _{C=N}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	12,6	2,3	3,0	12,7	3,2	12,9
19	σ _{C1-H} →RY* _N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	10,7	7,4	7,1	11,6	7,2	13,5
	ΣE ₁₆₋₁₉	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	47,0	105,1	49,0	55,4	103,3	54,9	104,7
	ΔΣE ¹	2,6	8,6	6,0	4,7	17,7	5,0	19,2	27,1	27,0	29,3	24,5	39,2	27,9	42,2
7	nN→RY* _C	21,1	9,4	26,4	23,8	10,7	27,8	14,1	18,0	10,5	21,1	20,3	9,3	23,6	7,3

Продолж. табл. 3.8

R ₂ R ₃ C=NR ₁		H ₂ C=NH(3.1)		MeHC=NH(3.6)			Me ₂ C=NH(3.8)		H ₂ C=NMe(3.2)		MeHC=NMe(3.7)			Me ₂ C=NMe(3.9)	
Состояние		OC	ПС	E-OC	Z-OC	ПС	OC	ПС	OC	ПС	E-OC	Z-OC	ПС	OC	ПС
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль													
8	CR _N →RY _C *	18,6	20,0	18,8	19,1	21,3	23,3	25,0	13,0	16,2	18,0	16,7	16,8	20,0	20,5
9	σ _{N-H1(C1)} →RY _C *	13,5	21,7	11,5	15,1	18,5	13,7	19,0	11,6	18,8	10,5	11,5	16,8	12,7	13,3
	ΣE ₇₋₉	53,2	51,1	56,7	58,0	50,5	64,8	58,1	42,6	45,5	49,6	48,5	42,9	56,3	41,1
20	CR _C →RY _N *	6,2	4,8	4,0	4,9	3,3	4,9	2,9	9,0	7,2	7,1	6,3	4,3	5,0	2,9
21	CR _C →σ _{N-H1(C1)} *	0,0	14,0	0,0	0,0	13,9	0,0	13,8	4,4	21,8	4,4	5,1	21,5	5,1	21,1
	ΣE ₂₀₋₂₁	6,2	18,8	4,0	4,9	17,2	4,9	16,7	13,4	29,0	11,5	11,4	25,8	10,1	24,0
	ΔΣE ²	47,0	32,3	52,7	53,1	33,3	59,9	41,4	29,2	16,5	38,1	37,1	17,1	46,2	17,1
10	nN→σ _{C-H2(C2)} *	40,9	84,3	44,9	50,9	92,1	57,0	84,8	46,5	87,4	51,2	61,6	96,4	69,4	91,1
11	nN→σ _{C-H3(C3)} *	12,2	84,3	4,6	12,3	76,6	4,2	84,8	16,0	87,4	7,7	19,5	82,5	10,0	91,1
12	σ _{N-H1(C1)} →σ _{C-H2(C2)} *	6,3	0,0	6,2	2,6	0,0	2,4	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8
13	σ _{N-H1(C1)} →σ _{C-H3(C3)} *	26,9	0,0	35,5	30,3	4,1	41,6	5,4	15,1	0,0	22,2	14,5	2,8	22,7	3,8
	ΣE ₁₀₋₁₃	86,3	168,6	91,2	96,1	172,8	105,2	180,4	77,6	174,8	81,1	95,6	181,7	102,1	189,8
22	σ _{C-H2(C2)} →σ _{N-H1(C1)} *	2,1	13,1	2,2	0,0	12,8	0,0	12,6	0,0	21,9	0,0	0,0	22,2	0,0	20,5
23	σ _{C-H3(C3)} →σ _{N-H1(C1)} *	17,9	13,1	12,0	20,1	13,3	14,9	12,6	28,7	21,8	20,6	34,6	20,7	26,6	20,5
24	σ _{C-H2,3(C2,3)} →RY _N *	12,9	18,3	9,8	8,7	13,8	7,0	11,7	15,5	12,8	15,4	13,3	17,4	11,9	13,1
	ΣE ₂₂₋₂₄	32,9	44,5	24,0	28,8	39,9	21,9	36,9	44,2	56,5	36,0	47,9	60,3	38,5	54,1

Продолж. табл. 3.8

$R^2R^3C=NR^1$		$H_2C=NH(3.1)$		$MeHC=NH(3.6)$			$Me_2C=NH(3.8)$		$H_2C=NMe(3.2)$		$MeHC=NMe(3.7)$			$Me_2C=NMe(3.9)$	
Состояние		ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль													
	$\Delta\Sigma E^3$	53,4	124,1	67,2	67,3	132,9	83,3	143,5	33,4	118,3	45,1	47,7	121,4	63,6	135,7
14	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{C_2-H}^*$	0,0	0,0	0,0	16,6	14,3	17,2	14,8	0,0	0,0	0,0	14,4	14,0	14,9	14,6
15	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{C_3-H}^*$	0,0	0,0	16,5	0,0	0,0	17,2	14,8	0,0	0,0	17,0	0,0	0,0	17,8	14,6
	ΣE_{14-15}	0,0	0,0	16,5	16,6	14,3	34,4	29,6	0,0	0,0	17,0	14,4	14,0	32,7	29,2
25	$\sigma_{C_2-H} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	0,0	0,0	0,0	16,8	15,6	20,0	18,1	0,0	0,0	0,0	19,5	15,3	23,0	17,4
26	$\sigma_{C_3-H} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	0,0	0,0	13,2	0,0	0,0	15,8	18,1	0,0	0,0	13,5	0,0	0,0	15,2	17,4
27	$\sigma_{C_2-H} \rightarrow \pi_{C=N}^*$	0,0	0,0	0,0	34,4	34,4	33,8	32,8	0,0	0,0	0,0	33,9	31,7	33,9	30,3
28	$\sigma_{C_3-H} \rightarrow \pi_{C=N}^*$	0,0	0,0	34,6	0,0	0,0	33,9	32,8	0,0	0,0	33,0	0,0	0,0	31,7	30,3
	ΣE_{25-28}	0,0	0,0	47,8	51,2	50,0	103,5	101,8	0,0	0,0	46,5	53,4	47,0	103,8	95,4
	$\Delta\Sigma E^4$	0,0	0,0	-31,3	-34,6	-35,7	-69,1	-72,2	0,0	0,0	-29,5	-39,0	-33,0	-71,1	-66,2
	$\Sigma E(1-15)$	142,1	228,3	170,4	175,4	255,3	209,4	287,3	194,3	352,4	226,0	238,4	381,1	273,9	407,0
	$\Sigma E(16-28)$	39,1	63,3	75,8	84,9	107,1	130,3	155,4	104,6	190,6	143,0	168,1	236,4	207,3	278,2
	$\Delta\Sigma E = \Sigma E(1-15) - \Sigma E(16-28)$	103,0	165,0	94,6	90,5	148,2	79,1	131,9	89,7	161,8	83,0	70,3	144,7	66,6	128,8

значения $\Delta\Sigma E$ как в ОС, так и в ПС снижаются с ростом степени метилирования иминного атома углерода, что объясняет наблюдающееся увеличение отрицательных значений q^N при последовательном введении С-метильных групп.

Суммарная энергия взаимодействий гр. 1 ($\Delta\Sigma E_1$) при переходе от NH-к соответствующим N-метилиминам увеличивается в ОС (ПС) на 19,8–24,5 (18,4–23,0) кДж/моль. Следовательно, введение N-метильной группы способствует переносу электронной плотности от атома азота и уменьшению отрицательного заряда на нем. Следует отметить, что даже в этом случае при отсутствии взаимодействий, прямо связанных с орбиталями заместителей у иминного атома углерода, наблюдается определенное влияние последних – значения $\Delta\Sigma E_1$ для иминов 3.1, 3.6, 3.8 возрастают на 3,4 (10,6) кДж/моль в ОС (ПС), а для иминов 3.2, 3.7, 3.9 – на 4,8 (15,2) кДж/моль.

Суммарное влияние взаимодействий гр.2 ($\Delta\Sigma E_2$) также способствует оттоку электронной плотности от атома азота, но при этом уже для NH-иминов величины $\Delta\Sigma E_2$ значительно – на 14–28 кДж/моль – больше, чем для соответствующих N-метилпроизводных. Последовательное введение С-метильных групп приводит к повышению суммарных энергий взаимодействий 7-9 (ΣE_{7-9}) в ОС иминов 3.1, 3.2, 3.6–3.9, в ПС иминов 3.1, 3.6, 3.8 и к снижению – в ПС иминов 3.2, 3.7, 3.9. Суммарная же энергия взаимодействий 20-21 (ΣE_{20-21}) в ОС и ПС рассматриваемых иминов, напротив, систематически уменьшается. Возможно, наблюдающееся при С-метилировании антибатное изменение значений ΣE_{7-9} и ΣE_{20-21} обусловлено повышением эффективной электроотрицательности иминного атома углерода, приводящей к снижению энергии орбиталей Ридберга RY_C^* и остовных орбиталей CR_C и соответствующему увеличению энергий взаимодействий 7-9 и уменьшению эффективности взаимодействий 20-21.

Взаимодействия гр.3, отражающие влияние замены связей С–Н на связи С–С, также приводят к снижению отрицательного заряда на атоме азота; при

этом значения $\Delta\Sigma E_3$ также больше для NH-иминов, чем для соответствующих N-метилпроизводных. 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. Это обусловлено тем, что орбитали σ_{C-C}^* являются лучшим внутренним акцептором, тогда как орбитали σ_{C-H} – лучшим внутренним донором [164]. В целом можно говорить об инкрементах метильных групп – в среднем введение одной группы приводит к увеличению значений $\Delta\Sigma E_3$ в ОС (ПС) на $\sim 15,0$ ($\sim 9,0$) кДж/моль.

Суммарное влияние взаимодействий гр. 4 ($\Delta\Sigma E_4$), наоборот, способствует притоку электронной плотности к атому азота. Для этой группы характерно практическое отсутствие влияния N-заместителей и аддитивность вкладов C-метильных групп – введение одной группы приводит к уменьшению значений $\Delta\Sigma E_4$ на 33,0–41,0 кДж/моль в ОС и 33,0–36,0 кДж/моль в ПС. Подача электронной плотности происходит вследствие сверхсопряжения C–H связей метильных групп с разрыхляющими орбиталями связи C=N. Именно эти взаимодействия отвечают за наблюдающееся увеличение как отрицательного заряда на атоме азота, так и длины связи C=N с ростом степени C-метилирования. Аналогично, относительное удлинение *цис*-расположенных относительно N-заместителей связей C–N²(C²) обусловлено большей эффективностью отрицательного сверхсопряжения НЭП атома азота с *транс*-ориентированными разрыхляющими орбиталями связей C–N²(C²).

Существенное снижение заселенности НЭП атома азота при переходе из ОС в ПС 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 3.6, 3.7 по сравнению с E-изомерами и в ОС при C-метилировании связано с повышением суммарной эффективности взаимодействий 7, 10, 11.

Таким образом, снижение отрицательного заряда на атоме азота при введении N-метильных групп обусловлено двумя факторами – большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода и влиянием двухэлектронных взаимодействий. При этом последние имеют подчиненный характер; в противном случае при наличии только двухэлектронных взаимодействий отрицательный заряд на атоме азота был бы больше в N-метилиминах вследствие меньшего переноса электронной плотности от атома азота, чем в соответствующих NH-иминах. Относительное увеличение отрицательных 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 азота в иминах 3.1,3.2,3.6–3.9 рассмотрены взаимодействия НЭП и непосредственно связанных с атомом азота локализованных МО, оказывающих, по нашему мнению, основное влияние на энергетику процесса (табл. 3.9) аналогично подходу предложенному в разделе 3.1.

Все анализируемые взаимодействия разбиты на 10 групп, составленных, как правило, на основе учета альтернативных взаимодействий МО одних и тех же связей.

Анализ данных таблицы 3.9 показывает, что для всех рассматриваемых иминов разность $\Delta\Sigma E^{1-10}$ имеет отрицательное значение, т.е. суммарное влияние электронных взаимодействий должно приводить к снижению барьеров инверсии атома азота. При влиянии на последние только рассматриваемых взаимодействий введение к атому азота метильной группы вместо атома водорода должно вызывать уменьшение значений ΔE_1^{\neq} из-за увеличения относительной стабилизации ПС на 64,1–99,5 кДж/моль. Введение C-метильных групп в NH-имины также приводит к большей стабилизации ПС по сравнению с ОС; при этом значения $\Delta\Sigma E^{1-10}$ изменяются практически аддитивно, возрастая на $\sim 4,0$ кДж/моль при введении одной метильной группы. В то же время, C-метилирование практически не оказы-

Таблица 3.9

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 3.1,3.2,3.6–3.9

$R_2R_3C=NR_1$		$H_2C=NH$ (3.1)		$MeHC=NH$ (3.6)			$Me_2C=NH$ (3.8)		$H_2C=NMe$ (3.2)		$MeHC=NMe$ (3.7)			$Me_2C=NMe$ (3.9)	
Состояние		ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль													
1	$nN \leftrightarrow \sigma_{C1-H}$	–	–	–	–	–	–	–	52,9	103,9	52,4	56,1	103,4	56,5	104,0
	$nN \rightarrow \sigma_{C1-H}^*$	–	–	–	–	–	–	–	–30,2	–83,5	–29,4	–36,0	–82,7	–36,5	–84,3
	$\sigma_{C1-H} \rightarrow RY_N^*$	–	–	–	–	–	–	–	–2,1	–10,7	–7,4	–7,1	–11,6	–7,2	–13,5
	ΣE^1	–	–	–	–	–	–	–	20,6	9,7	15,6	13,0	9,1	12,8	6,2
	$\Delta \Sigma E^1$	–	–	–	–	–	–	–	–10,9		–6,5	–3,9		–6,6	
2	$\pi_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1-H}$	–	–	–	–	–	–	–	49,8	50,6	51,0	50,0	51,1	51,6	51,9
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1-H}^*$	–	–	–	–	–	–	–	–26,9	–22,9	–27,6	–24,2	–23,6	–24,4	–23,9
	$\sigma_{C1-H} \rightarrow \pi_{C=N}^*$	–	–	–	–	–	–	–	–28,0	–40,8	–25,2	–27,6	–38,8	–25,9	–37,0
	$\sigma_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1-H}$	–	–	–	–	–	–	–	14,2	0,0	14,1	10,8	0,0	10,6	0,0
	$\sigma_{C1-H} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	–	–	–	–	–	–	–	–14,4	–40,1	–14,0	–17,6	–40,2	–18,6	–41,3
	ΣE^2	–	–	–	–	–	–	–	–5,3	–53,2	–1,7	–8,6	–51,5	–6,7	–50,3
	$\Delta \Sigma E^2$	–	–	–	–	–	–	–	–47,9		–49,8	–42,9		–43,6	
3	$nN \rightarrow RY_{H1(C1)}^*$	–2,6	–6,5	–3,7	–2,6	–6,3	–2,7	–7,5	–8,7	–6,6	–8,5	–7,7	–6,0	–7,9	–7,6
	$CR_N \rightarrow RY_{H1(C1)}^*$	0,0	0,0	0,0	0,0	–3,1	0,0	–3,2	–2,8	–2,8	–3,4	–2,7	–6,2	–3,8	–5,9

Продолж. табл. 3.9

R ₂ R ₃ C=NR ₁		H ₂ C=NH(3.1)		MeHC=NH(3.6)			Me ₂ C=NH(3.8)		H ₂ C=NMe(3.2)		MeHC=NMe(3.7)			Me ₂ C=NMe(3.9)	
Состояние		ОС	ПС	E-ОС	Z-ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	E-ОС	Z-ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль													
4	ΣE^3	-2,6	-6,5	-3,7	-2,6	-9,4	-2,7	-10,7	-11,5	-9,4	-11,9	-10,4	-12,2	-11,7	-13,5
	$\Delta \Sigma E^3$	-3,9		-5,7	-6,8		-8,0		2,1		-0,3	-1,8		-1,8	
	$CR_{Cl} \leftrightarrow \sigma_{C=N}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,8	0,0	0,0	5,6	0,0	5,9
	$CR_{Cl} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2,5	-12,6	-2,3	-3,0	-12,7	-3,2	-12,9
	$\sigma_{C=N} \rightarrow RY_{HI(Cl)}^*$	0,0	-2,1	0,0	0,0	-6,2	0,0	-6,4	-5,6	-16,3	-7,0	-6,4	-20,5	-7,2	-21,4
	$\pi_{C=N} \rightarrow RY_{HI(Cl)}^*$	0,0	0,0	-2,3	-2,1	-2,1	-2,3	-2,1	0,0	0,0	-2,3	-2,8	-3,5	-3,0	-3,8
	ΣE^4	0,0	-2,1	-2,3	-2,1	-8,3	-2,3	-8,5	-8,1	-23,1	-11,6	-12,2	-31,1	-13,4	-32,2
$\Delta \Sigma E^4$	-2,1		-6,0	-6,2		-6,2		-15,0		-19,5	-18,9		-18,8		
5	$\sigma_{N-HI(Cl)} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	0,0	-2,2	0,0	0,0	-4,1	0,0	-6,1	0,0	-7,6	0,0	0,0	-9,7	0,0	-12,3
	$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{N-HI(Cl)}^*$	0,0	-2,8	0,0	0,0	-3,3	0,0	-4,0	0,0	-7,0	0,0	0,0	-6,9	0,0	-7,3
	ΣE^5	0,0	-5,0	0,0	0,0	-7,4	0,0	-10,1	0,0	-14,6	0,0	0,0	-16,6	0,0	-19,6
	$\Delta \Sigma E^5$	-5,0		-7,4	-7,4		-10,1		-14,6		-16,6	-16,6		-19,6	
ΣE^{1-5}		-2,6	-13,6	-6,0	-4,7	-25,1	-5,0	-29,3	-4,3	-90,6	-9,6	-18,2	-102,3	-19,0	-109,4
$\Delta \Sigma E^{1-5}$		-11,0		-19,1	-20,4		-24,3		-86,3		-92,7	-84,1		-90,4	
6	$nN \leftrightarrow CR_C$	12,8	0,0	12,1	15,6	0,0	15,0	0,0	12,6	0,0	11,4	12,2	0,0	10,9	0,0
	$nN \rightarrow RY_C^*$	-21,1	-9,4	-26,4	-23,8	-10,7	-27,8	-14,1	-18,0	-10,5	-21,1	-20,3	-9,3	-23,6	-7,3

Продолж. табл. 3.9

$R_2R_3C=NR_1$	$H_2C=NH(3.1)$		$MeHC=NH(3.6)$			$Me_2C=NH(3.8)$		$H_2C=NMe(3.2)$		$MeHC=NMe(3.7)$			$Me_2C=NMe(3.9)$	
Состояние	ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	<i>E</i> -ОС	<i>Z</i> -ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль													
$CR_N \rightarrow RY^*_C$	-18,6	-20,0	-18,8	-19,1	-21,3	-23,3	-25,0	-13,0	-16,2	-18,0	-16,7	-16,8	-20,0	-20,5
$CR_C \rightarrow RY^*_N$	-6,2	-4,8	-4,0	-4,9	-3,3	-4,9	-2,9	-9,0	-7,2	-7,1	-6,3	-4,3	-5,0	-2,9
ΣE^6	-33,1	-34,2	-37,1	-32,2	-35,3	-41,0	-42,0	-27,4	-33,9	-34,8	-31,1	-30,4	-37,7	-30,7
$\Delta \Sigma E^6$	-1,1		1,8	-3,1		-1,0		-6,5		4,4	0,7		7,0	
7 $CR_C \leftrightarrow \sigma^*_{N-H(C1)}$	0,0	19,1	0,0	0,0	19,7	0,0	20,1	0,0	11,9	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3
$CR_C \rightarrow \sigma^*_{N-H(C1)}$	0,0	-14,0	0,0	0,0	-13,9	0,0	-13,8	-4,4	-21,8	-4,4	-5,1	-21,5	-5,1	-21,1
$\sigma_{N-H(C1)} \rightarrow RY^*_C$	-13,5	-21,7	-11,5	-15,1	-18,5	-13,7	-19,0	-11,6	-18,8	-10,5	-11,5	-16,8	-12,7	-13,3
ΣE^7	-13,5	-16,6	-11,5	-15,1	-12,7	-13,7	-12,7	-16,0	-28,7	-14,9	-16,6	-26,0	-17,8	-22,1
$\Delta \Sigma E^7$	-3,1		-1,2	2,4		1,0		-12,7		-11,1	-9,4		-4,3	
$\Sigma E^{6,7}$	-46,6	-50,8	-48,6	-47,3	-48,0	-54,7	-54,7	-43,4	-62,6	-49,7	-47,7	-56,4	-55,5	-52,8
$\Delta \Sigma E^{6,7}$	-4,2		0,6	-0,7		0,0		-19,2		-6,7	-8,7		2,7	
8 $nN \leftrightarrow \sigma_{C-H_{2,3}(C_{2,3})}$	60,9	145,2	59,6	55,9	138,5	57,2	133,3	77,5	156,0	74,8	75,4	149,3	77,2	145,0
$nN \rightarrow \sigma^*_{C-H_{2,3}(C_{2,3})}$	-53,1	-168,5	-49,5	-63,2	-168,7	-61,2	-169,6	-62,5	-174,8	-58,9	-81,1	-178,9	-79,4	-182,2
ΣE^8	7,8	-23,3	10,1	-7,3	-30,2	-4,0	-36,3	15,0	-18,8	15,9	-5,7	-29,6	-2,2	-37,2
$\Delta \Sigma E^8$	-31,1		-40,3	-22,9		-32,3		-33,8		-45,5	-23,9		-35,0	

Продолж. табл. 3.9

R ₂ R ₃ C=NR ₁		H ₂ C=NH(3.1)		MeHC=NH(3.6)			Me ₂ C=NH(3.8)		H ₂ C=NMe(3.2)		MeHC=NMe(3.7)			Me ₂ C=NMe(3.9)	
Состояние		ОС	ПС	E-ОС	Z-ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	E-ОС	Z-ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие		Энергия взаимодействия, кДж/моль													
9	$\sigma_{N-H1(C1)} \leftrightarrow \sigma_{C-H2,3(C2,3)}$	57,3	11,8	50,5	59,7	13,1	52,9	12,8	41,1	8,8	36,7	39,4	8,1	32,6	7,1
	$\sigma_{N-H1(C1)} \rightarrow \sigma_{C-H2,3(C2,3)}^*$	-33,2	0,0	-41,7	-32,8	-4,1	-44,0	-10,8	-15,1	0,0	-22,2	-14,5	-2,8	-22,7	-7,6
	$\sigma_{C-H2,3(C2,3)} \rightarrow \sigma_{N-H1(C1)}^*$	-20,0	-26,1	-14,2	-20,1	-26,1	-14,9	-25,2	-28,7	-43,7	-20,6	-34,6	-42,9	-26,6	-41,0
	ΣE^9	4,1	-14,3	-5,4	6,8	-17,1	-6,0	-23,2	-2,7	-34,9	-6,1	-9,7	-37,6	-16,7	-41,5
	$\Delta \Sigma E^9$	-18,4		-11,7	-23,9		-17,2		-32,2		-31,5	-27,9		-24,8	
10	$\sigma_{C-H2,3(C2,3)} \rightarrow RY_N^*$	-12,9	-18,3	-9,8	-8,7	-13,8	-7,0	-11,7	-15,5	-12,8	-15,4	-13,3	-17,4	-11,9	-13,1
	ΣE^{10}	-12,9	-18,3	-9,8	-8,7	-13,8	-7,0	-11,7	-15,5	-12,8	-15,4	-13,3	-17,4	-11,9	-13,1
	$\Delta \Sigma E^{10}$	-5,4		-4,0	-5,1		-4,7		2,7		-2,0	-4,1		-1,2	
ΣE^{8-10}		-1,0	-55,9	-5,1	-9,2	-61,1	-17,0	-71,2	-3,2	-66,5	-5,6	-28,7	-84,6	-30,8	-91,8
$\Delta \Sigma E^{8-10}$		-55,0		-56,0	-51,9		-54,2		-63,3		-79,0	-55,9		-61,0	
ΣE^{1-10}		-50,2	-120,3	-59,7	-61,2	-134,2	-76,7	-155,2	-50,9	-219,7	-64,9	-94,6	-243,3	-105,3	-254,0
$\Delta \Sigma E^{1-10}$		-70,1		-74,5	-73,0		-78,5		-168,8		-178,4	-148,7		-148,7	
E _c		312,2	472,5	304,1	323,6	476,8	326,9	487,6	547,1	893,7	545,7	582,4	902,9	584,1	906,4
ΔE_c		160,2		172,7	153,2		160,7		346,6		357,2	320,5		322,3	

вает влияния на разность суммарных энергий взаимодействий ΔE^c в иминах 3.1 и 3.8, а, следовательно, и на величины ΔE_i^{\neq} . Соответственно, рассмотрение этих факторов ($\Delta \Sigma E^{1-10}$, ΔE^c) не позволяет объяснить наблюдающееся при переходе от имина 3.1 к 3.8 незначительное (на 2,2 кДж/моль) увеличение барьера инверсии; причиной этого может быть, как указано выше, повышение эффективной электроотрицательности иминного атома углерода. В N-метилиминах введение C-метильных групп, напротив, приводит к большей стабилизации ОС относительно ПС, что должно вызывать повышение барьеров инверсии, и существенно уменьшает значения ΔE^c , способствующие снижению величин ΔE_i^{\neq} . По-видимому, наблюдающееся значительное – на 9,4 кДж/моль – уменьшение барьеров инверсии в имине 3.9 по сравнению с имином 3.2 вызвано доминирующим влиянием стерического напряжения.

Особый интерес вызывает анализ барьеров инверсии в иминах 3.6, 3.7, Z- и E-изомеры которых имеют одинаковую электроотрицательность иминного атома углерода, изомеры имина 3.6 обладают равными углами C=N–H¹, а одинаковые изомеры иминов 3.6, 3.7 – сравнимыми углами как N=C–H²(C²), так и N=C–H³(C³). В Z-изомерах по сравнению с E-изомерами возрастает стабилизация ОС, но существенно уменьшается разность ΔE^c , что в итоге должно приводить к снижению барьеров инверсии. Действительно, значения ΔE_i^{\neq} в Z-изомерах ниже на 2,9 (3.6) и 15,5 (3.7) кДж/моль. Значительное – на 10,5 кДж/моль – уменьшение барьеров в имине Z-3.7 относительно имина Z-3.6 обусловлено доминирующим влиянием стерического напряжения в результате введения N-метильной группы. Небольшое увеличение барьера в имине E-3.7 по сравнению с имином E-3.6 является результатом введения более электроноакцепторной N-метильной группы. Аналогично, повышение барьеров инверсии в иминах 3.8, 3.9 относительно Z-изомеров иминов 3.6, 3.7, как и в E-изомерах иминов 3.6, 3.7 относительно иминов 3.1, 3.2 вызвано увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома углерода. Полученные данные

подчеркивают доминирующее влияние на барьеры инверсии электроотрицательности заместителей у атома азота и стерического отталкивания по сравнению с внутримолекулярными взаимодействиями, вносящими определенный вклад в величины ΔE_i^{\neq} .

В группах 1–5 рассмотрены взаимодействия, в которых участвуют орбитали N-заместителя. Введение N-метильной группы, как и отмечалось ранее, в основном увеличивает стабилизацию ПС, но относительная стабилизация при последовательном C-метилировании возрастает значительно меньше ($\Delta\Sigma E_{(3.2)}^{1-5} - \Delta\Sigma E_{(3.9)}^{1-5} = 4,1$ кДж/моль) в N-метилиминах, чем в NH-иминах ($\Delta\Sigma E_{(3.1)}^{1-5} - \Delta\Sigma E_{(3.8)}^{1-5} = 13,3$ кДж/моль). Большая чувствительность NH-иминов к C-метилированию, вероятно, вызвана отсутствием нивелирующего влияния более электроноакцепторной N-метильной группы. В целом, C-метилирование практически одинаково влияет на изменение энергий стабилизации ПС иминов 3.1, 3.8 и 3.2, 3.9 ($\Sigma E_{3.1(3.2)}^{1-5} - \Sigma E_{3.8(3.9)}^{1-5}$ равны 15,7 и 17,8 кДж/моль, соответственно). Значительное различие этих величин для ОС рассматриваемых иминов (2,4 и 14,8 кДж/моль), по-видимому, вызвано изменением валентного угла при атоме азота в иминах (3.2, 3.7, 3.9). Действительно, наибольшие изменения в энергиях наблюдаются для взаимодействий групп 1 и 4, зависящих от эффективности перекрывания взаимодействующих орбиталей.

В группах 6,7 рассмотрены взаимодействия, связанные с орбиталями иминного атома углерода. Введение N-метильной группы практически не влияет на стабилизацию ОС, а лишь изменяет стабилизацию ПС. Относительная стабилизация уменьшается (значения $\Delta\Sigma E^{6,7}$ возрастают) в ряду иминов $3.1 > 3.6 > 3.8$ и $3.2 > 3.7 > 3.9$, особенно, для N-метилпроизводных, способствуя увеличению барьеров инверсии. Большое изменение значений $\Delta\Sigma E^{6,7}$ в иминах (3.2, 3.7, 3.9) является результатом больших энергий стабилизации их ПС по сравнению с ПС иминов (3.1, 3.6, 3.8).

В группах 8–10 рассмотрены взаимодействия, в которых участвуют орбитали связей иминного атома углерода с его заместителями. Суммарная

стабилизация ОС и ПС (ΣE^{8-10}) рассматриваемых иминов возрастает как при переходе от NH- к N-метилинам, так и при последовательном введении С-метильных групп. В последнем случае, замена связей С–Н на С–Ме (имины 3.1, 3.8 и 3.2, 3.9) 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 $\Delta \Sigma E^8$, учитывающее взаимодействие НЭП атома азота с орбиталями связей =С–Н(С) в имидах (3.1,3.8; 3.2,3.9). Эти данные отрицают предполагавшееся ранее доминирующее влияние на изменение барьеров инверсии атома азота взаимодействий типа $nN \rightarrow \sigma_{C-X_{1,2}}^*$ [59, 99], по крайней мере, для связей С–Н и С–С.

Таким образом, нами предложены подходы к изучению влияния молекулярной структуры на барьеры инверсии атома азота и природу электронных эффектов и показано, что только системное исследование, включающее последовательное метилирование N-заместителя и иминного атома углерода в формальдимидах позволяет провести объективный анализ наблюдающихся изменений.

Анализ электронного строения и барьеров инверсии атома азота в NH- и N-алкилимидах формальдегида, ацетальдегида и ацетона показал, что снижение отрицательного заряда на атоме азота при введении N-алкильных групп обусловлено большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода и влиянием двухэлектронных взаимодействий, обеспечивающих доминантный перенос электронной плотности от атома азота; повышение отрицательного заряда на атоме азота с увеличением длины и разветвленности N-алкильных групп в ряду $Me < Et < i-Pr < t-Bu$ и ростом степени метилирования иминного атома углерода обусловлено увеличением переноса электронной плотности от связей С–Н метильных групп к атому азота за счет взаимодействий $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{N-C}^*$ и $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$, а не положительного индукционного эффекта алкильных групп. Соответственно, алкильные группы по сравнению с атомом водорода обладают электроноакцепторными свойствами.

Для рассмотренных иминов, в отличие от предложенных ранее закономерностей, не наблюдается снижение барьеров инверсии атома азота с уменьшением разности энергий НЭП атома азота между переходным и основным состоянием, увеличением *p*-характера НЭП и валентного угла при атоме азота. Увеличение барьеров инверсии при введении алкильных групп к атому азота и/или к иминному атому углерода, в основном, обусловлены большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода и/или повышением эффективной электроотрицательности иминного атома углерода. Суммарное влияние двух- и четырехэлектронных взаимодействий при введении алкильных групп в молекулы иминов должно приводить к снижению барьеров инверсии вследствие большей стабилизации переходного состояния по сравнению с основным и имеет подчиненное значение. Значительное уменьшение барьеров инверсии *N*-*трет*-бутилимина формальдегида и *N*-метилимину ацетона по сравнению с формальдиминном вызвано доминирующим влиянием стерического напряжения.

РАЗДЕЛ 4

NH- И N-АЛКИЛИМИНЫ СОДЕРЖАЩИЕ У ИМИННОГО АТОМА УГЛЕРОДА ЭЛЕМЕНТЫ 2-ГО И 3-ГО ПЕРИОДОВ: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ

Величина барьера инверсии в иминах зависит от природы заместителей у иминогруппы. Влияние заместителей у атома азота изучено достаточно подробно – установлены основные закономерности их влияния на барьеры инверсии [54], найдены корреляционные зависимости констант скорости инверсии от σ -констант заместителей [55, 78, 90, 92]. В то же время, влияние заместителей у иминного атома углерода практически не исследовано. Известно лишь, что логарифмы констант экспериментальных скоростей инверсии N-арилиминов коррелируют со значениями σ_n^+ -констант заместителей у иминного атома углерода [88]. Теоретическое исследование на основании данных квантово-химических расчетов процесса инверсии ряда C-монозамещенных NH-иминов показало, что увеличение электроотрицательности заместителя у иминного атома углерода приводит к понижению барьеров инверсии вследствие дополнительной стабилизации НЭП в ПС из-за увеличения энергии ее взаимодействия с разрыхляющей орбиталью связи с C-заместителем (C–R). Обнаружена хорошая корреляция значений ΔE_i^{\neq} с энергиями взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-X}^*$ в ПС и электроотрицательностью C-заместителей [59]. Однако влияние C-заместителей на барьеры инверсии атома азота, *a priori* не может ограничиваться лишь взаимодействием $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ в ПС. В первом приближении значения ΔE_i^{\neq} должны зависеть от разности энергий НЭП между ПС и ОС [99], отражающей суммарное влияние всех ее взаимодействий с разрыхляющими и связывающими орбиталями.

4.1 NH-имины

С целью более глубокого изучения влияния заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии атома азота, нами рассчитаны барьеры инверсии, а также электронные, структурные и энергетические параметры основных и переходных состояний инверсии NH-иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 (табл. 4.1) [168], в которых C-заместителями являются атом водорода, группы ЭН_n (Э – элементы 2-го и 3-го периодов IV–VII групп периодической системы, n=3–0) или группы атома углерода различной степени окисления (прилож. В, рис. В.1–В.11):

$R_2C=NH$, где R=H (3.1), Me (3.8), NH₂ (4.1), OH (4.2), F (4.3), SiH₃ (4.4), PH₂ (4.5), SH (4.6), Cl (4.7), CF₃ (4.8), CN (4.9), CO₂H (4.10), CHO (4.11).

Выбор в качестве объектов исследования NH-иминов обусловлен необходимостью минимизации стерического влияния заместителя у атома азота, что позволяет более достоверно проанализировать влияние C-заместителей на рассматриваемые параметры.

Заместители у иминного атома углерода оказывают значительное влияние на барьеры инверсии (табл. 4.1). Попытки корреляции значений ΔE_i^\ddagger иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 с электроотрицательностью (χ), σ_i^- и σ_R^- константами C-заместителей, учитывающими, соответственно, индукционный эффект и эффект сопряжения группы, привели к неудовлетворительным результатам ($r = -0,69, -0,48; 0,47$). Однако при графическом изображении корреляции с электроотрицательностью C-заместителей прослеживаются отдельные зависимости для иминов, содержащих у иминного атома углерода элементы 2-го (имины 3.8, 4.1–4.3, 4.8–4.11) или 3-го периода (имины 4.4–4.7) (рис. 4.1, табл. 4.2, ур. 4.1 и 4.2,

Примечание. В данном разделе приведены структурные и энергетические параметры иминов, рассчитанные по методу B3LYP/6-31+G(d,p)

Таблица 4.1

Электронные, структурные и энергетические параметры иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 общей формулы $R_2C=NH$

Имин	R	Состояние	q^N, e	N^{LP}, e	q^C, e	$\theta_{C=N-H}^\circ$	%p	$l_{C=N}, \text{Å}$	$E(nN),$ кДж/моль	$\Delta E(nN),$ кДж/моль	$\Delta E_i^{\neq},$ кДж/моль	$\chi[1]$	$\sigma_i[169]$	$\sigma_R[169]$	$\sigma_P[169]$
3.1	H	ОС	-0,641	1,951	-0,103	110,84	62,16	1,272	-1052,78	479,95	114,7	2,20	0,03	0,00	0,00
		ПС	-0,755	1,876	-0,023	179,99	100,00	1,240	-572,83						
3.8	Me	ОС	-0,668	1,945	0,280	110,69	63,67	1,279	-988,55	462,82	117,4	2,55	0,01	-0,18	-0,17
		ПС	-0,789	1,881	0,345	179,99	99,99	1,246	-525,73						
4.1	NH ₂	ОС	-0,802	1,922	0,576	111,70	62,45	1,284	-945,29	516,18	86,9	3,12	0,08	-0,74	-0,66
		ПС ¹	-0,964	1,824	0,631	129,30	99,89	1,283	-429,11						
		ПС1 ²	-0,896	1,834	0,615	179,99	99,98	1,243	-491,02						
4.2	OH	ОС	-0,815	1,904	0,838	111,42	62,48	1,265	-1009,24	467,26	92,9	3,55	0,33	-0,70	-0,37
		ПС ¹	-0,877	1,788	0,865	152,61	99,67	1,233	-541,98						
		ПС1 ²	-0,864	1,790	0,858	179,90	99,94	1,222	-553,35						
4.3	F	ОС	-0,736	1,887	1,003	111,95	61,63	1,244	-1113,55	464,00	70,1	4,00	0,45	-0,39	0,06
		ПС	-0,785	1,750	1,023	179,98	99,96	1,199	-649,55						
4.4	SiH ₃	ОС	-0,607	1,948	-0,525	112,11	63,28	1,288	-1065,90	449,59	119,9	1,90	0,06	0,04	0,10
		ПС	-0,741	1,869	-0,404	179,65	99,99	1,254	-616,31						
4.5	PH ₂	ОС	-0,661	1,920	-0,284	112,90	64,08	1,276	-1043,37	434,94	96,7	2,17	0,09	-0,04	0,05
		ПС	-0,764	1,807	-0,165	179,99	99,99	1,235	-608,43						

Продолж. табл. 4.1

Имин	R	Состояние	q^N, e	N^{LP}, e	q^C, e	$\theta, ^\circ$	% p	$l_{C=N}, \text{ \AA}$	$E(nN),$	$\Delta E(nN),$	$\Delta E_i^{\neq},$	$\chi[1]$	$\sigma_i[169]$	$\sigma_R[169]$	$\sigma_P[169]$
									кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль				
4.6	SH	ОС	-0,702	1,896	-0,064	113,30	63,80	1,268	-1047,18	432,97	81,4	2,65	0,30	-0,15	0,15
		ПС	-0,762	1,745	0,034	179,48	99,98	1,221	-614,21						
4.7	Cl	ОС	-0,630	1,870	0,145	113,03	63,99	1,249	-1110,53	438,56	69,1	3,05	0,42	-0,19	0,23
		ПС	-0,677	1,695	0,238	179,99	99,97	1,201	-671,97						
4.8	CF ₃	ОС	-0,535	1,931	0,088	111,61	63,43	1,261	-1176,64	463,16	99,2	2,985 ³	0,38	0,16	0,54
		ПС	-0,637	1,843	0,167	179,95	99,99	1,224	-713,48						
4.9	CN	ОС	-0,495	1,931	0,070	111,09	61,52	1,278	-1226,24	487,79	104,50	3,208 ³	0,51	0,15	0,66
		ПС	-0,601	1,838	0,145	179,99	99,98	1,235	-738,45						
4.10	CO ₂ H	ОС	-0,534	1,940	0,079	109,39	62,80	1,269	-1128,62	472,95	113,2	2,824 ³	0,34	0,11	0,45
		ПС	-0,651	1,847	0,168	179,49	99,98	1,233	-655,67						
4.11	CHO	ОС	-0,524	1,943	0,044	109,44	62,26	1,276	-1165,72	494,14	123,6	2,866 ³	0,33	0,09	0,42
		ПС	-0,639	1,871	0,118	177,00	99,88	1,242	-671,58						

Примечания:

1. Реальное ПС, топомеризация по механизму инверсия-вращение.
2. Симулированное ПС, топомеризация по инверсионному механизму.
3. Ссылка [170].

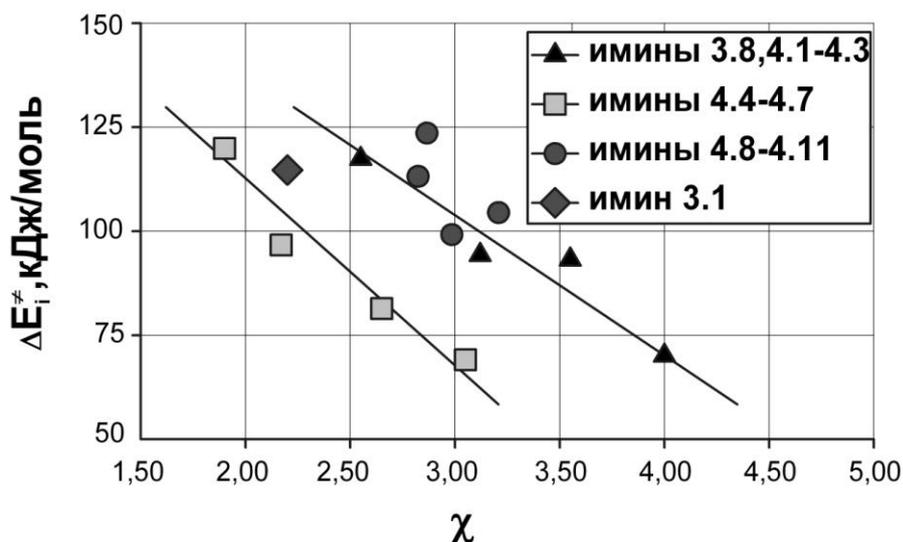


Рис. 4.1. Зависимости величин барьеров инверсии иминов 3.1,3.8,4.1–4.11 от электроотрицательности С-заместителей

Таблица 4.2

Параметры зависимостей барьеров инверсии атома азота ($\Delta E_i^{\ddagger}=aX+b$) от электроотрицательности и σ -констант С-заместителей

Ур. №	Имины	X	a	b	r	s
4.1	3.8, 4.1–4.3, 4.8–4.11	χ	-0,013	0,079	-0,90	0,003
4.2	4.4–4.7	χ	-0,016	0,074	-0,97	0,002
4.3	3.8, 4.1–4.3	χ	-0,011	0,074	-0,96	0,002
4.4	3.1, 3.8, 4.1–4.7	σ_i	-0,038	0,044	-0,91	0,003
4.5	3.8, 4.1–4.3	σ_i	-0,031	0,042	-0,88	0,004
4.6	4.4–4.7	σ_i	-0,045	0,045	-0,93	0,003
4.7	4.1–4.3	σ_R	-0,027	0,016	-1,00	0,000
4.8	4.5–4.7	σ_R	0,066	0,040	0,98	0,001
4.9	4.9–4.11	χ	-0,009	0,071	-0,99	0,000
4.10	4.9–4.11	σ_i	-0,019	0,052	-1,00	0,000
4.11	4.9–4.11	σ_R	-0,058	0,051	-0,93	0,001

Примечание. Величины ΔE_i^{\ddagger} взяты для корреляций в а.е.

соответственно). При исключении из ур.4.1 данных для иминов 4.8–4.11, в которых С-заместителями являются атомы углерода различной степени окисления, соответствующая корреляция значительно улучшается (ур. 4.3).

Аналогично, при исключении данных для иминов 4.8–4.11 значения ΔE_i^{\neq} соединений 3.1, 3.8, 4.1–4.7 коррелируют с σ_i -константами С-заместителей (табл. 4.2, ур. 4.4, рис. 4.2). В этом случае, как и ранее, наблюдаются отдельные корреляции для соединений 3.8, 4.1–4.3 или 4.4–4.7 (ур. 4.5 и 4.6, соответственно).

Для иминов с π -электронодонорными С-заместителями, содержащими элементы 2-го или 3-го периодов (имины 4.1–4.3 или 4.5–4.7) наблюдаются корреляции барьеров инверсии и с σ_R -константами (ур. 4.7 и ур.4.8, соответственно): с увеличением последних барьеры инверсии в имидах 4.1–4.3 снижаются, тогда как в имидах 4.5–4.7 – возрастают (рис. 4.3).

Антибатное изменение значений ΔE_i^{\neq} с увеличением σ_R -констант для иминов 4.1–4.3 и 4.5–4.7, по-нашему мнению, указывает на подчиненное влияние сопряжения НЭП гетероатомов С-заместителей со связью С=N. Основное влияние на барьеры инверсии оказывают электроотрицательность и, особенно, индукционные эффекты С-заместителей, на что указывают симбатность изменения значений ΔE_i^{\neq} для иминов, содержащих иминного атома углерода элементы 2-го или 3-го периода.

Полученные данные указывают, что корреляция барьеров инверсии иминов с χ - и σ -константами С-заместителей возможна лишь при отдельном рассмотрении иминов, содержащих у иминного атома углерода элементы 2-го или 3-го периода. Перемещение по периоду слева направо приводит к резкому снижению барьеров инверсии – на 47,3 кДж/моль (имины 3.8, 4.1–4.3) и 50 кДж/моль (имины 4.4–4.7) вследствие увеличения электроотрицательности и σ -электроноакцепторной способности С-заместителей. Напротив, смещение вниз по группе приводит к незначительному изменению барьеров инверсии ($\Delta \Delta E_i^{\neq}$ для иминов 3.8 и 4.4,

4.1 и 4.5, 4.3 и 4.7 не превышает 2,5 кДж/моль); исключение составляют имины 4.2 и 4.6, содержащие у иминного атома углерода элементы VI группы – при замене OH-группы на SH-группу значения ΔE_i^\ddagger уменьшаются на 11,7 кДж/моль.

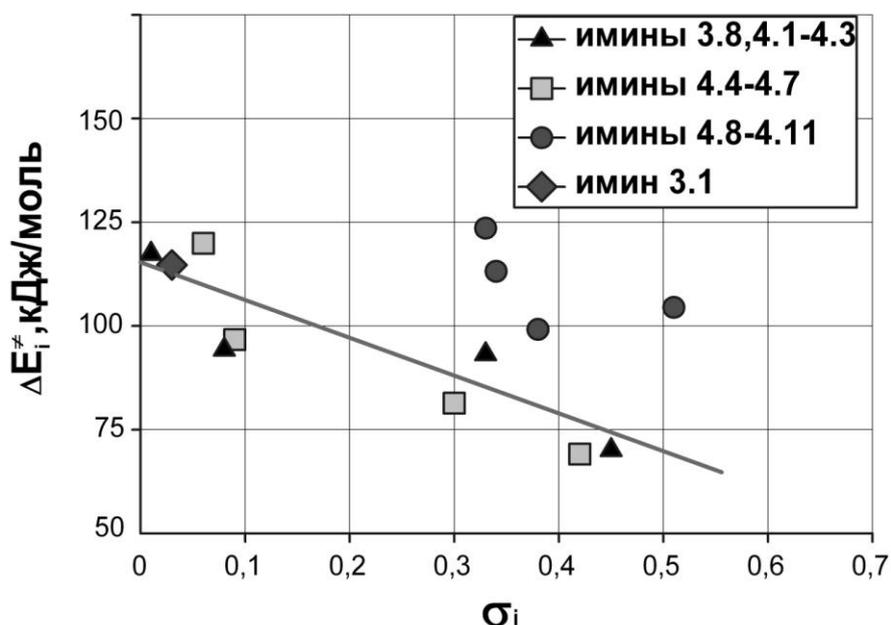


Рис. 4.2. Зависимость величин барьеров инверсии иминов 3.1,3.8,4.1–4.11 от σ_i -констант C-заместителей

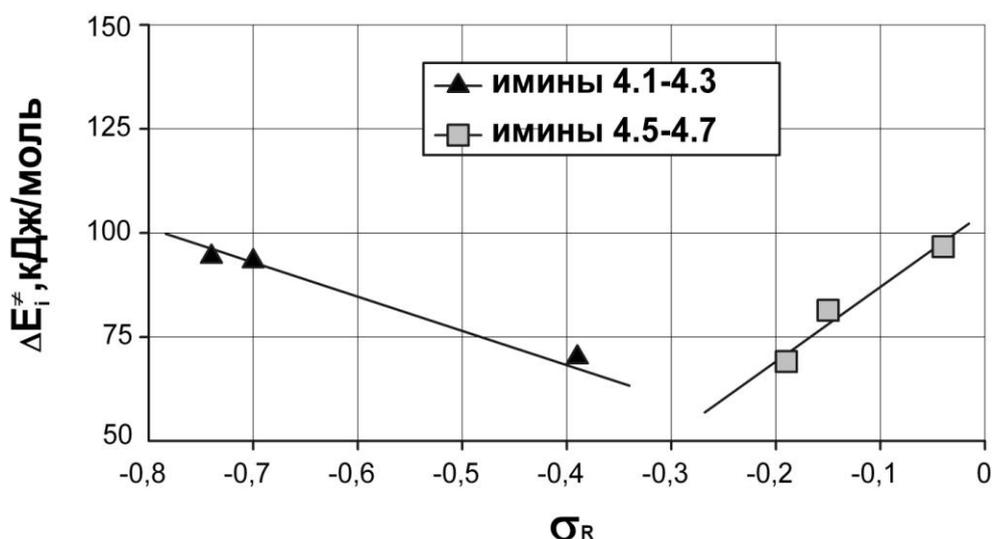


Рис. 4.3. Зависимости величин барьеров инверсии иминов 4.1–4.3 и 4.5–4.7 от σ_R -констант и C-заместителей

Барьеры инверсии иминов 4.8–4.10, обладающих π -электроноакцепторными С-заместителями, не коррелируют со значениями χ -, σ_i - и σ_R -констант, что, по-видимому, связано как со значительным структурным отличием рассматриваемых групп, так и нарушением сопряжения *транс*-CO₂H группы, занимающей практически ортогональное положение по отношению к плоскости молекулы (соответствующий двугранный угол составляет 74,3°), с иминогруппой. Действительно, барьеры инверсии Z-изомеров С-монозамещенных NH-иминов 4.12–4.14 (табл. 4.3), в которых реализуется компланарное расположение иминогруппы и тех же С-заместителей, что и в имидах 4.9–4.11, коррелируют с χ -, σ_i - и σ_R -константами С-заместителей (табл. 4.2, ур. 4.9–4.11). Однако эти данные не могут служить основанием для анализа зависимости барьеров инверсии иминов 4.8–4.10 от констант С-заместителей в силу близости значений последних и ΔE_i^\ddagger для иминов, содержащих у иминного атома углерода группы CHO и CO₂H.

Таблица 4.3

**Барьеры инверсии Z-изомеров иминов 4.12–4.14
общей формулы RHC=NH**

Имин	4.12	4.13	4.14
R	CN	CO ₂ H	CHO
ΔE_i^\ddagger , кДж/моль	110,8	119,3	119,8

Барьеры инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 не коррелируют с энергиями НЭП атомов азота, разностями энергий НЭП между переходными и основными состояниями, *p*-характером НЭП и зарядами на атомах азота. Не наблюдаются корреляции с этими параметрами и отдельно для иминов 3.8, 4.1–4.3 и 4.4–4.7.

В то же время значения ΔE_i^\ddagger рассматриваемых иминов коррелируют с заселенностью НЭП атома азота в ОС и ПС (табл. 4.4, ур. 4.12, 4.13); как и

ранее, корреляции улучшаются при отдельном рассмотрении иминов 3.8, 4.1–4.3 (ур. 4.14, 4.15) и 4.4–4.7 (ур. 4.16, 4.17), при этом, значения ΔE_i^{\neq} уменьшаются со снижением заселенности НЭП. Эти данные, по нашему мнению, указывают на доминирующее влияние донорно-акцепторных взаимодействий с участием НЭП атома азота на барьеры инверсии и подтверждают необходимость отдельного рассмотрения иминов, содержащих C-заместители с элементами 2-го или 3-го периодов.

Таблица 4.4

Параметры зависимостей барьеров инверсии¹ атома азота ($\Delta E_i^{\neq}=aX+b$) от заселенностей его НЭП и зарядов на атомах углерода

Состояние	ОС					ПС				
	Ур-ние, №	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	Ур-ние, №	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>s</i>
N ^{LP}	4.12 ²	0,259	-0,460	0,96	0,002	4.13 ²	0,112	-0,165	0,94	0,002
N ^{LP}	4.14 ³	0,284	-0,508	0,96	0,002	4.15 ³	0,124	-0,190	0,96	0,002
N ^{LP}	4.16 ⁴	0,248	-0,439	0,99	0,001	4.17 ⁴	0,110	-0,160	0,99	0,001
q ^C	4.18 ³	-0,022	0,050	-0,94	0,002	4.19 ³	-0,024	0,052	-0,95	0,02
q ^C	4.20 ⁴	-0,029	0,030	-0,99	0,001	4.21 ⁴	-0,030	0,033	-0,99	0,001

Примечания:

1. Величины ΔE_i^{\neq} взяты для корреляций в а.е.
2. Имины 3.1, 3.8, 4.1–4.11.
3. Имины 3.8, 4.1–4.3.
4. Имины 4.4–4.7.

Барьеры инверсии всех рассматриваемых иминов не коррелируют с зарядами на иминных атомах углерода в ОС и ПС, но при графическом изображении прослеживаются отдельные зависимости для C-заместителей, содержащих элементы 2-го или 3-го периода (табл. 4.4, ур. 4.18, 4.19 и 4.20,

4.21, рис. 4.4); значения ΔE_i^\ddagger уменьшаются с ростом положительных значений q^C .

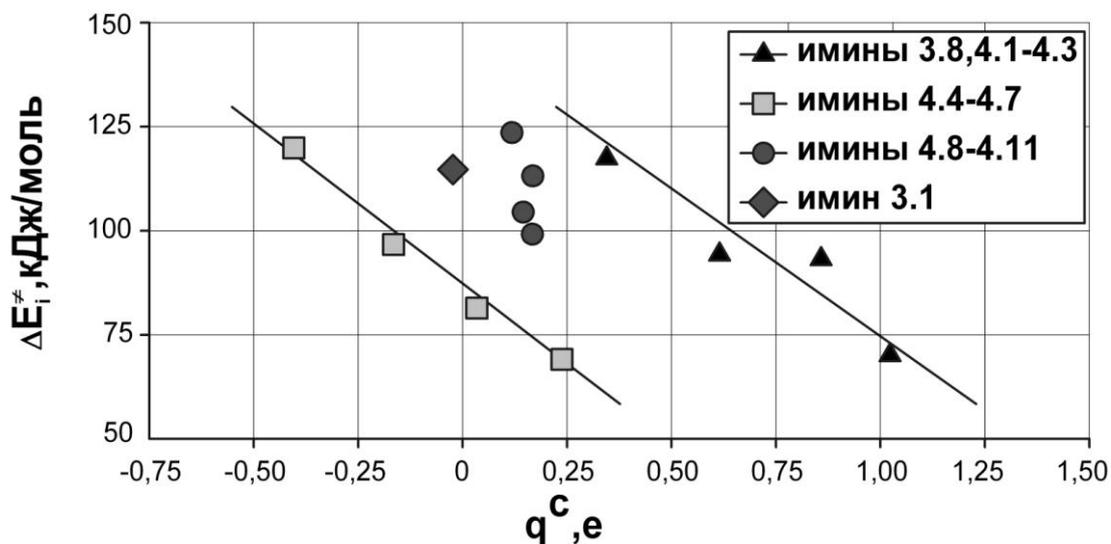
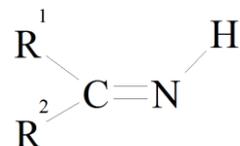


Рис. 4.4. Зависимости величин барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 от положительного заряда на иминном атоме углерода в ПС

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 рассмотрены взаимодействия НЭП атома азота и непосредственно связанных с атомом азота локализованных молекулярных орбиталей, оказывающих основное влияние на энергетику процесса (табл. 4.5–4.7). Анализ внутримолекулярных взаимодействий проведен в соответствии с подходом, описанным в разделе 3.1, при этом все анализируемые взаимодействия разбиты на 4 группы и дополнительно введен параметр ΔE^i – разность энергий каждого из рассматриваемых взаимодействий между переходным и основным состояниями, i – номер группы взаимодействий. Отрицательное значение ΔE^i указывает на стабилизацию ПС инверсии за счет данного взаимодействия, положительное – на его дестабилизацию. Величина, отражающая суммарное влияние взаимодействий каждой из групп на барьер инверсии конкретного имина (суммарное изменение энергий взаимодействий в группе), определена по

Таблица 4.5

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 3.1, 3.8, 4.1–4.3



R ₂ C=NH	H ₂ C=NH(3.1)			Me ₂ C=NH(3.8)			(H ₂ N) ₂ C=NH(4.1)			(HO) ₂ C=NH(4.2)			F ₂ C=NH(4.3)		
Состояние	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС1	ΔE ⁱ	ОС	ПС1	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль														
nN→σ* _{C-R1}	-45,2	-82,4	-37,2	-57,0	-88,5	-31,5	-75,4	-111,9	-36,5	-90,4	-140,6	-50,2	-107,3	-184,7	-77,4
nN→σ* _{C-R2}	-11,3	-82,4	-71,1	-6,8	-88,5	-81,7	-10,6	-111,9	-101,3	-15,2	-150,4	-135,2	-18,5	-184,8	-166,3
nN↔σ _{C-R1}	52,8	73,3	20,5	59,1	67,8	8,7	43,6	52,9	9,3	38,0	45,8	7,8	35,7	36,2	0,5
nN↔σ _{C-R2}	11,2	73,3	62,1	7,7	67,7	60,0	6,0	52,9	46,9	3,6	45,1	41,5	0,0	36,2	36,2
ΣE ¹	7,5	-18,2	-25,7 ¹	3,0	-41,5	-44,5 ¹	-36,4	-118,0	-81,6 ¹	-64,0	-200,1	-136,1 ¹	-90,1	-297,1	-207,0 ¹
σ _{N-H} →σ* _{C-R1}	-3,6	0,0	3,6	-2,2	-4,6	-2,4	-2,4	-5,9	-3,5	-3,8	-6,2	-2,4	-6,1	-6,6	-0,5
σ _{N-H} →σ* _{C-R2}	-28,0	0,0	28,0	-39,8	-4,6	35,2	-46,2	-5,9	40,3	-54,5	-6,8	47,7	-60,3	-6,6	53,7
σ _{C-R1} →σ* _{N-H}	0,0	-15,5	-15,5	0,0	-14,1	-14,1	0,0	-9,6	-9,6	0,0	-7,1	-7,1	0,0	-5,2	-5,2
σ _{C-R2} →σ* _{N-H}	-20,4	-15,5	4,9	-16,0	-14,1	1,9	-11,6	-9,6	2,0	-10,3	-7,0	3,3	-9,6	-5,2	4,4
σ _{N-H} ↔σ _{C-R1}	22,6	3,6	-19,0	20,2	8,1	-12,1	10,7	8,0	-2,7	7,4	6,7	-0,7	5,7	6,4	0,7

Продолж. табл. 4.5

$R_2C=NH$	$H_2C=NH(3.1)$			$Me_2C=NH(3.8)$			$(H_2N)_2C=NH(4.1)$			$(HO)_2C=NH(4.2)$			$F_2C=NH(4.3)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС1	ΔE^i	ОС	ПС1	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль														
$\sigma_{N-H} \leftrightarrow \sigma_{C-R_2}$	30,7	3,6	-27,1	35,1	8,1	-27,0	28,4	8,0	-20,4	25,3	5,8	-19,5	23,0	6,4	-16,6
ΣE^2	1,3	-23,8	-25,1 ¹	-2,7	-21,2	-18,5 ¹	-21,1	-15,0	6,1 ¹	-35,9	-14,6	21,3 ¹	-47,3	-10,8	36,5 ¹
ΣE^3	0,0	0,0	0,0 ¹	16,5	22,1	5,6 ¹	7,2	24,3	17,1 ¹	3,5	13,1	9,6 ¹	0,0	0,0	0,0 ¹
ΣE^4	-13,8	-15,7	-1,9 ¹	-24,7	-20,8	3,9 ¹	-25,0	-21,6	3,4 ¹	-24,9	-25,9	-1,0 ¹	-25,0	-24,8	0,2 ¹

Примечание: 1. $\Delta \Sigma E^i$ – суммарное влияние взаимодействий каждой группы на барьер инверсии конкретного имина получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{ПС} - \Sigma E^i_{ОС}$. В случае иминов 4.1 и 4.2 получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{ПС1} - \Sigma E^i_{ОС}$.

Таблица 4.6

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 4.4–4.7

$R_2C=NH$	$(H_3Si)_2C=NH(4.4)$			$(H_2P)_2C=NH(4.5)$			$(HS)_2C=NH(4.6)$			$Cl_2C=NH(4.7)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$nN \rightarrow \sigma^*_{C-R_1}$	-46,6	-62,5	-15,9	-63,9	-98,9	-35,0	-80,4	-133,3	-52,9	-100,9	-188,5	-87,6
$nN \rightarrow \sigma^*_{C-R_2}$	0,0	-60,8	-60,8	-5,1	-98,9	-93,8	-9,0	-147,0	-138,0	-12,7	-188,4	-175,7
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R_1}$	61,5	85,6	24,1	61,6	74,2	12,6	60,8	71,4	10,6	54,8	57,6	2,8

Продолж. табл. 4.6

$R_2C=NH$	$(H_3Si)_2C=NH(4.4)$			$(H_2P)_2C=NH(4.5)$			$(HS)_2C=NH(4.6)$			$Cl_2C=NH(4.7)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R2}$	16,9	84,1	67,2	11,3	74,2	62,9	5,9	63,5	57,6	3,1	57,6	54,5
ΣE^1	31,8	46,4	14,6 ¹	3,9	-49,4	-53,3 ¹	-22,7	-145,4	-122,7 ¹	-55,7	-261,7	-206,0 ¹
$\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R1}^*$	0,0	-4,9	-4,9	0,0	-5,1	-5,1	0,0	-5,6	-5,6	-4,6	-6,1	-1,5
$\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R2}^*$	-28,8	-5,1	23,7	-34,7	-5,1	29,6	-43,8	-6,0	37,8	-52,8	-6,1	46,7
$\sigma_{C-R1} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$	0,0	-19,1	-19,1	0,0	-14,9	-14,9	0,0	-11,6	-11,6	0,0	-8,2	-8,2
$\sigma_{C-R2} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$	-26,2	-20,0	6,2	-23,6	-14,9	8,7	-19,0	-10,8	8,2	-17,5	-8,2	9,3
$\sigma_{N-H} \leftrightarrow \sigma_{C-R1}$	26,5	4,9	-21,6	17,8	7,6	-10,2	13,5	7,5	-6,0	10,3	8,9	-1,4
$\sigma_{N-H} \leftrightarrow \sigma_{C-R2}$	39,7	5,7	-34,0	41,6	7,6	-34,0	37,2	7,2	-30,0	36,8	8,9	-27,9
ΣE^2	11,2	-38,5	-49,7 ¹	1,1	-24,8	-25,9 ¹	-12,1	-19,3	-7,2 ¹	-27,8	-10,8	17,0 ¹
ΣE^3	2,2	-5,7	-7,9 ¹	0,0	-5,0	-5,0 ¹	-2,1	3,5	5,6 ¹	0,0	0,0	0,0 ¹
ΣE^4	-19,6	-29,1	-9,5 ¹	-19,6	-23,2	-3,6 ¹	-27,6	-21,4	6,2 ¹	-33,5	-21,4	12,1 ¹

Примечание: 1. $\Delta \Sigma E^i$ – суммарное влияние взаимодействий каждой группы на барьер инверсии конкретного имина получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E_{ПС}^i - \Sigma E_{ОС}^i$.

Таблица 4.7

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 4.8–4.11

$R_2C=NH$	$(F_3C)_2C=NH(4.8)$			$(NC)_2C=NH(4.9)$			$(HO_2C)_2C=NH(4.10)$			$(OHC)_2C=NH(4.11)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$nN \rightarrow \sigma_{C-R1}^*$	-56,0	-117,3	-61,3	-55,6	-96,8	-41,2	-48,6	-103,3	-54,7	-51,0	-94,9	-43,9
$nN \rightarrow \sigma_{C-R2}^*$	-15,4	-117,3	-101,9	-9,4	-96,8	-87,4	-10,4	-105,9	-95,5	-9,0	-94,0	-85,0
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R1}$	57,7	65,7	8,0	47,0	68,8	21,8	54,8	65,2	10,4	55,1	62,6	7,5
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R2}$	8,0	65,7	57,7	9,8	68,8	59,0	6,0	65,5	59,5	6,1	73,4	67,3
ΣE^1	-5,7	-103,2	-97,5 ¹	-8,2	-56,0	-47,8 ¹	1,8	-78,5	-80,3 ¹	1,2	-52,9	-54,1 ¹
$\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R1}^*$	-7,2	-2,1	5,1	-3,7	-3,4	0,3	-7,0	-2,6	4,4	-5,0	-3,7	1,3
$\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R2}^*$	-35,8	-2,1	33,7	-37,8	-3,4	34,4	-37,5	-2,7	34,8	-36,3	-2,2	34,1
$\sigma_{C-R1} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$	0,0	-13,5	-13,5	0,0	-12,9	-12,9	0,0	-13,6	-13,6	0,0	-14,8	-14,8
$\sigma_{C-R2} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$	-16,0	-13,5	2,5	-12,9	-12,9	0,0	-14,7	-13,9	0,8	-14,5	-13,0	1,5
$\sigma_{N-H} \leftrightarrow \sigma_{C-R1}$	15,3	8,0	-7,3	19,0	4,9	-14,1	20,1	6,7	-13,4	19,3	8,3	-11,0
$\sigma_{N-H} \leftrightarrow \sigma_{C-R2}$	38,4	8,0	-30,4	33,3	4,9	-28,4	37,1	7,4	-29,7	37,9	5,3	-32,6

Продолж. табл. 4.7

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 4.8–4.11

$R_2C=NH$	$(F_3C)_2C=NH(4.8)$			$(NC)_2C=NH(4.9)$			$(HO_2C)_2C=NH(4.10)$			$(ONC)_2C=NH(4.11)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
ΣE^2	-5,3	-15,2	-9,9 ¹	-2,1	-22,8	-20,7 ¹	-2,0	-18,7	-16,7 ¹	1,4	-20,1	-21,5 ¹
ΣE^3	0,0	1,4	1,4 ¹	-2,9	5,9	8,8 ¹	0,4	3,1	2,7 ¹	3,4	9,4	6,0 ¹
ΣE^4	-22,7	-23,6	-0,9 ¹	-22,8	-23,1	-0,3 ¹	-22,8	-23,1	-0,3 ¹	-25,1	-19,2	5,9 ¹

Примечание: 1. $\Delta \Sigma E^i$ – суммарное влияние взаимодействий каждой группы на барьер инверсии конкретного имида

получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{ПС} - \Sigma E^i_{ОС}$.

формуле $\Delta\Sigma E^i = \Sigma E^i_{\text{ПС}} - \Sigma E^i_{\text{ОС}}$.

Предварительный анализ энергий двух- и четырехэлектронных взаимодействий, связанных с атомом азота, показывает, что наибольшее влияние на барьеры инверсии должны оказывать взаимодействия НЭП атома азота с МО связей C–R (гр. 1, $\Delta\Sigma E^1$), умеренное – взаимодействия орбиталей связей N–H и C–R (гр. 2, $\Delta\Sigma E^2$) и слабое – взаимодействия НЭП атома азота с МО связей заместителей R (гр. 3, $\Delta\Sigma E^3 = E(nN \rightarrow \sigma^*_{\text{ЭНн}}) + E(nN \leftrightarrow \sigma_{\text{ЭНн}})$), а также с основными орбиталями и орбиталями Ридберга (гр. 4, $\Delta\Sigma E^4 = E(nN \rightarrow RY^*_{\text{C(H)}}) + E(nN \leftrightarrow CR_C)$). Вследствие небольших значений $\Delta\Sigma E^{3,4}$ в дальнейшем мы детально не рассматриваем влияние соответствующих взаимодействий на барьеры инверсии.

Двух- и четырехэлектронные взаимодействия в группах 1, 2 в ОС региоселективны – энергия взаимодействий увеличивается при *транс*-расположении взаимодействующих орбиталей. При этом энергии двухэлектронных взаимодействий в гр. 1 ($nN \rightarrow \sigma^*_{\text{C-R}}$) возрастают в ПС, способствуя стабилизации ПС и понижению барьеров инверсии, тогда как в гр. 2 ($\sigma_{\text{N-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-R}}$ и $\sigma_{\text{C-R}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-H}}$) – увеличиваются в ОС, благоприятствуя его стабилизации и повышению барьеров инверсии. Четырехэлектронные взаимодействия в гр. 1 ($nN \leftrightarrow \sigma_{\text{C-R}}$) больше в ПС и приводят к повышению барьеров инверсии, а в гр. 2 ($\sigma_{\text{N-H}} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-R}}$) – в ОС и способствуют их уменьшению.

Анализ значений $\Delta\Sigma E^1$ для иминов 3.8, 4.1–4.7 показывает, что при движении по периоду слева направо барьеры инверсии должны снижаться, поскольку значения $\Delta\Sigma E^1$ для иминов 3.8, 4.1–4.3 в этом ряду уменьшаются на 162,5 кДж/моль, для иминов 4.4–4.7 – на 220,6 кДж/моль. При движении по группе сверху вниз барьеры инверсии должны возрастать, так как значения $\Delta\Sigma E^1$ увеличиваются; при этом величина $\Delta\Delta\Sigma E^1$ постепенно возрастает при переходе от элементов IV группы ($\Delta\Sigma E^{1(\text{C})} - \Delta\Sigma E^{1(\text{Si})} - 59,1$ кДж/моль) к элементам VII группы ($\Delta\Sigma E^{1(\text{F})} - \Delta\Sigma E^{1(\text{Cl})} - 1,0$ кДж/моль).

Изменение значений $\Delta\Sigma E^2$ обнаруживает противоположную картину – при движении вдоль по периоду барьеры инверсии должны возрасти ($\Delta\Sigma E^2$ увеличивается в ряду иминов 3.8, 4.1–4.3 на 55,0 кДж/моль, а иминов 4.4–4.7 – на 66,7 кДж/моль), тогда как при движении вниз по группе – уменьшаться, поскольку значения $\Delta\Sigma E^2$ снижаются; при этом величина $\Delta\Delta\Sigma E^2$ постепенно увеличивается при переходе от элементов IV группы ($\Delta\Sigma E^{2(C)} - \Delta\Sigma E^{2(Si)}$ 31,2 кДж/моль) к элементам VII группы ($\Delta\Sigma E^{2(F)} - \Delta\Sigma E^{2(Cl)}$ 58,0 кДж/моль). В силу больших абсолютных значений $\Delta\Sigma E^1$ чем $\Delta\Sigma E^2$, суммарное влияние этих взаимодействий ($\Delta\Sigma E^{1,2}$) должно приводить к плавному снижению барьеров инверсии, как при движении по периоду слева направо (значения $\Delta\Sigma E^{1,2}$ уменьшается в ряду иминов 3.8, 4.1–4.3 на 107,5 кДж/моль, а иминов 4.4–4.7 – на 153,9 кДж/моль), так и при смещении по группе сверху вниз ($\Delta\Sigma E^{1,2(N)} - \Delta\Sigma E^{1,2(P)}$ 3,7 кДж/моль, $\Delta\Sigma E^{1,2(F)} - \Delta\Sigma E^{1,2(Cl)}$ 18,5 кДж/моль) за исключением пары C–Si.

Эти выводы подтверждаются наблюдающимися корреляциями (табл. 4.8). Барьеры инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7, содержащих у иминного атома углерода элементы 1-го–3-го периодов, удовлетворительно коррелируют с суммарным изменением энергий взаимодействий гр. 1 (табл. 4.8, ур. 4.22, рис. 4.5). Коэффициент корреляции повышается при учете взаимодействий гр. 2 ($\Delta\Sigma E^{1,2}$ ур. 4.23, рис. 4.6) и последовательно уменьшается при включении в корреляции взаимодействий гр. 3 ($\Delta\Sigma E^{1-3}$ ур. 4.24) и гр. 4 ($\Delta\Sigma E^{1-4}$, ур. 4.25). Подобные корреляции наблюдаются и для разности энергий двухэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1 ($\Sigma\Delta E^1 = \Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{ПС} - \Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{ОС}$, ур. 4.26), а также сумм разностей двухэлектронных взаимодействий для гр. 1 и гр. 2 ($\Sigma\Delta E^2 = (\Sigma E(\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{ПС} + \Sigma E(\sigma_{C-R} \rightarrow \sigma_{N-H}^*)_{ПС}) - (\Sigma E(\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{ОС} + \Sigma E(\sigma_{C-R} \rightarrow \sigma_{N-H}^*)_{ОС})$) ($\Sigma\Delta E^{1,2} = \Sigma\Delta E^1 + \Sigma\Delta E^2$, ур. 4.27). Для рассматриваемых иминов разность энергий четырехэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1 изменяется симбатно значениям ΔE_i^{\neq} ($r = 0,76$); зависимость ухудшается при

Таблица 4.8

Параметры зависимостей барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7 от энергий внутримолекулярных взаимодействий ($\Delta E_i^{\ddagger} = aX + b$)

Ур. №	X	a	b	r	s	Ур. №	X	a	b	r	s
4.22	$\Delta \Sigma E^1$	0,24	117,7	0,95	6,3	4.27	$\Sigma \Delta E^{1,2,2}$	0,37	143,8	0,96	5,6
4.23	$\Delta \Sigma E^{1,2}$	0,34	129,9	0,96	5,7	4.28	$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{OC}^3$	-0,66	150,2	-0,92	7,5
4.24	$\Delta \Sigma E^{1-3}$	0,34	128,3	0,93	6,9	4.29	$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{PC}^3$	-0,21	145,4	-0,95	5,8
4.25	$\Delta \Sigma E^{1-4}$	0,36	129,9	0,92	7,4	4.30	ΣE^1_{OC}	0,41	105,3	0,84	10,5
4.26	$\Sigma \Delta E^{1-1}$	0,29	141,7	0,95	5,8	4.31	ΣE^1_{PC}	0,15	113,8	0,93	7,4

Примечания:

1. Разность энергий двухэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1.
2. Разность энергий двухэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1 и гр. 2.
3. Энергии взаимодействий взяты для корреляций со знаком «+».

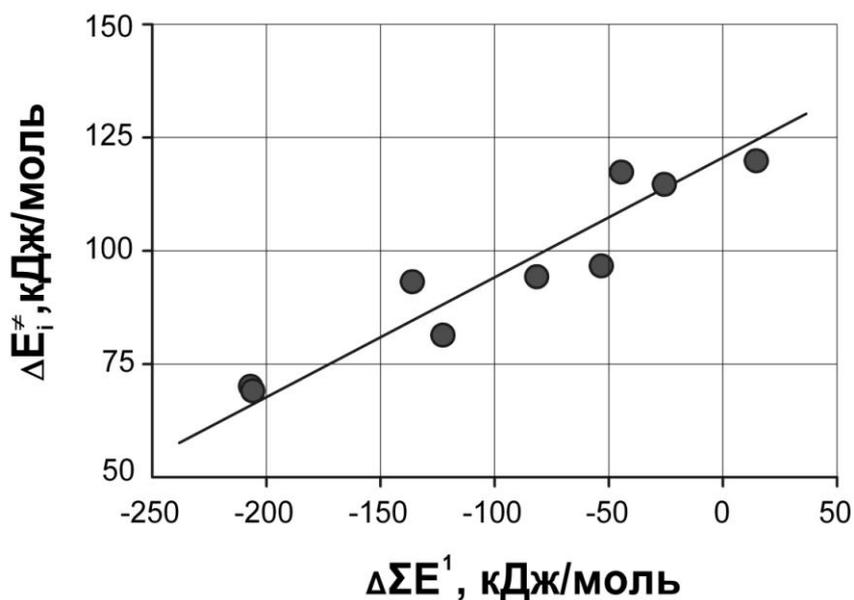


Рис. 4.5. Зависимости величин барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7 от суммарного изменения энергий взаимодействий группы 1

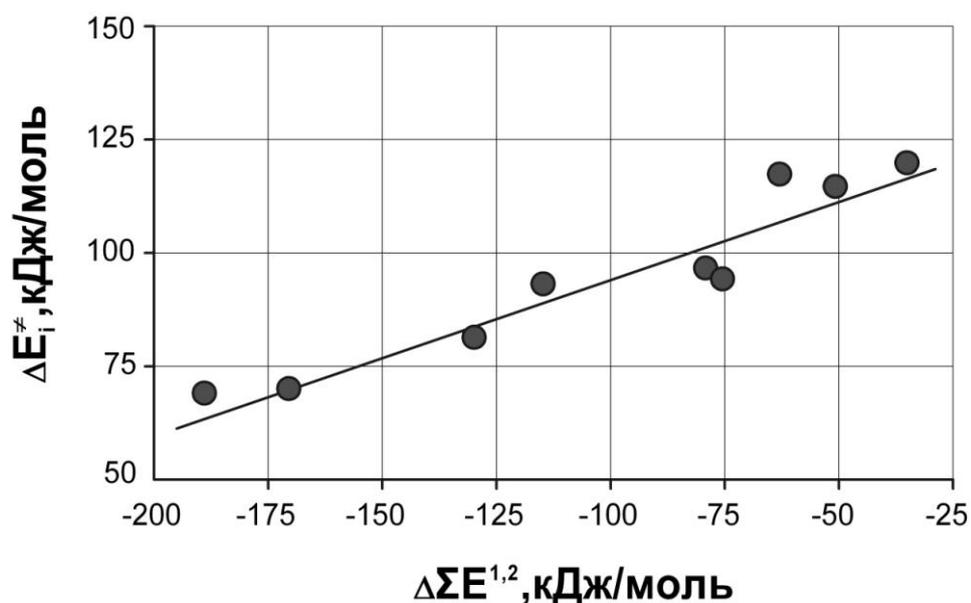


Рис. 4.6. Зависимости величин барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7 от суммарного изменения энергий взаимодействий групп 1 и 2

суммарном учете разностей энергий взаимодействий гр.1 и гр. 2 (r 0,71).

Поскольку взаимодействия гр. 1 вносят основной вклад в общее изменение суммарной энергии всех взаимодействий, мы проанализировали влияние на барьеры инверсии в ОС и ПС отдельно двух- (ур. 4.28 и 4.29, рис. 4.7) и четырехэлектронных взаимодействий (для них корреляция отсутствует

– r 0,53 и 0,67 в ОС и ПС, соответственно). Однако суммы двух- и четырехэлектронных взаимодействий гр. 1 в ОС ($\Sigma E^1_{OC} = \Sigma E(nN \rightarrow \sigma^*_{C-R})_{OC} + \Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})_{OC}$) и ПС ($\Sigma E^1_{ПС} = \Sigma E(nN \rightarrow \sigma^*_{C-R})_{ПС} + \Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})_{ПС}$) также коррелируют со значениями ΔE_i^\ddagger (ур. 4.30 и 4.31, рис. 4.8). В целом, лучшие коэффициенты корреляции наблюдаются для ПС.

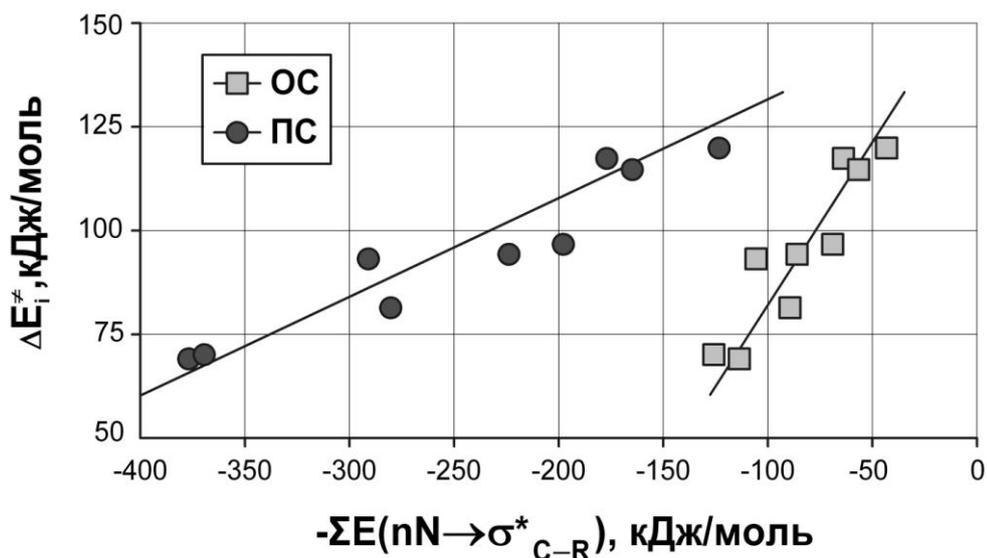


Рис. 4.7. Зависимости величин барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7 от энергий двухэлектронных взаимодействий группы 1

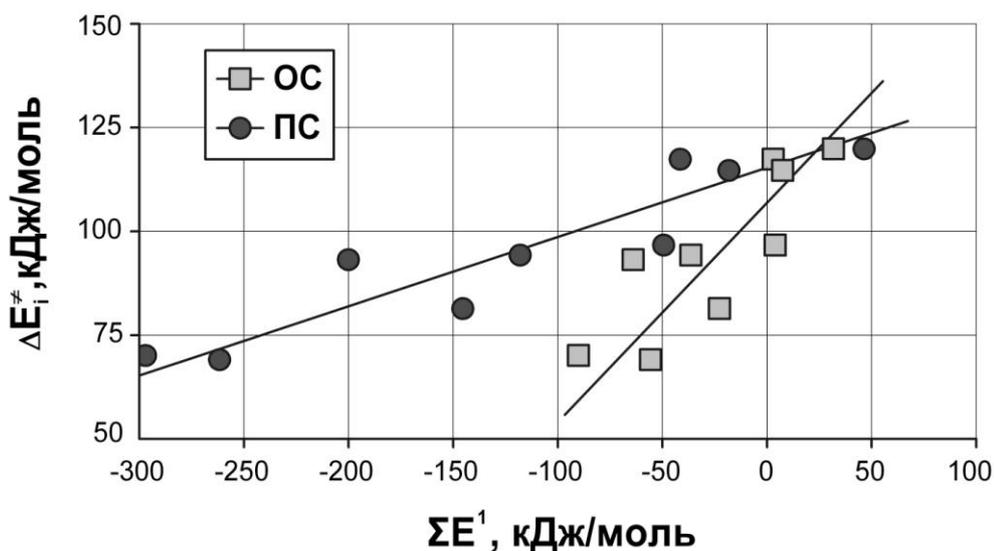


Рис. 4.8. Зависимости величин барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7 от суммарных энергий взаимодействий группы 1

Отсутствие корреляций четырехэлектронных взаимодействий с барьерами инверсии атома азота поднимает вопрос о целесообразности учета их влияния. Однако анализ взаимосвязи барьеров инверсии и энергий взаимодействий гр. 1 для иминов, в которых у иминного атома углерода находятся элементы 2-го или 3-го периода, показывает, что энергии двух- ($\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)$) и четырехэлектронных взаимодействий ($\Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})$), их суммы (ΣE^1) и суммарные изменения энергий взаимодействий гр. 1–4 ($\Delta \Sigma E^1$, $\Delta \Sigma E^{1,2}$, $\Delta \Sigma E^{1-3}$, $\Delta \Sigma E^{1-4}$) хорошо коррелируют с барьерами инверсии (табл. 4.9, ур. 4.32–4.55). Эти данные указывают на необходимость учета совместного влияния двух- и четырехэлектронных взаимодействий в ОС и ПС.

Включение в корреляции (табл. 4.8, ур. 4.22–4.31) данных для иминов 4.8–4.11, содержащих C-заместители с атомами углерода различной степени окисления, приводит к снижению коэффициентов корреляции (табл. 4.10, ур. 4.56–4.65). В то же время, значения ΔE_i^{\neq} иминов 4.8, 4.10, 4.11 обнаруживают хорошую корреляцию с параметрами уравнений 4.56–4.63 (r 0,87–1,00); включение в эти корреляции данных для иминов 4.9 значительно их ухудшает (r 0,48–0,81).

Анализ корреляционных уравнений, полученных для иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 обнаруживает, что значения коэффициентов a и b , найденных для уравнения 4.56, значительно отличаются от аналогичных коэффициентов в уравнениях 4.57–4.59, тогда как в последних они практически равны. По нашему мнению, это указывает, что при анализе зависимости барьеров инверсии от энергий внутримолекулярных взаимодействий необходимо рассматривать совместное влияние взаимодействий групп 1 и 2, тогда как влиянием взаимодействий групп 3 и 4 можно пренебречь. Аналогичный вывод можно сделать и при рассмотрении коэффициентов a в уравнениях 4.60 и 4.61, учитывающих, в отличие рассмотренных выше, влияние только двухэлектронных взаимодействий гр.1 и 2; близость значений a в уравнениях 4.57–4.59 и 4.60, 4.61, вероятно, указывает на доминирующее влияние на изменение барьеров инверсии энергий двухэлектронных взаимодействий.

Таблица 4.9

Параметры зависимостей барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7 от энергий внутримолекулярных взаимодействий ($\Delta E_i^{\ddagger} = aX + b$)

X	Ур. №	a	b	r	s	Ур. №	a	b	r	s
	Имины 3.8, 4.1–4.3					Имины 4.4–4.7				
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{OC}^1$	4.32	-0,70	160,3	-0,96	5,4	4.44	-0,76	151,9	-0,99	3,5
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)_{PC}^1$	4.33	-0,22	151,6	-0,95	6,2	4.45	-0,20	139,8	-0,98	4,4
$\Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})_{OC}$	4.34	1,35	28,2	0,95	6,3	4.46	2,41	-74,4	0,97	5,5
$\Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})_{PC}$	4.35	0,70	22,5	0,97	4,6	4.47	0,95	-42,6	0,99	2,9
ΣE^1_{OC}	4.36	0,47	115,6	0,96	5,3	4.48	0,58	97,9	0,98	4,0
ΣE^1_{PC}	4.37	0,17	121,4	0,96	5,5	4.49	0,16	108,5	0,98	4,1
$\Delta \Sigma E^1$	4.38	0,26	124,1	0,95	6,2	4.50	0,23	112,7	0,98	4,1
$\Delta \Sigma E^{1,2}$	4.39	0,37	132,5	0,92	7,8	4.51	0,32	126,7	0,98	4,6
$\Delta \Sigma E^{1-3}$	4.40	0,32	124,8	0,87	9,4	4.52	0,34	129,3	0,97	5,5
$\Delta \Sigma E^{1-4}$	4.41	0,31	123,2	0,87	9,4	4.53	0,40	135,6	0,96	6,0
$\Sigma \Delta E^{1-2}$	4.42	0,31	147,0	0,93	6,9	4.54	0,27	135,5	0,98	4,8
$\Sigma \Delta E^{1,2-3}$	4.43	0,41	148,7	0,93	7,2	4.55	0,34	139,0	0,98	4,7

Примечания:

1. Энергии взаимодействий взяты для корреляций со знаком «+»;
2. Разность энергий двухэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1;
3. Разность энергий двухэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1 и гр. 2

Таблица 4.10

Параметры зависимостей барьеров инверсии иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 от энергий внутримолекулярных взаимодействий ($\Delta E_i^\ddagger = aX + b$)

Ур. №	X	a	b	r	s	Ур. №	X	a	b	r	s
4.56	$\Delta\Sigma E^1$	0,25	141,4	0,90	8,1	4.61	$\Sigma\Delta E^{1,2}$ 2	0,39	149,3	0,90	7,9
4.57	$\Delta\Sigma E^{1,2}$	0,36	134,2	0,89	8,4	4.62	ΣE^1_{OC}	0,44	107,7	0,83	10,0
4.58	$\Delta\Sigma E^{1-3}$	0,35	132,1	0,87	8,9	4.63	ΣE^1_{PC}	0,17	117,2	0,89	8,2
4.59	$\Delta\Sigma E^{1-4}$	0,37	133,5	0,87	9,0	4.64	$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma^*_{C-R})_{OC}$ 3	-0,68	152,8	-0,92	7,3
4.60	$\Sigma\Delta E^{1-1}$	0,31	147,1	0,90	8,0	4.65	$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma^*_{C-R})_{PC}$ 3	-0,22	150,7	-0,92	7,1

Примечания:

1. Разность энергий двухэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1.
2. Разность энергий двухэлектронных взаимодействий между ПС и ОС в гр. 1 и гр. 2.
3. Энергии взаимодействий взяты для корреляций со знаком «+».

С другой стороны, коэффициенты a в уравнениях 4.57–4.59 больше, чем в уравнении 4.56, что свидетельствует о большем влиянии параметров $\Delta\Sigma E^{1,2}$, $\Delta\Sigma E^{1-3}$, $\Delta\Sigma E^{1-4}$ по сравнению с $\Delta\Sigma E^1$ на барьеры инверсии атома азота в иминах. Сравнение коэффициентов a в уравнениях, рассматривающих влияние значений ΣE^1 и $\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)$ в ОС и ПС иминов на барьеры инверсии (ур. 4.62 и 4.63, 4.64 и 4.65), обнаруживает, что они в $\sim 2,6$ – $3,0$ раза больше в ОС, чем в ПС. Это указывает на то, что основное влияние на изменение барьеров инверсии оказывает изменение энергий взаимодействий, стабилизирующих ПС (значения ΔE_i^{\neq} уменьшаются, прежде всего, из-за увеличения стабилизации ПС).

Анализ корреляционных уравнений, полученных для иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.7, обнаруживает аналогичные зависимости (табл. 4.8, ур. 4.22–4.31) и близкие значения коэффициентов a в соответствующих уравнениях (например, ур. 4.22 и 4.56, 4.23 и 4.57). В то же время, коэффициенты a , полученные в подобных корреляциях для иминов 4.7, 4.9 и 4.11, значительно отличаются от найденных в уравнениях 4.56–4.65 и 4.22–4.31. Например, коэффициенты a , полученные при корреляции величин ΔE_i^{\neq} со значениями $\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)$ в ОС и ПС составляют, соответственно, $-1,55$ и $-0,66$, а не $-0,68$ и $-0,22$ (ур. 4.64 и 4.65) или $-0,66$ и $-0,21$ (ур. 4.28 и 4.29). Следовательно, включение в корреляции (табл. 4.8, ур. 4.22–4.31) данных для иминов 4.8–4.11 приводит к снижению коэффициентов r (табл. 4.10, ур. 4.56–4.65) из-за различного характера зависимости барьеров инверсии от энергий внутримолекулярных взаимодействий в иминах 3.1, 3.8, 4.1–4.7 и иминах 4.7, 4.9 и 4.11.

Анализ корреляционных уравнений, полученных для иминов 3.8, 4.1–4.3 или 4.4–4.7, в которых у иминного атома углерода находятся элементы 2-го или 3-го периода, в целом обнаруживает зависимости (табл. 4.9, ур. 4.38–4.43 и 4.50–4.55), аналогичные наблюдавшимся ранее (табл. 4.10, ур. 4.56–4.61). Так, значения коэффициентов a в уравнениях 4.38, 4.50, учитывающих влияние двухэлектронных и четырехэлектронных

взаимодействий гр. 1, значительно меньше, чем в уравнениях 4.39, 4.51, что подтверждает вывод о необходимости совместного рассмотрения влияния взаимодействий групп 1 и 2. Аналогичный вывод можно сделать и при рассмотрении коэффициентов a в уравнениях 4.42, 4.54 и 4.43, 4.55, учитывающих влияние только двухэлектронных взаимодействий на барьеры инверсии. С другой стороны, для уравнений 4.38 и 4.50, 4.39 и 4.51 и, в меньшей степени, для уравнений 4.42 и 4.54, 4.43 и 4.55 наблюдаются близкие значения коэффициентов a , что указывает на одинаковый характер зависимости барьеров инверсии атома азота от С-заместителей, содержащих элементы 2-го или 3-го периодов. В то же время, вклад взаимодействий групп 3 и 4 оказывает противоположное влияние на коэффициенты a для иминов 3.8, 4.1–4.3 и 4.4–4.7 – для С-заместителей, содержащих элементы 2-го периода коэффициенты a при последовательных корреляциях значений ΔE_i^{\neq} с $\Delta \Sigma E^{1,2}$ (ур. 4.39), $\Delta \Sigma E^{1-3}$ (ур. 4.40), $\Delta \Sigma E^{1-4}$ (ур. 4.41) уменьшаются, тогда как для элементов 3-го периода (ур. 4.51–4.53) – увеличиваются.

Сравнение коэффициентов a в уравнениях 4.32 и 4.44, 4.33 и 4.45 позволяет сделать вывод о практически одинаковом влиянии двухэлектронных взаимодействий на барьеры инверсии для иминов, содержащих у иминного атома углерода элементы 2-го и 3-го периода. Четырехэлектронные взаимодействия оказывают более сильное влияние на барьеры инверсии для иминов, содержащих элементы 3-го периода (из сравнения коэффициентов a в ур. 4.34 и 4.46, 4.35 и 4.47).

Коэффициенты b в уравнениях 4.38–4.43 и 4.50–4.55 (табл. 4.9), отражающие величины барьеров инверсии при отсутствии соответствующих внутримолекулярных взаимодействий, значительно отличаются. При этом значения барьеров инверсии для иминов, содержащих элементы 2-го периода при учете взаимодействий $\Delta \Sigma E^1$ и $\Sigma \Delta E^1$ теоретически должны быть на $\sim 11,5$ кДж/моль больше, чем для иминов, содержащих элементы 3-го периода. При учете же взаимодействий $\Delta \Sigma E^{1,2}$ и $\Sigma \Delta E^{1,2}$ соответствующая разница уменьшается до 5,8–9,7 кДж/моль, тогда как, при учете взаимодействий

$\Delta\Sigma E^{1-3}$ и $\Delta\Sigma E^{1-4}$ наблюдается обратная зависимость – барьеры инверсии теоретически должны быть больше для иминов, содержащих элементы 3-го периода на 4,5 и 12,4 кДж/моль, соответственно. В действительности же значения ΔE_i^{\ddagger} для иминов 3.8 и 4.1 меньше, чем для иминов 4.4, и 4.5, содержащих, соответственно, атомы С и N, Si и Р у иминного атома углерода, тогда как для иминов 4.2 и 4.3 они больше, чем для иминов 4.6 и 4.7, содержащих, соответственно, атомы О и F, S и Cl. Вероятно, это отличие является результатом разной направленности вкладов значений $\Delta\Sigma E^1$ при движении вдоль по периоду, приводящих к относительной дестабилизации ПС, и вкладов значений $\Delta\Sigma E^2$ и $\Delta\Sigma E^3$, приводящих к относительной стабилизации ПС (стр. 107–108). Другими словами, наблюдающиеся отличие обусловлено различным влиянием электроотрицательностей и эффективных объемов атомов 2-го и 3-го периодов в С-заместителях: в случае элементов 2-го периода их большая электроотрицательность (табл. 4.1) по отношению к элементам той же группы 3-го периода (в первом приближении взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ (табл. 4.5 и табл. 4.6) должна приводить к уменьшению барьеров инверсии, а их меньший объем (в первом приближении взаимодействия $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$) – к увеличению; для элементов 3-го периода по сравнению с соответствующими элементами 2-го периода снижение электроотрицательности должно приводить к увеличению, а их больший объем – к снижению барьеров инверсии.

Барьеры инверсии в имидах 3.1, 3.8, 4.1–4.11 взаимосвязаны с длиной связи C=N (r 0,76 (ОС) и 0,89 (ПС)). При исключении данных для гуанидина 4.1, для которого вероятен комбинированный механизм инверсия-вращение, величины ΔE_i^{\ddagger} коррелируют со значениями $I_{C=N}$ в ОС и ПС (табл. 4.11, ур. 4.66, 4.67). Как и следовало ожидать, прослеживаются отдельные зависимости для иминов 3.8, 4.1–4.3 (ур. 4.68, 4.69) и 4.4–4.7 (ур. 4.70, 4.71), при исключении данных для гуанидина 4.1 соответствующие корреляции улучшаются (ур. 4.72, 4.73).

Доминирующее влияние на изменение длины связи C=N иминов 3.1,

Таблица 4.11

Параметры зависимостей $Y = aX + b$

Состояние		ОС					ПС				
Y	X	Ур. №	a	b	r	s	Ур. №	a	b	r	s
$\Delta E_i^{\neq 1}$	$I_{C=N}$	4.66 ²	0,477	-0,567	0,84	0,004	4.67 ²	0,402	-0,456	0,94	0,002
$\Delta E_i^{\neq 1}$	$I_{C=N}$	4.68 ³	0,332	-0,385	0,81	0,004	4.69 ³	0,300	-0,333	0,89	0,003
$\Delta E_i^{\neq 1}$	$I_{C=N}$	4.70 ⁴	0,489	-0,586	0,96	0,002	4.71 ⁴	0,368	-0,416	0,99	0,001
$\Delta E_i^{\neq 1}$	$I_{C=N}$	4.72 ⁵	0,507	-0,605	0,99	0,001	4.73 ⁵	0,383	-0,433	1,00	0,000
$I_{C=N}$	$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.74 ⁶	-1,090	1,302	-0,79	0,008	4.75 ⁶	-0,547	1,279	-0,96	0,004
$I_{C=N}$	$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.76 ⁷	-1,148	1,302	-0,88	0,006	4.77 ⁷	-0,543	1,278	-0,98	0,003

Примечания:

1. Энергии для корреляций взяты в а.е.
2. Имины 3.1, 3.8, 4.2–4.11.
3. Имины 3.8, 4.1–4.3.
4. Имины 4.4–4.7.
5. Имины 3.8, 4.2, 4.3.
6. Имины 3.1, 3.8, 4.1–4.11.
7. Имины 3.1, 3.8, 4.2–4.11.

Таблица 4.12

Параметры зависимостей $Y = aX + b$

Состояние		ОС					ПС				
Y	X	Ур. №	a	b	r	s	Ур. №	a	b	r	s
q^N	σ_R	4.78 ¹	0,322	-0,597	0,94	0,037	4.79 ¹	0,262	-0,698	0,88	0,043
q^N	σ_P	4.80 ¹	0,256	-0,671	0,91	0,043	4.81 ¹	0,237	-0,762	0,97	0,021
q^C	χ	4.82 ²	0,509	-1,009	1,00	0,027	4.83 ²	0,477	-0,865	1,00	0,021
q^C	σ_i	4.84 ²	1,478	0,353	0,97	0,079	4.85 ²	1,385	0,409	0,97	0,071
q^C	χ	4.86 ³	0,560	-1,549	0,99	0,038	4.87 ³	0,533	-1,375	0,99	0,040
q^C	σ_i	4.88 ³	1,609	-0,532	0,96	0,079	4.89 ³	1,526	-0,406	0,96	0,080
q^C	χ	4.90 ⁴	-0,299	0,975	-0,75	0,063	4.91 ⁴	-0,391	1,302	-0,90	0,045
q^C	σ_i	4.92 ⁴	-0,462	0,257	-0,89	0,043	4.93 ⁴	-0,435	0,325	-0,89	0,040
q^C	σ_R	4.94 ⁵	0,959	1,390	0,85	0,112	4.95 ⁵	0,925	1,396	0,86	0,104
q^C	σ_R	4.96 ⁶	-2,677	-0,407	-0,97	0,053	4.97 ⁶	-2,500	-0,281	-0,96	0,054
q^C	σ_P	4.98 ⁵	0,577	0,992	0,97	0,052	4.99 ⁵	0,553	1,011	0,98	0,045
q^C	σ_P	4.100 ⁶	2,376	-0,408	1,00	0,011	4.101 ⁶	2,229	-0,284	1,00	0,014

Примечания:

1. Имины 3.1, 3.8, 4.1–4.11;
2. Имины 3.8, 4.1–4.3;
3. Имины 4.4–4.7;
4. Имины 3.8, 4.8–4.11;
5. Имины 4.1–4.3;
6. Имины 4.5–4.7.

3.8, 4.1–4.11 оказывают двухэлектронные взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$, с энергиями которых наблюдается зависимость в ОС и соответствующая корреляция в ПС; длина связи C=N уменьшается с увеличением энергий этих взаимодействий (табл. 4.11, ур. 4.74, 4.75). При исключении данных для гуанидина 4.1 соответствующие корреляции улучшаются (ур. 4.76, 4.77).

Отрицательный заряд на атоме азота возрастает при переходе от формальдимины 3.1 к имидам с π -электронодонорными C-заместителями и снижается при наличии σ, π -электроноакцепторных C-заместителей (табл. 4.1). Значения q^N в имидах 3.1, 3.8, 4.1–4.11 не коррелируют с σ_i -константами, учитывающими индукционное влияние C-заместителей (r 0,31 (ОС) и 0,53 (ПС)), а коррелируют с σ_R - и σ_P -константами, отражающими, соответственно, эффекты сопряжения и общие электронные эффекты C-за-

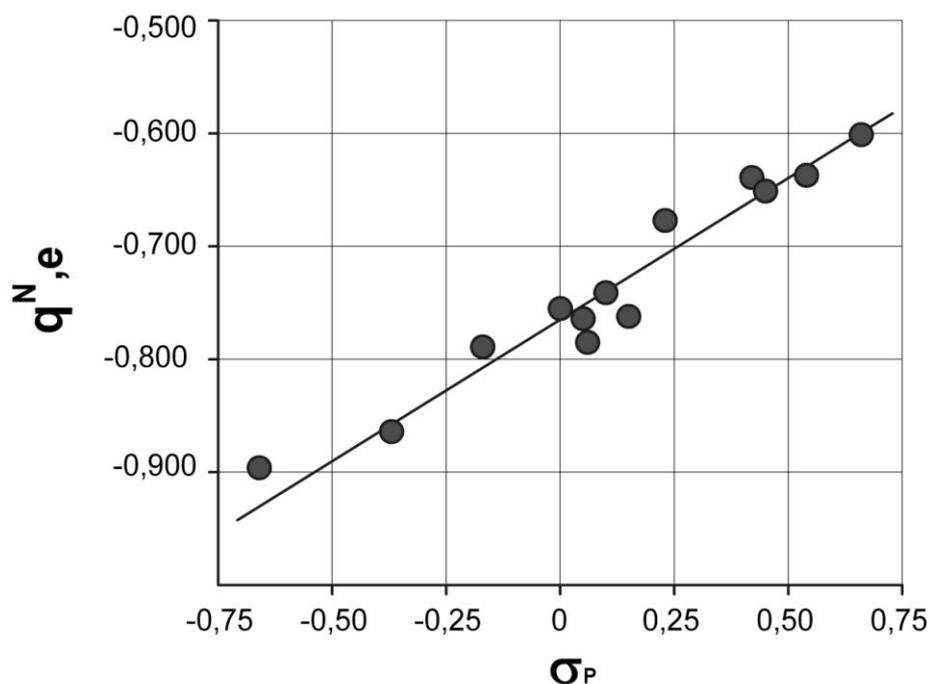


Рис. 4.9. Зависимость зарядов на атомах азота в ПС иминов 3.1,3.8,4.1–4.11 от σ_P -констант C-заместителей

местителей (табл. 4.12, ур. 4.78–4.81, рис. 4.9). Соответственно, индукционный эффект в силу большого расстояния между C-заместителем и атомом азота не оказывает заметного влияния на заряд на атоме азота;

доминантным является эффект сопряжения, на что указывают близкие значения коэффициентов a при корреляциях значений q^N с σ_P - и σ_R -константами в ПС.

Как и следовало ожидать, заряд на иминном атоме углерода в ОС и ПС зависит от электроотрицательностей и индукционных эффектов С-заместителей. Однако в этом случае для иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11 корреляция между исследуемыми параметрами не наблюдается; она возможна лишь при разделении иминов на две группы – иминов содержащих у иминного атома углерода элементы 2-го (имины 3.8, 4.1–4.3, табл. 4.12, ур. 4.82–4.85, рис. 4.10,4.11) или 3-го периодов (имины 4.4–4.7, ур. 4.86–4.89, рис. 4.10, 4.11).

Значения q^C в имидах 3.8, 4.8–4.11, в которых С-заместителями являются атомы углерода различной степени окисления, обнаруживают слабую корреляцию с χ - и σ_i -константами (табл. 4.12, ур. 4.90–4.93). Однако эти корреляции вряд ли можно считать достоверными, так как при исключении данных для имида ацетона 3.8, для которого заряд на иминном

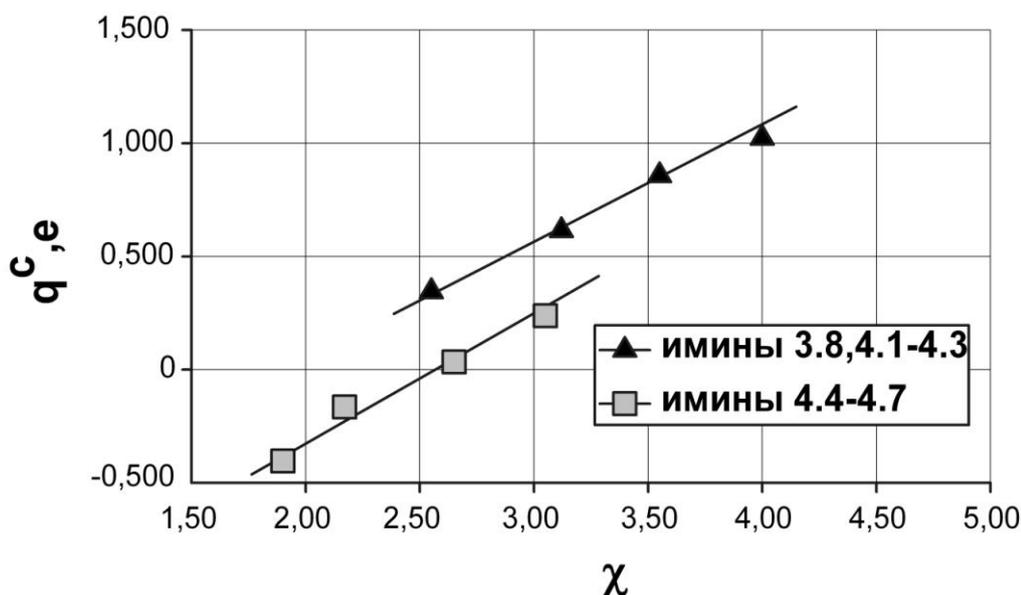


Рис. 4.10. Зависимости зарядов на иминных атомах углерода в ПС иминов 3.8,4.1–4.7 от электроотрицательностей С-заместителей

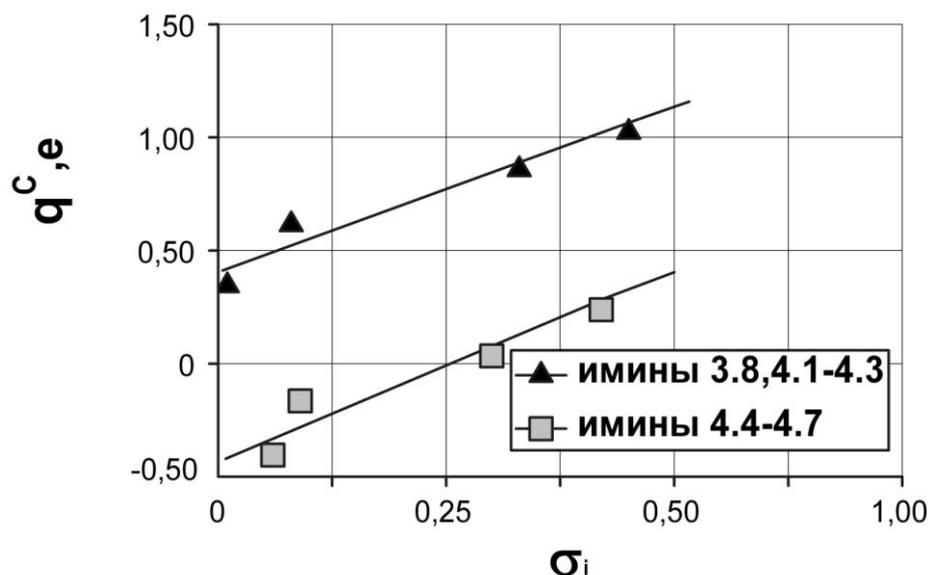


Рис. 4.11. Зависимости зарядов на иминных атомах углерода в ПС иминов 3.8,4.1–4.7 от σ_i -констант C-заместителей

атоме углерода и значения χ - и σ_i -констант значительно отличаются от соответствующих значений для иминов 4.8–4.11, корреляции не наблюдаются. Этот вывод согласуется с различными знаками коэффициентов a для уравнений 4.90–4.93 и 4.82–4.89 – с увеличением значений χ - и σ_i -констант заряд на иминном атоме углерода для иминов с C-заместителями, содержащими элементы 2-го или 3-го периода, возрастает, тогда как для иминов 3.8,4.8–4.11 – уменьшается, что невозможно объяснить на основании имеющихся данных.

Заряды на иминном атоме углерода коррелируют с σ_R -константами лишь для иминов с π -электронодонорными C-заместителями, содержащими элементы 2-го (имины 4.1–4.3) или 3-го (имины 4.5–4.7) периодов (табл. 4.12, ур. 4.94, 4.95 или 4.96, 4.97, рис. 4.12). При этом для них наблюдаются противоположные знаки коэффициентов a , что обусловлено разным направлением изменения π -электронодонорной способности C-заместителей в зависимости от рассматриваемого периода – снижением при переходе от группы NH_2 к атому F и от атома Cl к группе PH_2 . Для последующего анализа необходимо отметить, что значения q^C изменяются практически одинаково

для С-заместителей, содержащих элементы 2-го или 3-го периодов – на $\sim 0,43$ е в ОС и $\sim 0,40$ е в ПС и согласуются с одинаковым (на $\sim 0,88$) изменением их электроотрицательностей; положительные значения q^C для иминов 4.1–4.3 больше на $\sim 0,86$ – $0,88$ е в ОС и $\sim 0,78$ е в ПС по сравнению с соответствующими имидами 4.5–4.7. Соответственно, для элементов 2-го периода увеличение положительного заряда с ростом σ_R -констант обусловлено согласованным влиянием увеличения электроотрицательности и снижения π -электронодонорной способности С-заместителей, тогда как его уменьшение с ростом σ_R -констант для элементов 3-го периода – обусловлено лишь снижением их электроотрицательности.

Действительно, при соответствующих корреляциях с σ_I -константами для иминов, содержащими элементы 2-го или 3-го периодов, наблюдаются одинаковые (положительные) знаки и близкие значения коэффициентов a , то есть, значения q^C одинаковым образом зависят от изменения σ_I -констант, которые для элементов 2-го и 3-го периода изменяются на практически одинаковую величину ($\sim 0,37$ и $\sim 0,39$).

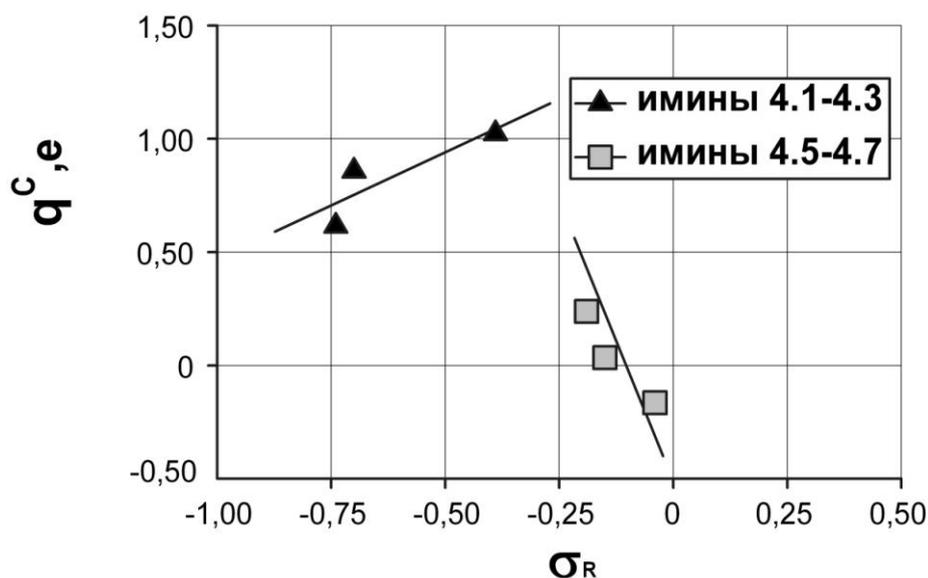


Рис. 4.12. Зависимости зарядов на иминных атомах углерода в ПС иминов 4.1–4.3 и 4.5–4.7 от σ_R -констант С-заместителей

При корреляциях с σ_P -константами, являющимися суммой σ_i - и σ_R -констант, коэффициенты a для иминов 4.1–4.3 и 4.5–4.7 имеют положительные знаки (табл. 12, ур. 4.98, 4.99 и 4.100, 4.101, соответственно); при этом их значения для С-заместителей, содержащих элементы 3-го периода в ~ 4 раза больше, чем элементы 2-го периода. Положительные знаки указывают на доминирующее влияние индукционного эффекта на изменение значений q^C . Большая восприимчивость значений q^C для С-заместителей, содержащих элементы 3-го периода к изменению σ_P -констант обусловлена меньшим влиянием сопряжения НЭП соответствующих гетероатомов с иминогруппой, что соответствует меньшему интервалу изменения значений σ_P -констант по сравнению с С-заместителями, содержащими элементы 2-го периода (0,18 и 0,72, соответственно). Этот вывод подтверждает сделанное ранее заключение о доминирующем вкладе электроотрицательности (индукционного эффекта) С-заместителей на изменение барьеров инверсии атома азота в имидах 3.1, 3.8, 4.1–4.7.

Энергии НЭП атомов азота в ОС и ПС иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11, в целом, уменьшаются с ростом электроноакцепторной способности С-заместителя, однако не обнаруживают зависимостей от σ_i - и σ_R -констант С-заместителей, но коррелируют с σ_P -константами (ур. 4.102, 4.103). Соответственно, изменение энергий НЭП, как и следовало ожидать, непосредственно связано с изменением суммарных электронных эффектов С-заместителей.

$$E_{nN} = -204,5\sigma_P - 1059,6 \quad (r -0,94, s 27,3) \quad (4.102)$$

$$E_{nN} = -217,0\sigma_P - 591,7 \quad (r -0,96, s 23,9) \quad (4.103)$$

В тоже время, разность энергий НЭП атома азота между ПС и ОС для иминов 3.1, 3.8, 4.1–4.11, как и барьеры инверсии не обнаруживают прямой зависимости от σ_i -, σ_R - и σ_P -констант, что, несомненно, связано с многофакторной зависимостью (наличием различных электронных и структурных эффектов) барьеров инверсии от типа С-заместителя.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

- барьеры инверсии NH-иминов, содержащих у иминного атома углерода элементы IV–VII групп 2-го и 3-го периода периодической системы, снижаются при движении по периоду слева направо с увеличением σ -электроноакцепторности и/или уменьшением π -электронодонорности C-заместителей, оставаясь практически неизменными при движении вниз по группе;

- барьеры инверсии снижаются с уменьшением заселенности НЭП атома азота, увеличением электроотрицательности C-заместителя и положительного заряда на иминном атоме углерода; соответственно, увеличение эффективной электроотрицательности атома углерода, которое должно приводить к повышению значений ΔE_i^{\ddagger} , имеет подчиненное влияние на величину барьера инверсии;

- основное влияние на барьеры инверсии оказывают взаимодействия НЭП атома азота с МО связей заместителей у иминного атома углерода; энергии взаимодействий больше в ПС, при этом двухэлектронные взаимодействия ($nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$) способствуют понижению барьеров инверсии, тогда как четырехэлектронные ($nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$) – их повышению;

- подчиненное влияние на барьеры инверсии оказывают взаимодействия между МО связей заместителей у иминогруппы – энергии взаимодействий больше в ОС, чем в ПС, при этом двухэлектронные взаимодействия ($\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R}^*$, $\sigma_{C-R} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$) способствуют повышению барьеров инверсии, тогда как четырехэлектронные ($\sigma_{N-H} \leftrightarrow \sigma_{C-R}$) – их понижению;

- суммарное влияние рассматриваемых взаимодействий способствует постепенному снижению барьеров инверсии как при движении по периоду слева направо, так и при смещении по группе сверху вниз, за исключением пары C–Si;

- вышеперечисленные закономерности подтверждены наблюдающимися корреляциями между значениями барьеров инверсии и

заселенностями НЭП, зарядами на иминном атоме углерода, σ_i -, χ -константами C-заместителей, изменением энергий рассмотренных взаимодействий, а также улучшением корреляции при отдельном рассмотрении иминов с C-заместителями, содержащими элементы 2-го или 3-го периодов.

4.2 N-Алкилимины

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению процесса топомеризации иминов, для NH-иминов отсутствуют экспериментальные данные. Для N-алкилиминов экспериментально измерены барьеры лишь для производных гексафторацетона [69], тетраметилмочевины [68], мезоксалевого эфира [70], ароматических кетонов [72] и диметилового эфира тиоугольной кислоты [84]. Для этих иминов, исключая последний, на основании снижения значений ΔG_{298}^\ddagger с ростом объема N-заместителя [54] принят инверсионный механизм топомеризации. Этот вывод согласуется со значительно меньшими расчетными значениями барьеров инверсии атома азота для NH- и N-метиляминов формальдегида и ацетона по сравнению с барьерами вращения вокруг связи C=N (разд. 1, табл. 1.1). Соответственно, принято считать, что Z,E-изомеризация N-алкилиминов проходит по инверсионному механизму, хотя он строго так и не был доказан.

Несмотря на крайне ограниченное количество экспериментальных данных по барьерам инверсии N-алкилиминов, они охватывают широкий диапазон изменения π -электронодонорных и σ, π -электроноакцепторных свойств C-заместителей. С целью подтверждения инверсионного механизма топомеризации N-алкилиминов и исследования влияния C-заместителей на барьеры инверсии нами рассчитаны структурные, электронные и энергетические параметры основных и переходных состояний инверсии атома азота в имидах 3.9, 4.15–4.25 (табл. 4.13) [171], включающих в себя кроме соединений с известными экспериментальными барьерами

топомеризации, соединения, в которых у иминного атома углерода содержатся элементы второго периода, а также, различные углеродсодержащие группы (прилож. В, рис. В.12–В.19):

$R_2C=NR'$, где $R=NMe_2$, $R'=Me$ (4.15), $i-Pr$ (4.16); $R=CF_3$, $R'=Me$ (4.17),
 $t-Bu$ (4.18); $R=CO_2Me$, $R'=Me$ (4.19), $t-Bu$ (4.20); $R=SMe$,
 $R'=Me$ (4.21); $R'=Me$, $R=Me$ (3.9), OMe (4.22), F (4.23),
 CN (4.24); $COMe$ (4.25).

Расчетные значения барьеров инверсии в имидах 4.15–4.21 согласуются с экспериментально измеренными. Соответственно, термическая топомеризация рассмотренных иминов происходит по инверсионному механизму. При этом также наблюдается снижение величин ΔE_i^\ddagger с увеличением объема N-заместителя. Поскольку же свойства C-заместителей в этих имидах изменяются от наиболее сильных π -электронодонорных до сильных σ - и σ, π -электроноакцепторных можно утверждать, что для всех N-алкилиминов, независимо от типа C-заместителя, в целом, характерен инверсионный механизм топомеризации.

Следует отметить, что для иминов с π -электронодонорными C-заместителями (4.15, 4.16, 4.21) значения ΔE_i^\ddagger больше ΔG_{298}^\ddagger на 0,2–2,9 кДж/моль, тогда как для иминов с π - и/или σ -электроноакцепторными C-заместителями (4.17–4.20) – меньше на 5,5–9,4 кДж/моль. При этом в реальном ПС производного гуанидина 4.15 валентный угол у атома азота составляет $174,3^\circ$, тогда как в истинном ПС инверсии он должен быть равным 180° . При симуляции соответствующего ПС значение ΔE_i^\ddagger возрастает. По-видимому, в случае имида 4.15 реализуется промежуточный механизм топомеризации, включающий доминантную инверсионную и минорную – вращательную составляющие, что согласуется с данными работы Рабана [57]. Соответственно, повышенные значения ΔG_{298}^\ddagger , наблюдающиеся для иминов 4.17–4.20, исключают вклад в них альтернативного механизма вращения.

Таблица 4.13

Электронные, структурные и энергетические параметры иминов 3.9, 4.15–4.25 общей формулы $R_2C=NR'$

Имин	R	R'	Состояние	q^N, e	N^{LP}, e	q^C, e	$\theta_{C=N-R'}$, °	% p	$l_{C=N}$, Å	$E(nN)$, кДж/моль	$\Delta E(nN)$, кДж/моль	ΔE_i^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль
4.15	NMe ₂	Me	ОС	-0,580	1,891	0,632	120,67	70,16	1,287	-808,52	356,88	80,0	78,7[68]
			ПС	-0,601	1,785	0,658	174,34	99,99	1,245	-451,64			
4.16	NMe ₂	<i>i</i> -Pr	ОС	-0,577	1,886	0,639	122,63	70,75	1,287	-805,69	360,96	76,2	73,3[68]
			ПС	-0,609	1,782	0,670	166,63	99,94	1,250	-444,73			
4.17	CF ₃	Me	ОС	-0,343	1,899	0,082	124,70	72,04	1,261	-1019,06	352,26	78,0	86,1[69]
			ПС	-0,392	1,804	0,146	179,91	99,99	1,226	-666,80			
4.18	CF ₃	<i>t</i> -Bu	ОС	-0,353	1,877	0,103	133,58	76,12	1,258	-934,28	292,37	49,2	54,7[69]
			ПС	-0,394	1,803	0,150	179,62	99,99	1,228	-641,91			
4.19	CO ₂ Me	Me	ОС	-0,352	1,903	0,103	121,47	70,31	1,269	-966,32	382,67	96,1	104,3[70]
			ПС	-0,395	1,806	0,153	179,45	99,99	1,235	-583,65			
4.20	CO ₂ Me	<i>t</i> -Bu	ОС	-0,357	1,891	0,115	127,14	72,39	1,267	-915,22	350,61	75,6	85,0[70]
			ПС	-0,401	1,803	0,163	179,16	99,96	1,237	-564,61			
4.21	SMe	Me	ОС	-0,527	1,864	-0,067	120,66	70,58	1,269	-895,69	349,45	78,4	78,2[84]
			ПС	-0,526	1,700	0,030	178,47	99,94	1,223	-546,24			

Продолж. табл. 4.13

Имин	R	R'	Состояние	q^N, e	N^{LP}, e	q^C, e	$\theta_{C=N-R},$ °	%p	$l_{C=N}, \text{Å}$	$E(nN),$ кДж/моль	$\Delta E(nN),$ кДж/моль	$\Delta E_i^{\ddagger},$ кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\ddagger},$ кДж/моль
3.9	Me	Me	ОС	-0,472	1,906	0,279	123,14	71,32	1,278	-852,60	366,59	107,1	–
			ПС	-0,518	1,820	0,335	178,75	100,00	1,245	-486,01			
4.22	OMe	Me	ОС	-0,613	1,877	0,877	118,31	68,49	1,267	-869,41	386,48	89,2	–
			ПС	-0,600	1,741	0,878	176,38	99,82	1,222	-482,93			
4.23	F	Me	ОС	-0,540	1,857	1,009	121,27	69,88	1,239	-972,20	368,91	59,5	–
			ПС	-0,543	1,710	1,012	179,58	99,96	1,196	-603,29			
4.24	CN	Me	ОС	-0,302	1,905	0,056	120,89	69,71	1,278	-1084,31	389,52	98,8	–
			ПС	-0,356	1,798	0,125	179,91	99,99	1,237	-694,79			
4.25	COMe	Me	ОС	-0,384	1,907	0,115	122,18	70,46	1,276	-986,30	386,69	106,1	–
			ПС	-0,413	1,818	0,158	178,04	99,95	1,244	-599,61			

Примечание. $\Delta G_{298}^{\ddagger}$ – свободная энергия активации процесса топомеризации (экспериментальный барьер топомеризации) при 298 К.

Заместители у иминного атома углерода в соединениях 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25 оказывают значительное влияние на барьеры инверсии (табл. 4.13), которые изменяются в пределах 59,5–107,1 кДж/моль, и существенно превышают стерическое (в основном) влияние N-заместителей при переходе от метильной к *трет*-бутильной группе. Попытки корреляции значений ΔE_i^{\ddagger} этих иминов с χ -, σ_i^- , σ_R -константами C-заместителей (табл. 4.14) привели к неудовлетворительным результатам ($r = -0,58, -0,30; 0,43$). При исключении из корреляций данных для имиона 4.21, в котором у иминного атома углерода находится элемент 3-го периода, наблюдается определенная зависимость значений ΔE_i^{\ddagger} от электроотрицательности C-заместителей ($-0,76$). В то же время, барьеры инверсии иминов 3.9, 4.15, 4.22 и 4.23, содержащих у иминного атома углерода лишь элементы 2-го периода, коррелируют со значениями χ (табл. 4.15, ур. 4.104), аналогично данным для соответствующих NH-иминов. Однако коэффициенты корреляций несколько меньше в силу стерических взаимодействий, практически отсутствующих в NH-имионах. Абсолютно аналогичная картина наблюдается при корреляции значений ΔE_i^{\ddagger} с σ_i^- -константами – корреляция наблюдается лишь для иминов 3.9, 4.15, 4.22 и 4.23 (ур. 4.105). В отличие от данных для NH-иминов, для N-метилиминов, обладающих π -электронодонорными C-заместителями, корреляция значений ΔE_i^{\ddagger} с σ_R -константами не наблюдается, прежде всего, из-за разных вкладов C-заместителей в барьеры инверсии, обусловленных различием их эффективных конформаций, приводящим к «искаженным» значениям ΔE_i^{\ddagger} .

Так, при переходе от NH- к N-метилиминам из-за увеличения электроотрицательности N-заместителя барьеры инверсии должны возрастать, а валентные углы при атомах азота – уменьшаться [54]. Действительно, значение ΔE_i^{\ddagger} при переходе от формальдимиона 3.1 к N-метилпроизводному 3.2 возрастает на 2 кДж/моль, однако при этом одновременно наблюдается значительное раскрытие валентного угла. На-

Электроотрицательность и σ -константы C-заместителей

Заместитель	NMe ₂	CF ₃	CO ₂ Me	SMe	Me	OMe	F	CN	COMe
χ^1	3,012	2,985	2,940 ²	2,592	2,550 ³	3,543	4,000 ³	3,208	2,864
σ_i^4	0,150	0,380	0,340	0,230	0,010	0,290	0,450	0,510	0,330
σ_R^4	-0,980	0,160	0,110	-0,230	-0,180	-0,560	-0,390	0,150	0,170
σ_P^4	-0,830	0,540	0,450	0,000	-0,170	-0,270	0,060	0,660	0,500

Примечания:

1. Ссылка [170].
2. Ссылка [172].
3. Ссылка [1].
4. Ссылка [169].

Таблица 4.15

Параметры зависимостей барьеров инверсии атома азота в имидах 3.9, 4.15, 4.22, 4.23 от зарядов на иминных атомах углерода, электроотрицательностей и σ -констант C-заместителей ($\Delta E_i^{\ddagger} = aX + b$)

Ур. №	X	a	b	r	s
4.104	χ	-0,010	0,066	-0,86	0,004
4.105	σ_i	-0,035	0,040	-0,88	0,004
4.106	N ^{LP}	0,323	-0,575	0,89	0,003
4.107	N ^{LP}	0,131	-0,199	0,84	0,004
4.108	q ^C	-0,020	0,046	-0,85	0,004
4.109	q ^C	-0,022	0,048	-0,85	0,004

Примечание. Величины ΔE_i^{\ddagger} взяты для корреляций в а.е.

блюдающееся в этом случае повышение барьера инверсии является результатом влияния двух противоположно направленных факторов – уменьшения валентного угла вследствие повышения электроотрицательности

N-заместителя при переходе атома водорода к метильной группе (приводит к возрастанию значения ΔE_i^{\neq}) и его увеличения за счет большего стерического отталкивания N- и C-заместителей (способствует снижению значения ΔE_i^{\neq}). Так, для NH-иминов 3.8, 4.1–4.3, содержащих у атома углерода элементы второго периода, значения валентных углов $\theta_{C=N-H}$ практически постоянны и находятся в пределах $110,69\text{--}111,95^\circ$ ($\Delta\theta_{C=N-H}$ $1,26^\circ$), тогда как для N-метилиминов значительно зависят от C-заместителей и изменяются в пределах $118,31\text{--}124,70^\circ$ ($\Delta\theta_{C=N-Me}$ $6,39^\circ$). Наблюдающееся в последнем случае увеличение как абсолютных значений $\theta_{C=N-Me}$ по сравнению с $\theta_{C=N-H}$ (на $\sim 7\text{--}13^\circ$), так и относительных величин $\Delta\theta_{C=N-Me}$, указывает на значительную роль стерических взаимодействий. Однако доминирующее влияние оказывает все же изменение электроотрицательности N-заместителя (результатирующие значения ΔE_i^{\neq} увеличиваются), но при этом за счет стерических взаимодействий сильно искажаются (уменьшаются) барьеры инверсии по сравнению с их возможными значениями при отсутствии стерических взаимодействий, если бы объем метильной группы равнялся объему атома водорода.

По этой же причине барьеры инверсии атома азота для иминов 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.22–4.25 не обнаруживают корреляции со значениями N^{LP} в ОС (r 0,83) и ПС (r 0,78). Слабая корреляция наблюдается лишь для иминов 3.9, 4.15, 4.22 и 4.23 в ОС и ПС (табл. 4.15, ур. 4.106 и 4.107). Аналогично значения ΔE_i^{\neq} коррелируют с величинами q^C только для вышеуказанных иминов (ур. 4.108 (ОС) и 4.109 (ПС)).

Таким образом, при наличии существенных стерических взаимодействий между заместителями у иминогруппы, определенные зависимости барьеров инверсии от χ -, σ_i -, σ_R -констант и величин N^{LP} и q^C наблюдаются лишь в случае, когда у иминного атома углерода находятся однотипные заместители одного периода (Me, NMe₂, OMe, F). В остальных случаях – при использовании иминов, в которых C-заместителями являются

атомы разных периодов или разной степени окисления, корреляции, как правило, являются случайными.

Влияние внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота исследовано в соответствии с подходом, описанным в разделе 3.1 (стр. 63); при этом все взаимодействия, влияющие на процесс инверсии, разбиты на 6 групп. Первые 4 аналогичны группам, приведенным в разделе 4.1 (стр. 101–107) (табл. 4.16, 4.17, 4.18), в группу 5 входят взаимодействия орбиталей связей C–H N-метильной группы с НЭП атома азота ($nN \rightarrow \sigma_{C1-H}^*$ и $nN \leftrightarrow \sigma_{C1-H}$), а в группу 6 – с орбиталями связи C=N ($\sigma_{C1-H} \rightarrow \sigma^*(\pi)_{C=N}$, ($\sigma(\pi)_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1-H}^*$ и $\sigma_{C1-H} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$).

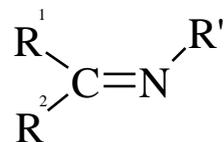
Анализ суммарного влияния значений $\Delta\Sigma E^{1-6}$ на барьеры инверсии показывает, что замена N-метильной на N-*трет*-бутильную группу (имины 4.15 и 4.16, 4.19 и 4.20) приводит к незначительному изменению (увеличению) значений $\Delta\Sigma E^{1-6}$ на 9,1 и 10,6 кДж/моль, соответственно, что должно способствовать повышению барьеров инверсии. В действительности же при таком переходе барьеры инверсии уменьшаются на 3,8–28,8 кДж/моль. Таким образом, в этом случае основной причиной, вызывающей снижение барьеров инверсии, является стерический фактор.

В то же время, значения $\Delta\Sigma E^{1-6}$ очень сильно зависят от типа заместителей у иминного атома углерода – интервал изменений составляет 158,3 кДж/моль. При этом, вклад $\Delta\Sigma E^1$ в $\Delta\Sigma E^{1-4}$ достигает 84%. Соответственно, при анализе влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота рационально рассматривать только двух- и четырехэлектронные взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями связей C–R ($nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ и $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$, соответственно), так как именно они оказывают доминирующее влияние на изменение барьеров инверсии иминов при варьировании заместителей у иминного атома углерода (разд. 4.1).

Следует отметить, что наличие N-метильной группы приводит к возникновению взаимодействий $\sigma(\pi)_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1-H}^*$ и $\sigma_{C1-H} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$ (гр. 6), сум-

Таблица 4.16

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 3.9, 4.15–4.18



R ₂ C=NR'	Me ₂ C=NMe (3.9)			(Me ₂ N) ₂ C=NMe(4.15)			(Me ₂ N) ₂ C=Ni-Pr(4.16)			(F ₃ C) ₂ C=NMe(4.17)			(F ₃ C) ₂ C=Nt-Bu(4.18)		
Состояние	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль														
nN→σ [*] _{C-R1}	-68,5	-93,2	-24,7	-73,9	-117,8	-43,9	-76,0	-116,2	-40,2	-70,0	-119,8	-49,8	-85,7	-122,7	-37,0
nN→σ [*] _{C-R2}	-12,8	-92,9	-80,1	-20,9	-119,1	-98,2	-21,9	-117,2	-95,3	-27,0	-119,8	-92,8	-37,3	-122,8	-85,5
nN↔σ _{C-R1}	65,0	70,2	5,2	60,1	55,5	-4,6	63,2	55,2	-8,0	65,4	65,9	0,5	72,7	66,7	-6,0
nN↔σ _{C-R2}	17,9	69,5	51,6	8,3	55,5	47,2	9,2	55,1	45,9	15,7	64,9	49,2	25,2	66,2	41,0
ΣE ¹	1,6	-46,4	-48,0 ¹	-26,4	-125,9	-99,5 ¹	-25,5	-123,1	-97,6 ¹	-15,9	-108,8	-92,9 ¹	-25,1	-112,6	-87,5 ¹
σ _{N-C(R')} →σ [*] _{C-R1}	0,0	-2,9	-2,9	0,0	-3,3	-3,3	0,0	-2,9	-2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
σ _{N-C(R')} →σ [*] _{C-R2}	-19,7	-3,0	16,7	-23,9	-3,1	20,8	-21,6	-3,4	18,2	-18,5	0,0	18,5	-13,1	0,0	13,1
σ _{C-R1} →σ [*] _{N-C(R')}	0,0	-17,9	-17,9	0,0	-13,4	-13,4	0,0	-12,1	-12,1	0,0	-16,9	-16,9	0,0	-16,3	-16,3
σ _{C-R2} →σ [*] _{N-C(R')}	-23,4	-18,0	5,4	-14,3	-13,2	1,1	-13,7	-11,6	2,1	-22,7	-17,0	5,7	-26,3	-16,2	10,1
σ _{N-C(R')} ↔σ _{C-R1}	9,4	5,0	-4,4	5,2	8,0	2,8	3,3	9,5	6,2	5,7	7,9	2,2	0,0	9,8	9,8

Продолж. табл. 4.16

$R_2C=NR'$	$Me_2C=NMe$ (3.9)			$(Me_2N)_2C=NMe$ (4.15)			$(Me_2N)_2C=Ni-Pr$ (4.16)			$(F_3C)_2C=NMe$ (4.17)			$(F_3C)_2C=Nt-Bu$ (4.18)		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль														
$\sigma_{N-C(R')} \leftrightarrow \sigma_{C-R_2}$	23,4	5,1	-18,3	21,0	7,6	-13,4	23,6	9,8	-13,8	30,1	7,9	-22,2	32,1	9,7	-22,4
ΣE^2	-10,3	-31,7	-21,4 ¹	-12,0	-17,4	-5,4 ¹	-8,4	-10,7	-2,3 ¹	-5,4	-18,1	-12,7 ¹	-7,3	-13,0	-5,7 ¹
ΣE^3	6,4	19,1	12,7 ¹	2,4	20,3	17,9 ¹	3,3	21,5	18,2 ¹	-3,6	-0,2	3,4 ¹	0,4	2,2	1,8 ¹
ΣE^4	-26,4	-24,8	1,6 ¹	-19,6	-17,0	2,6 ¹	-19,7	-19,6	0,10 ¹	-25,0	-26,2	-1,2 ¹	-26,4	-26,2	0,2 ¹
ΣE^5	24,6	9,6	-15,0 ¹	27,8	10,7	-17,1	34,4	16,5	-17,9	28,0	20,6	-7,4	34,2	24,7	-9,5
ΣE^6	0,3	-39,3	-39,6 ¹	14,1	-30,8	-44,9 ¹	16,7	-21,1	-37,8 ¹	-13,8	-48,0	-34,2 ¹	14,5	-31,7	-46,2 ¹

Примечание. 1. $\Delta \Sigma E^i$ – суммарное влияние взаимодействий каждой группы на барьер инверсии конкретного имина получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{ПС} - \Sigma E^i_{ОС}$.

Таблица 4.17

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 4.19–4.22

R ₂ C=NR'	(MeO ₂ C) ₂ C=NMe(4.19)			(MeO ₂ C) ₂ C=Nt-Bu(4.20)			(MeS) ₂ C=NMe(4.21)			(MeO) ₂ C=NMe(4.22)		
	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ	ОС	ПС	ΔE ⁱ
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
nN→σ* _{C-R1}	-64,2	-103,7	-39,5	-74,2	-105,0	-30,8	-83,4	-127,8	-44,4	-88,1	-139,9	-51,8
nN→σ* _{C-R2}	-18,9	-104,4	-85,5	-23,7	-104,1	-80,4	-17,0	-161,4	-144,4	-22,0	-162,2	-140,2
nN↔σ _{C-R1}	66,9	65,1	-1,8	74,5	69,2	-5,3	71,6	66,2	-5,4	58,2	46,2	-12,0
nN↔σ _{C-R2}	12,5	62,7	50,2	18,0	63,5	45,5	11,2	65,4	54,2	4,9	46,3	41,4
ΣE ¹	-3,7	-80,3	-76,6 ¹	-5,4	-76,4	-71,0 ¹	-17,6	-157,6	-140,0 ¹	-47,0	-209,6	-162,6 ¹
σ _{N-C(R')} →σ* _{C-R1}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-3,8	-3,8	0,0	-4,7	-4,7
σ _{N-C(R')} →σ* _{C-R2}	-20,4	0,0	20,4	-16,4	0,0	16,4	-23,9	-3,6	20,3	-33,5	-3,8	29,7
σ _{C-R1} →σ* _{N-C(R')}	0,0	-17,9	-17,9	0,0	-17,7	-17,7	0,0	-17,6	-17,6	0,0	-11,2	-11,2
σ _{C-R2} →σ* _{N-C(R')}	-20,3	-17,4	2,9	-22,6	-16,3	6,3	-21,7	-14,3	7,4	-11,5	-8,6	2,9
σ _{N-C(R')} ↔σ _{C-R1}	9,1	7,4	-1,7	4,0	9,3	5,3	7,4	9,8	2,4	58,2	10,3	-47,9
σ _{N-C(R')} ↔σ _{C-R2}	29,8	7,7	-22,1	31,2	8,9	-22,3	28,5	6,5	-22,0	4,9	6,5	1,6
ΣE ²	-1,8	-20,2	-18,4 ¹	-3,8	-15,8	-12,0 ¹	-9,7	-23,0	-13,3 ¹	18,1	-11,5	-29,6 ¹

Продолж. табл. 4.17

$R_2C=NR'$	$(MeO_2C)_2C=NMe(4.19)$			$(MeO_2C)_2C=Nt-Bu(4.20)$			$(MeS)_2C=NMe(4.21)$			$(MeO)_2C=NMe(4.22)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
ΣE^3	-2,8	2,2	5,0 ¹	0,1	0,0	-0,1 ¹	0,0	-0,6	-0,6 ¹	-1,2	7,5	8,7 ¹
ΣE^4	-21,2	-27,2	-6,0 ¹	-23,7	-27,0	-3,3 ¹	-25,0	-28,2	-3,2 ¹	-24,6	-24,6	0,0 ¹
ΣE^5	25,3	18,4	-6,9 ¹	30,6	22,3	-8,3 ¹	28,5	13,5	-15,0 ¹	28,9	9,1	-19,8 ¹
ΣE^6	-5,8	-47,0	-41,2 ¹	4,9	-33,9	-38,8 ¹	19,0	-30,1	-49,1 ¹	21,0	-26,0	-47,0 ¹

Примечание. 1. $\Delta \Sigma E^i$ – суммарное влияние взаимодействий каждой группы на барьер инверсии конкретного имина получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{ПС} - \Sigma E^i_{ОС}$.

Таблица 4.18

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 4.23–4.25

$R_2C=NR'$	$F_2C=NMe(4.23)$			$(NC)_2C=NMe(4.24)$			$(OMeC)_2C=NMe(4.25)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль								
$nN \rightarrow \sigma^*_{C-R1}$	-123,6	-196,7	-73,1	-64,0	-97,6	-33,6	-62,7	-97,7	-35,0
$nN \rightarrow \sigma^*_{C-R2}$	-32,5	-197,4	-164,9	-15,2	-97,6	-82,4	-17,6	-94,9	-77,3
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R1}$	38,5	36,5	-2,0	58,5	70,7	12,2	70,8	68,7	-2,1

Продолж. табл. 4.18

$R_2C=NR'$	$F_2C=NMe(4.23)$			$(NC)_2C=NMe(4.24)$			$(OMeC)_2C=NMe(4.25)$		
Состояние	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i	ОС	ПС	ΔE^i
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль								
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R_2}$	4,6	36,6	32,0	13,8	71,3	57,5	15,6	66,4	50,8
ΣE^1	-113,0	-321,0	-208,0 ¹	-6,9	-53,2	-46,3 ¹	6,1	-57,5	-63,6 ¹
$\sigma_{N-C(R')} \rightarrow \sigma_{C-R_1}^*$	0,0	-5,0	-5,0	0,0	-2,2	-2,2	0,0	0,0	0,0
$\sigma_{N-C(R')} \rightarrow \sigma_{C-R_2}^*$	-35,8	-4,9	30,9	-20,5	-2,2	18,3	-18,3	0,0	18,3
$\sigma_{C-R_1} \rightarrow \sigma_{N-C(R')}^*$	0,0	-7,7	-7,7	0,0	-16,3	-16,3	0,0	-19,6	-19,6
$\sigma_{C-R_2} \rightarrow \sigma_{N-C(R')}^*$	-11,5	-7,5	4,0	-17,7	-16,4	1,3	-22,3	-17,5	4,8
$\sigma_{N-C(R')} \leftrightarrow \sigma_{C-R_1}$	2,4	7,2	4,8	11,3	4,5	-6,8	0,0	8,0	8,0
$\sigma_{N-C(R')} \leftrightarrow \sigma_{C-R_2}$	19,1	7,0	-12,1	21,7	4,5	-17,2	0,0	4,6	4,6
ΣE^2	-25,8	-10,9	14,9 ¹	-5,2	-28,1	-22,9 ¹	-40,6	-24,5	16,1 ¹
ΣE^3	0,0	0,0	0,0 ¹	1,5	6,1	4,6 ¹	-2,4	9,4	11,8 ¹
ΣE^4	-26,0	-30,6	-4,6 ¹	-21,1	-21,7	-0,6 ¹	-23,8	-25,1	-1,3 ¹
ΣE^5	25,0	13,9	-11,1 ¹	30,5	25,4	-5,1 ¹	27,0	17,1	-9,9 ¹
ΣE^6	12,3	-26,3	-38,6 ¹	-7,6	-51,9	-44,3 ¹	-3,8	-48,9	-45,1 ¹

Примечание. 1. $\Delta \Sigma E^i$ – суммарное влияние взаимодействий каждой группы на барьер инверсии конкретного имина получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E_{ПС}^i - \Sigma E_{ОС}^i$.

марное влияние которых на барьер инверсии ($\Delta\Sigma E^5$) является вторым по значимости после влияния взаимодействий группы 1.

Поскольку взаимодействия гр. 1 вносят основной вклад в общее изменение суммарной энергии всех взаимодействий, мы оценили их влияние на величины ΔE_i^{\neq} путем корреляций с энергиями двухэлектронных взаимодействий ($\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)$) или с суммой энергий двух- и четырехэлектронных взаимодействий ($\Sigma E^1 = \Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*) + \Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})$). Последний подход, по-нашему мнению, более полно отражает влияние C-заместителей на барьеры инверсии. Корреляции проводились для ОС и ПС иминов 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25. Расчетные значения барьеров инверсии понижаются симбатно увеличению энергий взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ (табл. 4.19, ур. 4.110, 4.111) и суммы энергий двух- и четырехэлектронных взаимодействий (ур. 4.112, 4.113). Зависимости улучшаются при исключении имиона 4.21, в котором у иминного атома углерода находится элемент 3-го периода (ур. 4.114–4.117, соответственно, так как в предыдущем разделе нами показано, что значения ΔE_i^{\neq} для NH-иминов, содержащих у иминного атома углерода элементы 2-го или 3-го периода, коррелируют с энергиями взаимодействий по независимым уравнениям), при отдельном рассмотрении иминов 3.9, 4.15, 4.22, 4.23, содержащих у иминного атома углерода элементы 2-го периода IV-VII групп (ур. 4.118–4.121, соответственно) и, особенно, атомы углерода (имины 3.9, 4.17, 4.19, 4.24, 4.25, ур. 4.122–4.125, соответственно).

Сравнение коэффициентов a для пар уравнений, рассматривающих влияние взаимодействий в ОС и ПС иминов на барьеры инверсии (например, ур. 4.110 и 4.111, 4.112 и 4.113 и т.д.), обнаруживает, что они в $\sim 2,8$ раза больше в ОС, чем в ПС. Это указывает на то, что основное влияние на изменение барьеров инверсии оказывает изменение энергий взаимодействий, стабилизирующих ПС.

Сравнение коэффициентов a для уравнений 4.110 и 4.112, 4.111 и 4.113 и т.д., обнаруживает в $\sim 1,1$ – $1,6$ раза более слабую зависимость барьеров

инверсии от заместителей у иминного атома углерода при использовании значений ΣE^1 по сравнению с энергиями взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$. Сравнение коэффициентов a в ур. 4.118 и 4.122, 4.119 и 4.123 и т.д. обнаруживает, что изменение электротрицательности углеродсодержащих С-заместителей оказывает в 2,7–3,5 раза большее влияние на изменение значений ΔE_i^{\neq} , чем изменение электроотрицательности групп элементов 2-го периода при иминном атоме углерода.

Таблица 4.19

Параметры зависимостей барьеров инверсии атома азота от энергий внутримолекулярных взаимодействий ($\Delta E_i^{\neq} = aE + b$)

Состояние	ОС					ПС				
	Ур. №	a	b	r	s	Ур. №	a	b	r	S
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.110 ²	-0,55	142,0	-0,86	8,0	4.111 ²	-0,20	137,4	-0,87	7,8
ΣE^1	4.112 ²	0,35	96,8	0,82	8,9	4.113 ²	0,15	107,1	0,85	8,3
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.114 ³	-0,55	142,6	-0,87	7,9	4.115 ³	-0,20	137,1	-0,86	8,3
ΣE^1	4.116 ³	0,36	98,5	0,87	8,1	4.117 ³	0,14	107,4	0,85	8,5
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.118 ⁴	-0,54	144,0	-0,90	8,8	4.119 ⁴	-0,19	138,1	-0,88	9,5
ΣE^1	4.120 ⁴	0,37	101,1	0,92	7,9	4.121 ⁴	0,15	110,1	0,88	9,3
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.122 ⁵	-1,48	221,7	-0,92	4,5	4.123 ⁵	-0,54	207,8	-0,98	2,2
ΣE^1	4.124 ⁵	1,31	102,1	0,94	4,1	4.125 ⁵	0,43	127,2	0,94	3,9

Примечания:

1. Энергии взаимодействий взяты для корреляций со знаком «+».
2. Имины 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25.
3. Имины 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.22–4.25.
4. Имины 3.9, 4.15, 4.22, 4.23.
5. Имины 3.9, 4.17, 4.19, 4.24, 4.25.

Рассмотренные взаимодействия, как наиболее сильные, должны оказывать доминирующее влияние на длину связи C=N, зависящую от суммы всех взаимодействий, связанных с инвертирующим атомом азота. Процесс инверсии должен сопровождаться укорочением связи C=N из-за изменения гибридизации атома азота при переходе из sp^2 - (ОС) в sp -состояние и увеличением ее поляризации вследствие повышения электроотрицательности атома азота. При вращении вокруг связи C=N длина связи, наоборот, должна возрастать в результате ее перехода из двойной в одинарную с одновременным увеличением ее поляризации и повышением отрицательного заряда на атоме азота. Соответственно, изменение длины связи C=N в ПС по сравнению с ОС может служить интегральным критерием влияния заместителей на величину ΔE_i^{\neq} и указывать на механизм процесса топомеризации.

Действительно, длины связей C=N в иминах 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25 удовлетворительно коррелируют с энергиями двухэлектронных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ (табл. 4.20, ур. 4.126, 4.127), при этом корреляция значительно улучшается при исключении данных для гуанидина 4.15 (ур. 4.128, 4.129). Как и при корреляции расчетных значений барьеров инверсии с энергиями внутримолекулярных взаимодействий, последние оказывают значительно большее влияние на изменение длины связи C=N в ОС, чем в ПС (из сравнения коэффициентов a в ур. 4.128 и 4.129). Соответственно, можно считать, что вышеуказанные взаимодействия оказывают доминирующее влияние на изменение длины связи C=N при замене C-заместителей. Попытки установления взаимосвязи между барьером инверсии и длиной связи C=N в иминах 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25 оказались неудачными (табл. 4.20, ур. 4.130, 4.131). Но, как и ранее, при исключении данных для имина 4.15 обнаруживается удовлетворительная корреляция между этими параметрами (ур. 4.132, 4.133), показывающая, что относительная длина связи C=N может *a priori* указывать на предпочтительный механизм топомеризации – чем она короче в ОС, тем

Таблица 4.20

Параметры зависимостей $Y = aX + b$

Состояние		ОС					ПС				
Y	X	Ур. №	a	b	r	s	Ур. №	a	b	r	s
$I_{C=N}$	$E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.126 ²	-1,26	1,32	-0,85	0,007	4.127 ²	-0,57	1,28	-0,94	0,006
$I_{C=N}$	$E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)^1$	4.128 ³	-1,23	1,31	-0,95	0,004	4.129 ³	-0,56	1,28	-0,97	0,004
$\Delta E_i^{\neq 1}$	$I_{C=N}$	4.130 ²	0,30	-0,35	0,69	0,004	4.131 ²	0,31	-0,34	0,81	0,003
$\Delta E_i^{\neq 1}$	$I_{C=N}$	4.132 ³	0,45	-0,53	0,92	0,002	4.133 ³	0,38	-0,43	0,96	0,002

Примечания:

1. Энергии взяты для корреляций в а.е.
2. Имины 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25.
3. Имины 3.9, 4.17, 4.19, 4.21–4.25.

вероятнее тополимеризация по инверсионному механизму, тем ниже барьер инверсии. Возможно, выпадение из корреляционных зависимостей данных для производного гуанидина 4.15 связано с аномальной длиной связи C=N в ОС, которая значительно больше, чем в имине ацетона 3.9, тогда как в ПС они равны. Удлинение связи C=N в имине 4.15 не обусловлено сопряжением НЭП диметиламиногрупп с π -связью иминогруппы ($nN_{NMe_2} \rightarrow \pi_{C=N}^*$), поскольку суммарная энергия этих взаимодействий значительно уступает энергиям аналогичных взаимодействий в диметоксипроизводном 4.22 (234,8 и 323,4 кДж/моль, соответственно).

Аномально низкий барьер инверсии имиона 4.15 по сравнению с имином 4.22 не может быть обусловлен ни взаимодействиями $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$, так как энергия этих взаимодействий значительно больше в последнем (табл. 4.16 и 4.17), ни более эффективным сопряжением $nN_{NMe_2} \rightarrow \pi_{C=N}^*$ по сравнению с $nO_{OMe} \rightarrow \pi_{C=N}^*$. Возможным объяснением наблюдающейся аномалии может быть реализация механизма, включающего инверсионную и вращательную компоненты.

Отрицательный заряд на иминном атоме азота возрастает при переходе от имиона ацетона 3.9 к имионам с π -электронодонорными С-заместителями и снижается при наличии σ, π -электроноакцепторных С-заместителей. В целом, для рассматриваемых имионов величины q^N не коррелируют с σ_i -константами С-заместителей, но коррелируют с σ_R - и σ_P -константами (табл. 4.21, ур. 4.134–4.137). Исключение данных для гуанидина 4.15 приводит к улучшению корреляций (ур. 4.138–4.141, рис. 4.13).

Заряды на иминных атомах углерода значительно сильнее зависят от С-заместителей, но также, как и в случае NH-иминов, не обнаруживают прямой взаимосвязи с χ -, σ_i -, σ_R - и σ_P -константами последних. Однако после исключения имиона 4.21 (как показано в разд. 4.1, величины q^C в NH-имионах, содержащих у иминного атома углерода элементы 2-го или 3-го периода, коррелируют со значениями χ и σ_i -констант по независимым уравнениям)

Параметры зависимостей зарядов на атомах иминогруппы от значений χ - и σ -констант С-заместителей ($Y = aX + b$)

Состояние		ОС					ПС				
Y	X	Ур. №	a	b	r	s	Ур. №	a	b	r	s
q^N	σ_R	4.134 ¹	0,26	-0,41	0,89	0,052	4.135 ¹	0,22	-0,44	0,92	0,037
q^N	σ_P	4.136 ¹	0,21	-0,48	0,88	0,055	4.137 ¹	0,18	-0,50	0,93	0,035
q^N	σ_R	4.138 ²	0,38	-0,41	0,97	0,028	4.139 ²	0,30	-0,44	0,97	0,022
q^N	σ_P	4.140 ²	0,29	-0,51	0,93	0,042	4.141 ²	0,24	-0,52	0,96	0,024
q^C	χ	4.142 ³	0,48	-0,86	0,99	0,052	4.143 ³	0,44	-0,72	0,99	0,044
q^C	σ_i	4.144 ³	1,66	0,33	0,97	0,074	4.145 ³	1,53	0,38	0,98	0,063
q^C	χ	4.145 ⁴	-0,32	1,04	-0,97	0,022	4.147 ⁴	-0,30	1,05	-0,94	0,029
q^C	σ_i	4.148 ⁴	-0,47	0,27	-0,99	0,015	4.149 ⁴	-0,45	0,33	-0,97	0,021
q^C	σ_R	4.150 ⁵	0,63	1,24	1,00	0,011	4.151 ⁵	0,59	1,23	1,00	0,015
q^C	σ_P	4.152 ⁵	0,43	0,99	1,00	0,004	4.153 ⁵	0,40	0,99	1,00	0,001
q^C	σ_R	4.154 ⁴	-0,57	0,17	-0,96	0,025	4.155 ⁴	-0,57	0,23	-0,98	0,018
q^C	σ_P	4.156 ⁴	-0,27	0,23	-0,99	0,010	4.157 ⁴	-0,26	0,29	-0,99	0,010

Примечания:

1. Имины 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25.
2. Имины 3.9, 4.17, 4.19, 4.21–4.25.
3. Имины 3.9, 4.15, 4.22, 4.23.
4. Имины 3.9, 4.17, 4.19, 4.24, 4.25.
5. Имины 4.15, 4.22, 4.23.

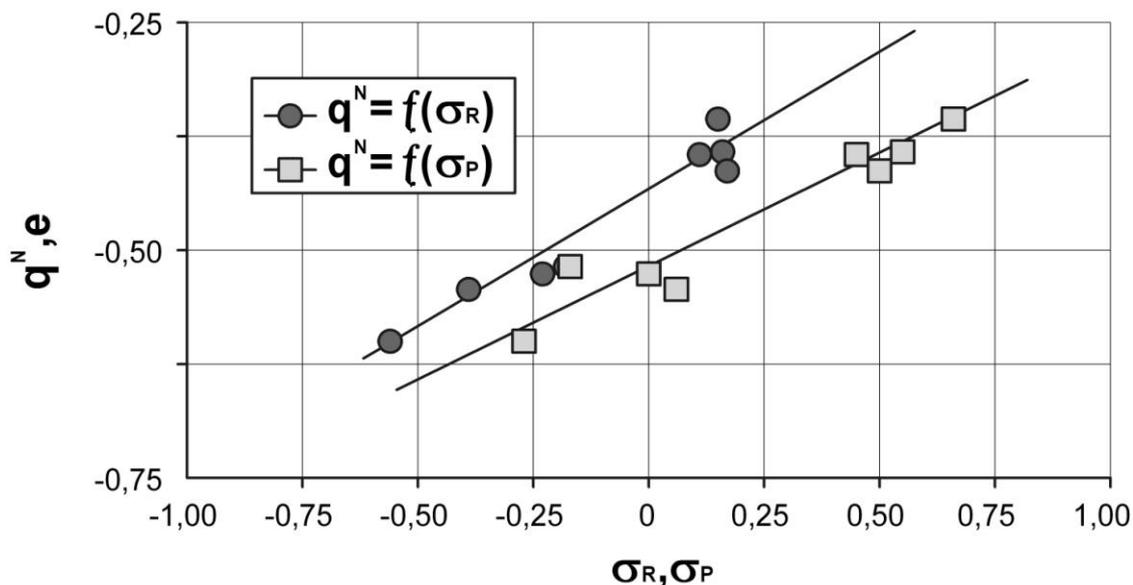


Рис. 4.13. Зависимости значений q^N в ПС иминов 3.9, 4.17, 4.19, 4.21–4.25 от σ_R - и σ_P -констант С-заместителей

значения q^C коррелируют с χ - и σ_I -константами, распадаясь на два независимых уравнения (рис. 4.14): одно – для иминов, в которых у иминного атома углерода находятся элементы второго периода (подгр. 1) (табл. 4.21, ур. 4.142–4.145), второе – для иминов с углеродсодержащими С-заместителями (подгр. 2) (ур. 4.146–4.149). При корреляции же с σ_R - и σ_P -константами в подгруппу 1 входят лишь π -электронодонорные заместители (ур. 4.150–4.153), а подгруппа 2 остается без изменений (ур. 4.154–4.157) (рис. 4.15). Повышение электроотрицательности заместителей R в подгруппе 1 увеличивает положительный заряд на иминном атоме углерода, тогда как в подгруппе 2 – снижает его. Увеличение значений q^C в подгруппе 1 при движении слева направо по периоду обусловлено ростом электроотрицательности С-заместителей. Снижение же значений q^C в подгруппе 2 с увеличением электроотрицательности заместителей, по-видимому, связано с доминирующим влиянием взаимодействий, переносящих электронную плотность к иминному атому углерода ($nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ и аналогичные взаимодействия НЭП гетероатомов, содержащихся в С-заместителях) и компенсирующего альтернативное влияние электроотрицатель-

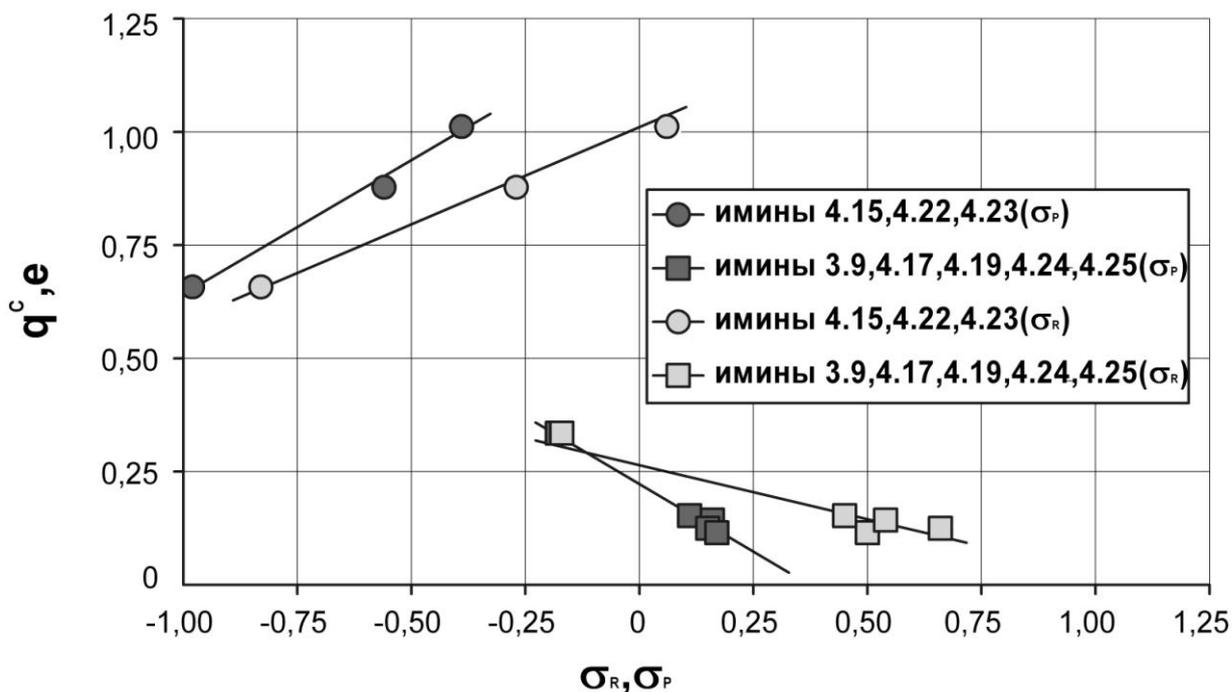


Рис. 4.14. Зависимости значений q^C в ПС иминов 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.22–4.25 от σ_i -констант и электроотрицательностей С-заместителей

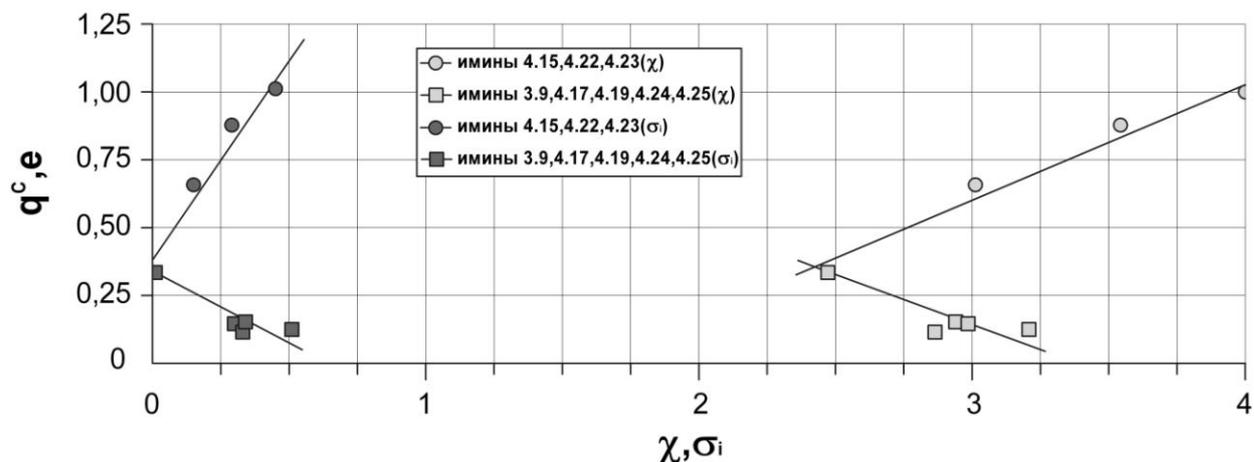


Рис. 4.15. Зависимости значений q^C в ПС иминов 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.22–4.25 от σ_R - и σ_P -констант С-заместителей

ности С-заместителей. В случае же π -электронодонорных заместителей (подгр.1) компенсирующего влияния рассматриваемых взаимодействий, несмотря на их большую энергию, недостаточно для погашения влияния электроотрицательности С-заместителей вследствие более широкого

диапазона ее изменения. С этим выводом согласуются в 1,5–3,5 раза большие по абсолютной величине значения коэффициентов a для подгруппы 1 по сравнению с подгруппой 2 при корреляции с χ -, σ_i - и σ_R -константами.

Противоположные знаки при коэффициенте a в корреляциях с константами С-заместителей для подгрупп 1 и 2 показывают, что в одной корреляционной зависимости нельзя одновременно рассматривать С-заместители различной природы, даже в пределах одного периода. В этой связи нами проанализированы данные работы [59], в которой отмечалось, что заряды на иминном атоме углерода для производных формальдимины $\text{HN}=\text{CHR}$ коррелируют лишь с χ -константами С-заместителей. Для анализа мы использовали значения q^C в ПС и значения χ -, σ_i -, σ_R - и σ_P -констант, приведенные в [59]; при этом С-заместители по аналогии с вышеизложенным разбиты на 3 подгруппы: А) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{OMe}, \text{OCF}_3, \text{F}$; Б) $\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{CN}, \text{CHO}$ и В) $\text{R} = \text{SiH}_3, \text{PH}_2, \text{SH}$. В этом случае для подгруппы А наблюдаются корреляции не только с χ -, но и с σ_i -константами (r 1,00 и 0,95), а при исключении данных для CH_3 и OCF_3 – и с σ_P - и σ_R -константами (r 0,97 и 0,85); для подгруппы Б – корреляции с σ_i -, σ_P - и σ_R -константами (r –0,96, –0,97 и –0,96), корреляция с χ -константами отсутствует. Как и в рассмотренных выше подгруппах 1 и 2, во всех случаях для подгрупп А и Б наблюдаются противоположные знаки коэффициента a , указывающие на разнонаправленность влияния констант на заряд на атоме углерода. Для подгруппы В наблюдается корреляция с χ -, σ_i - и σ_R -константами (r 0,98, 0,91 и –0,99) и отсутствует – с σ_P -константами. Последнее, вероятно, обусловлено противоположной зависимостью значений q^C от σ_i - и σ_R -констант, тогда как для группы А они изменяются в одном направлении. Таким образом, анализ расчетных данных работы [59] полностью согласуется с нашими данными и, соответственно, подтверждает наши выводы.

Отрицательные заряды на атоме азота синхронно возрастают с увеличением положительных зарядов на иминном атоме углерода

(соединения подгруппы 2 и имин 4.8) и снижаются при переходе к фторсодержащему имину 4.23 (рис. 4.16). На наш взгляд, зависимость, наблюдающаяся в левой части графика подтверждает доминирующее влияние на изменение зарядов переноса электронной плотности за счет внутримолекулярных взаимодействий, тогда как правая часть графика – на доминирующее влияние электроотрицательности С-заместителя. При этом большие отрицательные заряды на атоме азота для π -электронодонорных заместителей, несмотря на их более высокую электроотрицательность, обусловлены большим переносом электронной плотности от С-заместителей в результате взаимодействий $n_R \rightarrow \pi_{C=N}^*$.

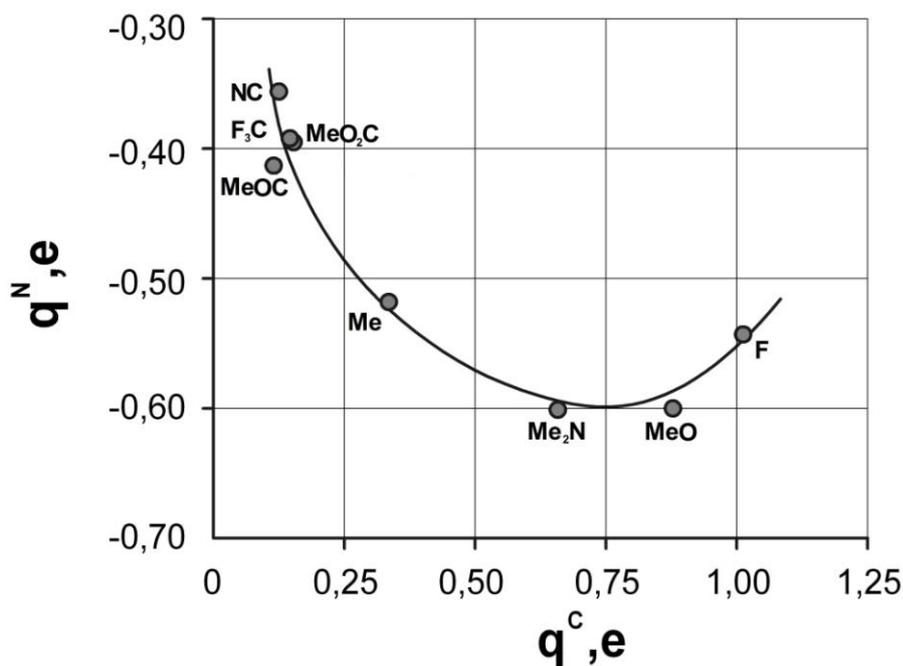


Рис. 4.16. Зависимость значений q^N в ПС иминов 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.22–4.25 от значений q^C

Таким образом, независимо от электронных свойств С-заместителей топомеризация N-алкилиминов происходит путем инверсии атома азота (в отдельных случаях с минорным вкладом вращательной компоненты). Основное влияние на барьер инверсии оказывают взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями заместителей у иминного атома углерода в ОС.

При учете влияния С-заместителей необходимо рассматривать двухэлектронные и четырехэлектронные взаимодействия – барьеры инверсии снижаются с увеличением по абсолютной величине суммы энергий взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ и $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ или энергий взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$. Эти взаимодействия оказывают доминирующее влияние на длину связи C=N – увеличение их энергий приводит к укорочению связи, способствует топомеризации иминов по инверсионному механизму с одновременным уменьшением барьера инверсии. Изменение электротрицательности углеродсодержащих С-заместителей оказывает более сильное влияние на изменение барьеров инверсии атома азота, чем изменение электроотрицательности элементов 2-го периода в заместителях при иминном атоме углерода. Заряд на атоме азота в основном зависит от эффекта сопряжения, тогда как заряд на атоме углерода – от электроотрицательности (индукционного эффекта) С-заместителей. Рост электроотрицательности элементов 2-го периода в С-заместителях повышает положительный заряд на иминном атоме углерода, тогда как увеличение электроотрицательности углеродсодержащих групп снижает его; при этом положительный заряд на иминном атоме углерода для иминов с этими С-заместителями коррелирует со значениями χ^- , σ_i^- , σ_R^- , σ_P^- -констант по различным линейным зависимостям, отличающимся знаком и величиной тангенса угла наклона. Соответственно, в корреляционных уравнениях не корректно одновременно рассматривать влияние С-заместителей различной природы. Характер изменения зарядов на атомах азота и углерода иминогруппы в зависимости от С-заместителя указывает на доминирующее влияние переноса электронов за счет внутримолекулярных взаимодействий для углеродсодержащих групп и электроотрицательности для π -электронодонорных С-заместителей.

РАЗДЕЛ 5

**N-СУЛЬФЕНИЛ-, N-СУЛЬФИНИЛ- И N-СУЛЬФОНИЛИМИНЫ:
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ**

Основной целью настоящей работы является исследование влияния атома серы различной степени окисления на барьеры инверсии атома азота.

Экспериментально установлено, что барьеры инверсии атома азота в N-алкил(арил)сульфенилиминах [97–99] значительно ниже, чем в соответствующих N-алкил(бензил)иминах [70, 96], несмотря сравнимые объемы N-заместителей и электроотрицательности атомов углерода и серы. Экспериментальные барьеры инверсии атома азота в N-арилсульфенил(сульфинил-, сульфонил-)иминах *n,n'*-дитолилкетона [101] и 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона [102–106] снижаются в ряду $S > SO > SO_2$. Низкие значения ΔG_i^\ddagger в N-сульфенилиминах *a priori* объяснены взаимодействием неподеленной пары электронов атома азота с 3d-орбиталями атома серы ((p-d) π -сопряжение), стабилизирующим переходное состояние инверсии [99, 101, 107]. Этот же фактор использован для объяснения снижения барьеров инверсии с увеличением степени окисления атома серы, несмотря на возрастающую электроотрицательность N-заместителя, которая должна была бы приводить, наоборот, к увеличению барьера инверсии. Отмечалось, что передача электронных эффектов заместителей через атом серы на инвертирующий атом азота в N-арилсульфенилиминах преимущественно осуществляется за счет взаимодействия $n_\pi S \rightarrow \pi_{C=N}^*$, тогда как в N-арилсульфинил- и N-арилсульфонилиминах – за счет взаимодействия $n_\pi N \rightarrow 3dS$ [96]. Снижение барьеров инверсии при переходе от N-метилсульфенил- к N-трихлорметилсульфенилимину *n,n'*-дитолилкетона объяснено взаимодействием $n_\pi N \rightarrow \sigma_{S-C}^*$ в линейном переходном состоянии инверсии [99].

Исследование электронного строения N-сульфенилформальдиминов квантово-химическими методами [110] подтвердило увеличение (p-d) π -

сопряжения в ПС инверсии и обнаружило наличие сильных внутримолекулярных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma^*_{S-X}$ и $n_\pi S \rightarrow \pi^*_{C=N}$, однако влияние их на барьеры инверсии не было рассмотрено.

5.1 N-метил- и N-сульфенилформальдимины

С целью установления факторов, влияющих на величины барьеров инверсии в N-алкил- и N-сульфенилиминах, и объяснения наблюдающихся противоречий нами рассчитаны некоторые параметры основных и переходных состояний изоэлектронных N-метил- (3.2) и N-сульфенилформальдимины (5.1) (табл. 5.1) (прилож. А, рис. А.2, прилож. Г, рис. Г.1) [173].

Из данных таблицы 5.1 следует, что введение атома серы вместо метиленовой группы приводит к увеличению заселенности НЭП атома азота, отрицательных зарядов на атоме азота и иминном атоме углерода и положительного заряда на атоме серы (q^S) по сравнению с метиленовой группой (q^{CH_2}). Эти данные свидетельствуют об электронодонорных свойствах SH-группы по сравнению с метильной группой, что не согласуется как со значениями σ_p -констант, характеризующих суммарное влияние индукционного эффекта и эффекта сопряжения (0,15 (SH) и -0,17 (Me)), так и со значениями констант, отражающих индукционное влияние (σ_i , 0,30 и 0,01, соответственно) и эффект сопряжения (σ_R , -0,15 и -0,18, соответственно) заместителей у атома азота. В то же время, уменьшение p -характера НЭП атома азота в ОС имина 5.1 по сравнению с имином 3.2 указывает на то, что формальдиминогруппа обладает большими σ -электроноакцепторными свойствами по отношению к сульфгидрильной группе, чем к метильной; другими словами, SH-группа является более слабым σ -акцептором электронов, чем метильная группа, что согласуется с меньшей электротрица-

Примечание. В данном разделе приведены структурные и энергетические параметры иминов, рассчитанные по методу B3LYP/6-31+G(d,p)

**Электронные, структурные и энергетические параметры
иминов 3.2 и 5.1**

H ₂ C=NXH	H ₂ C=NCH ₃		H ₂ C=NSH	
	ОС	ПС	ОС	ПС
N ^{LP} ,e	1,915	1,818	1,948	1,829
q ^N ,e	-0,434	-0,493	-0,565	-0,706
q ^C ,e	-0,114	-0,037	-0,139	-0,103
q ^{CH₂(S)} ,e	-0,073	-0,003	0,143	0,358
θ _{C=N-X} , °	117,99	179,28	117,21	175,69
% p	69,34	100,00	59,24	99,69
l _{C=N} , Å	1,268	1,240	1,276	1,257
E(nN), кДж/моль	-937,22	-527,57	-1159,42	-659,63
ΔE(nN), кДж/моль	409,65		499,79	
ΔE _i ^z , кДж/моль	118,0		89,8	

тельностью атома серы по сравнению с атомом углерода. Увеличение длины связи C=N в имине 5.1 по сравнению с имином 3.2, по-видимому, связано с π-электронодонорным влиянием атома серы.

Обращает на себя внимание увеличение в переходных состояниях инверсии иминов отрицательных зарядов на атомах азота в N-метил- и, особенно, в N-сульфенилпроизводном с одновременным уменьшением заселенностей НЭП атомов азота, отрицательных зарядов на иминных атомах углерода и заместителях у азота. Наблюдающиеся изменения зарядов в случае имина 3.2 обусловлены увеличением электроотрицательности атома азота в ПС, по сравнению с ОС вследствие перехода из sp²- в sp-гибридное состояние. В имине 5.1 наряду с этим фактором, по-видимому, большое влияние оказывает перенос электронной плотности от атома серы к атомам иминогруппы, приводящий к значительному увеличению положительного

заряда на атоме серы. Уменьшение заселенности НЭП атома азота в ПС, вероятно, вызвано переносом электронной плотности от атома азота к связям С–Н.

Наблюдающееся резкое – на 28,2 кДж/моль – уменьшение барьера инверсии в имине 5.1 по сравнению с имином 3.2 не может быть связано со стерическими причинами, поскольку свободная конформационная энергия группы SH (3,8 кДж/моль) значительно меньше, чем метильной группы (7,1 кДж/моль) [174]. При этом, снижение барьера инверсии, с одной стороны, согласуется (хотя и не объясняет изменения величины ΔE_i^{\ddagger}) с меньшей электроотрицательностью атома серы по сравнению с атомом углерода и наблюдающимися изменениями распределения зарядов в молекуле, с другой – не согласуется с большим *s*-характером НЭП атома азота и увеличением разности энергий НЭП атома азота между ПС и ОС, так как в соответствии с общепринятыми закономерностями такие изменения должны способствовать повышению барьера инверсии [54].

С целью анализа возникших противоречий нами проведена оценка влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии иминов 3.2 и 5.1 (табл. 5.2) с помощью подхода, приведенного в разд. 3.1. При этом мы выделили 8 групп, учитывающих взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями связей метиленовой группы иминного фрагмента (гр. 1), орбиталями связей С(S)–Н (гр. 2) и орбиталями Ридберга атомов при атоме азота (гр. 3), орбиталей связей N–C(S) и метиленовой группы иминного фрагмента (гр. 4), орбиталей связей C=N и N–C(S) (гр. 5), C=N и C(S)–Н (гр. 6), НЭП атома серы с орбиталями связи C=N (гр. 7) и НЭП атомов азота и серы (гр. 8).

Анализ взаимодействий группы 1 обнаруживает, что они способствуют снижению барьера инверсии в N-метилимине 3.2 и практически не влияют на значения ΔE_i^{\ddagger} в N-сульфенилимине 5.1 ($\Delta \Sigma E^1$ соответственно равны –24,3 и –1,8 кДж/моль), что обусловлено в последнем случае в основном уменьшением разности энергий двухэлектронных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$

Таблица 5.2

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 3.2 и 5.1

№	H ₂ C=NR	H ₂ C=NCH ₃			H ₂ C=NSH			№	H ₂ C=NR	H ₂ C=NCH ₃			H ₂ C=NSH		
	Состояние	ОС	ПС	ΔΣE ⁱ	ОС	ПС	ΔΣE ⁱ		Состояние	ОС	ПС	ΔΣE ⁱ	ОС	ПС	ΔΣE ⁱ
	Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль													
1	nN↔σ _{CH2}	63,2	146,0		53,2	132,9		6	σ _{C=N} ↔σ _{C(S)-H}	15,8	0,0		4,1	0,0	
	nN→σ* _{CH2}	-63,1	-170,2		-46,2	-127,7			π _{C=N} ↔σ _{C(S)-H}	53,4	50,2		0,0	0,0	
	ΣE ¹	0,1	-24,2	-24,3	7,0	5,2	-1,8		σ _{C(S)-H} →σ* _{C=N}	-12,8	-34,9		-8,0	-11,1	
2	nN↔σ _{C(S)-H}	45,1	97,1		30,2	58,7		7	σ _{C(S)-H} →π* _{C=N}	-28,6	-42,2		0,0	0,0	
	nN→σ* _{C(S)-H}	-27,4	-77,6		-6,6	-58,0			σ _{C=N} →σ* _{C(S)-H}	0,0	0,0		0,0	0,0	
	ΣE ²	17,7	19,5	1,8	23,6	0,7	-22,9		π _{C=N} →σ* _{C(S)-H}	-23,9	-20,9		0,0	0,0	
3	nN→RY* _{C(CH2)}	-19,3	-13,4		-23,5	-12,1		8	ΣE ⁶	3,9	-47,8	-51,7	-3,9	-11,1	-7,2
	nN→RY* _{C(S)}	-10,4	-6,6		-11,4	-39,2			n _σ S↔σ _{C=N}	-	-		3,6	0,0	
	ΣE ³	-29,7	-20,0	9,7	-34,9	-51,3	-16,4		n _π S↔π _{C=N}	-	-		54,4	62,5	
4	σ _{N-C(S)} ↔σ _{CH2}	43,7	8,0		56,7	12,4		8	n _σ S→σ* _{C=N}	-	-		-2,5	-37,7	
	σ _{N-C(S)} →σ* _{CH2}	-14,8	0,0		-23,7	0,0			n _π S→π* _{C=N}	-	-		-64,3	-145,4	
	σ _{CH2} →σ* _{N-C(S)}	-26,1	-40,0		-35,8	-43,6			ΣE ⁷	-	-	-	-8,8	-120,6	-111,8
	ΣE ⁴	2,8	-32,0	-34,8	-2,8	-31,2	-28,4		nN↔n _σ S	-	-		5,0	27,6	
5	σ _{C=N} →σ* _{N-C(S)}	-2,8	-15,4		0,0	-6,0		8	ΣE ⁸	-	-	-	5,0	27,6	22,6
	σ _{N-C(S)} →σ* _{C=N}	-2,2	-15,9		0,0	-11,1									
	ΣE ⁵	-5,0	-31,3	-26,3	0,0	-17,1	-17,1		ΔΣE ¹⁻⁸			-125,6			-183,0

между ПС и ОС.

Следует отметить, что двухэлектронные и четырехэлектронные взаимодействия группы 1 в N-сульфенилиimine слабее, чем в N-метиimine, что вызвано уменьшением энергии НЭП атома азота в имине 5.1 (на 222,2 и 132,1 кДж/моль в ОС и ПС, соответственно) вследствие отталкивания неподеленных электронных пар атомов азота и серы (взаимодействия гр. 8). Увеличение же энергий этих взаимодействий в ПС обусловлено уменьшением энергетической щели между взаимодействующими орбиталями из-за резкого (на 409,6 и 499,8 кДж/моль для иминов 3.2 и 5.1, соответственно) увеличения энергии НЭП атома азота при переходе из sp^2 -гибридного в p-состояние. Аналогичные закономерности наблюдаются и для взаимодействий группы 2.

Взаимодействия группы 2, наоборот, практически не влияют на барьер инверсии в имине 3.2 и способствуют снижению величины ΔE_i^{\ddagger} в имине 5.1 ($\Delta \Sigma E^2$ соответственно равны 1,8 и $-22,9$ кДж/моль). Однако снижение достигается не за счет изменения разности энергий двухэлектронных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{C(S)-N}^*$ между ПС и ОС, которые практически равны для этих иминов (50,2 и 51,4 кДж/моль, соответственно), а за счет значительно меньших, как абсолютных значений, так и разности энергий четырехэлектронных взаимодействий $nN \leftrightarrow \sigma_{C(S)-N}$ в сульфениimine 5.1 (52,0 и 28,5 кДж/моль).

Взаимодействия группы 3, учитывающие вклад взаимодействий НЭП атома азота с 3d-орбиталями атома серы, действительно способствуют снижению барьера инверсии в сульфениimine 5.1 (разность энергий взаимодействий $nN \rightarrow RY_s^*$ между ПС и ОС составляет 27,8 кДж/моль). При этом взаимодействия в имине 3.2 способствуют увеличению значений ΔE_i^{\ddagger} , тогда как в имине 5.1 – их снижению. В целом, разница значений $\Delta \Sigma E^3$ для иминов 3.2 и 5.1 (26,1 кДж/моль) также должна приводить к снижению барьеров инверсии в сульфениimine. Однако взаимодействия этой группы

не имеют доминирующего значения и сравнимы с влиянием взаимодействий групп 1, 2, 4, 5.

Взаимодействия групп 4 и 5 примерно одинаковы для иминов 3.2 и 5.1 и, соответственно, не должны приводить к существенному отличию их барьеров. Более того, суммарное влияние взаимодействий групп 1–5 ($\Delta\Sigma E^{1-5}$) для иминов 3.2 и 5.1 отличается незначительно и составляет $-73,9$ и $-86,6$ кДж/моль, соответственно, хотя и предполагает меньший барьер инверсии для сульфенилимина. Однако при учете отталкивания неподеленных электронных пар атомов азота и серы (гр. 8), приводящих к дестабилизации ПС инверсии имиона 5.1, барьер инверсии для него должен быть выше, чем для имиона 3.2 ($\Delta\Sigma E^{1-5,8} -64,0$ кДж/моль).

Взаимодействия группы 6, оказывающие доминирующее влияние на снижение барьера инверсии N-метиличина (значение $\Delta\Sigma E^6$ составляет 41% от $\Delta\Sigma E^{1-8}$), практически не влияют на изменение величины ΔE_i^\ddagger сульфенилимина. Решающее значение на снижение барьера инверсии имиона 5.1 по сравнению с имином 3.2 оказывают взаимодействия группы 7, превышающие в $\sim 1,6$ раза суммарное влияние остальных взаимодействий.

Соответственно, основное влияние на снижение барьеров инверсии N-сульфенилимина по сравнению с N-метиличинам оказывает не (p-d) π -сопряжение (гр. 3) и не взаимодействие $nN \rightarrow \sigma_{S-N}^*$ (гр. 2), а взаимодействия НЭП атома серы с орбиталями связи C=N (гр. 7), разница энергий которых между ПС и ОС составляет соответственно $\sim 10\%$, 28% и 61% от величины $\Delta\Sigma E^{1-8}$. Взаимодействия $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ приводят к увеличению положительного заряда на атоме серы по сравнению с метиленовой группой, удлинению связи C=N в ОС и ПС по сравнению с имином 3.2 (большее отличие в длинах связей C=N в ПС вызвано резким увеличением энергии взаимодействий $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$), большим отрицательным зарядом на иминных атомах углерода и азота. Снижение заселенности НЭП атома азота в ПС обусловлено усилением взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$ и $nN \rightarrow \sigma_{C(S)-N}^*$.

Косвенным подтверждением влияния взаимодействия $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ на барьер инверсии может быть уменьшение величин ΔG_i^\ddagger N-арилсульфенилиминов ацетона $Me_2C=NSC_6H_3-2-NO_2-4-R$ ($R=NO_2, CO_2Me, Cl, H, Me, OEt$) с увеличением π -электронодонорных свойств заместителя R [96], а также исчезновение двоевязанности между атомами азота и серы при переходе от N-арилсульфенил- к N-арилсульфонилиминам [109].

5.2 N-этил- и N-метилсульфенилимины с различными заместителями у иминного атома углерода

Выше нами показано, что основной причиной снижения барьеров инверсии атома азота в N-сульфенилформальдимине по сравнению с N-метилформальдиминном являются взаимодействия неподеленных электронных пар атома серы с орбиталями связи $C=N$. С целью верификации этого факта и обнаруженных выше закономерностей, а также исследования влияния заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии нами рассчитаны параметры основных и переходных состояний изоэлектронных N-этил- (3.3, 5.2–5.9) и N-метилсульфенилиминов (5.10–5.18) (табл. 5.3) (прилож Г, рис. Г.2–Г.18) [175]:

$R_2C=NEt$ где $R=H$ (3.3), Me (5.2), NH_2 (5.3), OH (5.4), F (5.5), CO_2H (5.6), CF_3 (5.7), CN (5.8), CHO (5.9)

$R_2C=NSMe$ где $R=H$ (5.10), Me (5.11), NH_2 (5.12), OH (5.13), F (5.14), CO_2H (5.15), CF_3 (5.16), CN (5.17), CHO (5.18)

В электронных взаимодействиях этих иминов принимают участие связи $S-C$ и $C-C$, а не $S-N$ и $C-N$, что значительно расширяет область использования обнаруженных закономерностей.

Из данных таблицы 5.3 следует, что, независимо от заместителей у иминного атома углерода, введение атома серы вместо метиленовой группы к атому азота приводит к закономерностям, аналогичным наблюдающимся в

Таблица 5.3.

Электронные, структурные и энергетические параметры иминов 3.3, 5.2–5.18

Имин	R	N ^{LP} , e	q ^N , e	q ^C , e	q ^{CH2(S)} , e	l _{C=N} , Å	%p	θ _{C=N-C(S)} , °	EnN, кДж/моль	ΔEnN, кДж/моль	ΔE _i [‡] , кДж/моль	
3.3	H	OC	1,914	-0,434	-0,112	0,144	1,269	69,22	118,17	-938,33	412,55	115,5
		ПС	1,815	-0,490	-0,037	0,214	1,242	99,99	179,58	-525,78		
5.10	H	OC	1,940	-0,583	-0,139	0,390	1,278	60,38	118,54	-1127,99	487,26	80,9
		ПС	1,816	-0,705	-0,119	0,578	1,260	99,78	176,76	-640,73		
5.2	Me	OC	1,911	-0,475	0,288	0,136	1,278	69,42	119,68	-882,48	395,95	105,0
		ПС	1,816	-0,515	0,335	0,209	1,246	99,99	179,70	-486,53		
5.11	Me	OC	1,935	-0,608	0,258	0,370	1,286	60,81	118,90	-1080,13	480,12	86,6
		ПС	1,816	-0,717	0,274	0,553	1,262	99,84	177,18	-600,01		
5.3	NH ₂	OC	1,890	-0,602	0,593	0,120	1,281	68,27	119,26	-851,34	391,88	93,5
		ПС	1,775	-0,616	0,619	0,203	1,239	99,98	179,96	-459,46		
5.12	NH ₂	OC	1,923	-0,733	0,582	0,337	1,294	58,04	117,29	-1053,93	483,91	84,0
		ПС	1,793	-0,807	0,589	0,510	1,252	99,93	178,38	-570,02		

Продолж. табл. 5.3

Имин	R		N^{LP}, e	q^N, e	q^C, e	$q^{CH_2(S)}, e$	$l_{C=N}, \text{Å}$	$\%p$	$\theta_{C=N-C(S)}, ^\circ$	$E_nN,$ кДж/моль	$\Delta E_nN,$ кДж/моль	$\Delta E_i^\ddagger,$ кДж/моль
5.4	ОН	ОС	1,876	-0,611	0,852	0,167	1,261	69,22	120,16	-899,18	387,21	86,4
		ПС	1,739	-0,598	0,857	0,217	1,219	99,79	175,78	-511,97		
5.13	ОН	ОС	1,902	-0,748	0,836	0,397	1,269	60,12	118,82	-1085,49	471,25	77,2
		ПС	1,767	-0,794	0,838	0,523	1,232	99,84	176,10	-614,24		
5.5	F	ОС	1,856	-0,542	1,011	0,180	1,239	69,76	121,57	-971,15	374,64	58,0
		ПС	1,709	-0,543	1,013	0,229	1,197	99,95	179,76	-596,51		
5.14	F	ОС	1,884	-0,694	0,995	0,426	1,247	61,24	120,77	-1147,32	453,74	48,8
		ПС	1,748	-0,750	0,995	0,538	1,211	99,91	178,95	-693,58		
5.6	CO ₂ H	ОС	1,901	-0,343	0,090	0,166	1,269	70,14	121,57	-992,20	386,31	92,7
		ПС	1,806	-0,384	0,136	0,243	1,236	99,98	179,19	-605,89		
5.15	CO ₂ H	ОС	1,924	-0,529	0,013	0,578	1,293	65,70	125,64	-1120,85	401,91	66,4
		ПС	1,819	-0,612	0,030	0,694	1,266	99,95	178,37	-718,94		

Продолж. табл. 5.3

Имин	R		N^{LP}, e	q^N, e	q^C, e	$q^{CH_2(S)}, e$	$l_{C=N}, \text{Å}$	$\%p$	$\theta_{C=N-C(S)}, ^\circ$	$E_nN,$ кДж/моль	$\Delta E_nN,$ кДж/моль	$\Delta E_i^\ddagger,$ кДж/моль
5.7	CF ₃	ОС	1,897	-0,343	0,086	0,177	1,261	71,97	125,01	-1015,23	355,68	75,4
		ПС	1,803	-0,391	0,144	0,246	1,227	99,99	179,66	-659,55		
5.16	CF ₃	ОС	1,915	-0,535	0,039	0,512	1,276	66,16	126,34	-1159,74	394,43	49,6
		ПС	1,819	-0,626	0,055	0,655	1,251	99,84	177,15	-765,31		
5.8	CN	ОС	1,904	-0,302	0,057	0,183	1,278	69,64	121,11	-1079,45	392,62	96,0
		ПС	1,797	-0,355	0,123	0,255	1,238	99,98	179,42	-686,83		
5.17	CN	ОС	1,924	-0,509	0,007	0,550	1,299	62,80	121,61	-1231,49	438,04	65,9
		ПС	1,816	-0,611	0,028	0,701	1,268	99,82	176,94	-793,45		
5.9	CHO	ОС	1,913	-0,323	0,042	0,194	1,282	70,67	123,47	-1017,99	392,99	99,3
		ПС	1,826	-0,377	0,093	0,248	1,249	99,88	176,99	-625,00		
5.18	CHO	ОС	1,931	-0,542	-0,011	0,609	1,304	64,51	124,07	-1168,01	424,78	81,5
		ПС	1,824	-0,626	0,010	0,723	1,279	99,91	177,95	-743,23		

разд. 5.1 – увеличению в ОС (ПС) длины связи C=N на 0,008–0,024 (0,013–0,030) Å, заселенности НЭП атома азота на 0,018 – 0,033 (0,000 – 0,039) e , отрицательных зарядов на атоме азота на 0,131–0,219 (0,191–0,256) e и иминном атоме углерода на 0,011–0,077 (0,018–0,106) e , положительного заряда на атоме серы на 0,217–0,415 (0,307–0,475) e , уменьшению p -характера НЭП атома азота в ОС на ~4,4–10,2% и ее энергии на 128–202 кДж/моль в ОС и 97–115 кДж/моль в ПС, увеличению разности энергий НЭП атома азота между ПС и ОС на ~15,6–92,0 кДж/моль и снижению барьеров инверсии N-метилсульфенилиминов по сравнению с N-этилиминами на 9,2–34,6 кДж/моль. Эти данные свидетельствуют об общем характере обнаруженных закономерностей, по крайней мере, для N-алкил- и N-алкилсульфенилиминов.

Заместители у иминного атома углерода оказывают существенное влияние на барьеры инверсии атома азота (табл. 5.3). При этом, как и для NH-иминов 3.1, 4.1–4.11, для N-этил- и N-метилсульфенилпроизводных 3.3, 5.2–5.9 и 5.10–5.18 отсутствует корреляция значений ΔE_i^{\neq} с χ -, σ_i - и σ_R -константами C-заместителей. Исключение данных для иминов 3.3 и 5.10 не приводит к появлению корреляций. Как и ранее, корреляции с χ - и σ_i -константами наблюдаются только для соединений 5.2–5.5 или 5.11–5.14, содержащих у иминного атома углерода Me-, H₂N-, HO- и F-заместители (табл. 5.4 ур. 5.1, 5.2 или ур. 5.3, 5.4), а с σ_R -константами – только π -электродонорные C-заместители (ур. 5.5 или ур. 5.6).

Полученные данные подтверждают сделанный ранее вывод, что корреляции барьеров инверсии атомов азота в имидах с χ - и σ -константами возможны лишь при рассмотрении производных с C-заместителями, содержащими группы ЭN_n (Э – элементы одного периода, n = 3–0); при этом, барьеры инверсии N-метилсульфенилиминов по сравнению с N-этилиминами менее чувствительны к влиянию C-заместителей, на что указывают как меньшие значения коэффициентов a в ур. 5.3 и ур. 5.4, по сравнению с ур. 5.1

и 5.2, так и меньший интервал изменения значений ΔE_i^{\neq} (37,8 и 47,0 кДж/моль, соответственно).

Таблица 5.4

Параметры зависимостей барьеров инверсии¹ атома азота от электроотрицательности² и σ -констант² С-заместителей в N-этил- и N-метилсульфенилиминах ($\Delta E_i^{\neq}=aX+b$)

Ур. №	X	a	b	r	s
5.1 ³	χ	-0,012	0,071	-0,95	0,002
5.2 ³	σ_i	-0,034	0,040	-0,92	0,003
5.3 ⁴	χ	-0,009	0,059	-0,87	0,003
5.4 ⁴	σ_i	-0,028	0,034	-0,88	0,003
5.5 ⁵	σ_R	-0,037	0,008	-1,00	0,000
5.6 ⁵	σ_R	-0,037	0,004	-1,00	0,000

Примечания:

1. Величины ΔE_i^{\neq} взяты для корреляций в а.е.
2. Значения взяты из таблицы 4.1 (разд. 4.1).
3. Имины 5.2–5.5.
4. Имины 5.11–5.14.
5. Имины 5.3–5.5.
6. Имины 5.12–5.14.

Барьеры инверсии иминов 3.3, 5.2–5.9; 5.10–5.18; 5.2–5.5 и 5.11–5.14, как и в случае NH-иминов 3.1, 4.1–4.11, не коррелируют с энергиями НЭП атомов азота, разностями энергий НЭП между ПС и ОС, *p*-характером НЭП и зарядами на атомах азота. В то же время, значения ΔE_i^{\neq} N-этилиминов 5.2–5.5 и N-метилсульфенилиминов 5.11–5.14, аналогично NH-иминам, коррелируют с заселенностью НЭП атома азота (табл. 5.5, ур. 5.7, 5.8 и ур. 5.9, 5.10). Следует отметить, что для N-метилсульфенилиминов 5.15–5.18, в которых

C-заместителями являются атомы углерода различной степени окисления, в ОС неожиданно наблюдается корреляция со значениями N^{LP} (ур. 5.11).

Величины ΔE_i^{\neq} N-этилиминов 5.2–5.5 коррелируют с зарядами на иминных атомах углерода в ОС и ПС (табл. 5.5, ур. 5.12 и 5.13), тогда как в случае N-метилсульфенилиминов 5.11–5.14 наблюдается симбатность их изменения (ур. 5.14 и 5.15).

Таблица 5.5

Параметры зависимостей барьеров инверсии¹ атома азота от заселенностей его НЭП и зарядов на атомах углерода в N-этил- и N-метилсульфенилиминах ($\Delta E_i^{\neq} = aX + b$)

Состояние	ОС					ПС				
	Ур. №	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	Ур. №	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>s</i>
N^{LP}	5.7 ²	0,316	-0,563	0,96	0,002	5.8 ²	0,154	-0,239	0,94	0,003
N^{LP}	5.9 ³	0,267	-0,483	0,91	0,003	5.10 ³	0,193	-0,316	0,87	0,003
N^{LP}	5.11 ⁴	0,725	-1,369	1,00	0,000	–	–	–	–	–
q^C	5.12 ²	-0,022	0,048	-0,91	0,003	5.13 ²	-0,024	0,049	-0,92	0,003
q^C	5.14 ³	-0,017	0,039	-0,82	0,004	5.15 ³	-0,017	0,040	-0,82	0,004

Примечания:

1. Величины ΔE_i^{\neq} взяты для корреляций в а.е.
2. Имины 5.2–5.5.
3. Имины 5.11–5.14.
4. Имины 5.15–5.18.

Особый интерес представляет исследование взаимосвязи между зарядами метиленовой группы (на атоме серы) и зарядами на иминных атомах углерода в ОС и ПС N-этилиминов 3.3, 5.2–5.9 и N-метилсульфенилиминов 5.10–5.18, отражающее передачу электронных эффектов от N-заместителя на иминный атом углерода. Графическое изображение в обоих случаях обнаруживает «параболические» зависимости одинакового характера

(рис. 5.1). На наш взгляд, такой вид зависимостей обусловлен различным вкладом электронных эффектов – в случае углеродсодержащих С-заместителей доминирующим является подача электронной плотности от заместителя у атома азота на иминный атом углерода в результате сверхсопряжения метиленовой группы или сопряжения НЭП атома серы с иминогруппой, тогда как в случае π -электронодонорных С-заместителей – преобладает влияние их электроотрицательности. Действительно, величины q^C коррелируют со значениями q^{CH_2} (q^S) как для иминов 5.2, 5.6–5.9 (табл. 5.6, ур. 5.16, 5.17), 5.11, 5.15–5.18 (ур. 5.18, 5.19), так и для иминов 5.3–5.5 (ур. 5.20, 5.21), 5.12–5.14 (ур. 5.22, 5.23); при этом, знаки коэффициентов a для этих групп иминов противоположны. Эти данные согласуются с выводами сделанными в разделе 4.2. При включении в зависимости для иминов 5.3–5.5 (ур. 5.20 и 5.21) и 5.12–5.14 (ур. 5.22, 5.23) данных для производных ацетона 5.2 и 5.11, соответственно, корреляции не наблюдаются, что еще раз указывает на правомерность отдельного рассмотрения иминов с π -электронодонорными и углеродсодержащими С-заместителями.

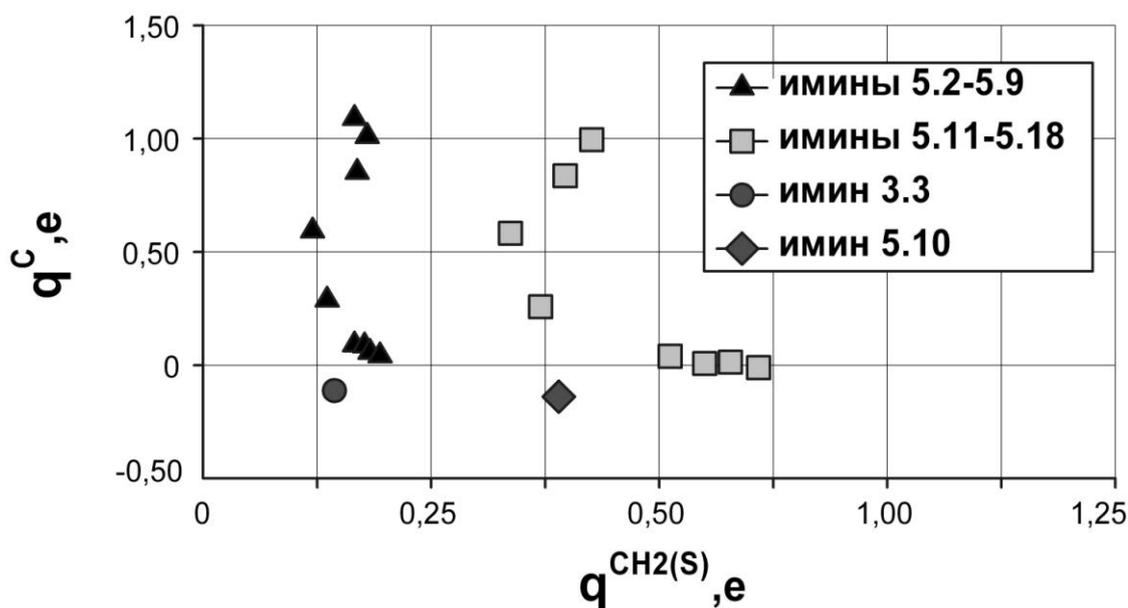


Рис. 5.1. Зависимости зарядов на иминных атомах углерода от зарядов метиленовой группы (атома серы) в ОС иминов 3.3, 5.2–5.9 (5.10–5.18).

Следует отметить, что барьеры инверсии атома азота в N-этил- и соответствующих N-метилсульфенилиминах коррелируют между собой, распадаясь на два независимых ряда: ΔE_i^{\ddagger} (имины 5.11–5.14) = $f(\Delta E_i^{\ddagger}$ (имины 5.2–5.5)) ($r = 0,98$, $a = 0,850$, рис. 5.2) и ΔE_i^{\ddagger} (имины 5.11, 5.15–18) = $f(\Delta E_i^{\ddagger}$ (имины 5.2, 5.6–5.9)) ($r = 0,95$, $a = 1,238$, рис. 5.2). Полученные зависимости указывают, что на значения ΔE_i^{\ddagger} N-этил- и N-метилсульфенилиминов электронные факторы влияют по разному ($a \neq 1$); при этом они различны для π -электронодонорных и $\sigma(\pi)$ -электроноакцепторных C-заместителей: $\Delta \Delta E_i^{\ddagger} = \Delta E_i^{\ddagger}$ (имины 5.3–5.5) – ΔE_i^{\ddagger} (имины 5.12–5.14) составляет 9,2–9,5 кДж/моль, $\Delta \Delta E_i^{\ddagger} = \Delta E_i^{\ddagger}$ (имины 5.2, 5.6–5.9) – ΔE_i^{\ddagger} (имины 5.11, 5.15–18) равно 17,8–26,3 кДж/моль.

Таблица 5.6

Параметры зависимостей зарядов на иминных атомах углерода от зарядов метиленовой группы и атомов серы в N-этил- и N-метилсульфенилиминах ($q^C = aX + b$)

Состояние	ОС					ПС				
	Ур-ние, №	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	Ур-ние, №	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>s</i>
q^{CH_2}	5.16 ¹	-4,327	0,853	-0,96	0,029	5.17 ¹	-5,095	1,395	-0,97	0,024
q^S	5.18 ²	-1,159	0,668	-0,97	0,028	5.19 ²	-1,609	1,149	-0,98	0,024
q^{CH_2}	5.20 ³	6,455	-0,191	0,98	0,036	5.21 ³	15,205	-2,460	1,00	0,012
q^S	5.22 ⁴	4,579	-0,966	1,00	0,011	5.23 ⁴	14,397	-6,732	0,99	0,028

Примечания:

1. Имины 5.2, 5.6–5.9.
2. Имины 5.11, 5.15–5.18.
3. Имины 5.3–5.5.
4. Имины 5.12–5.14.

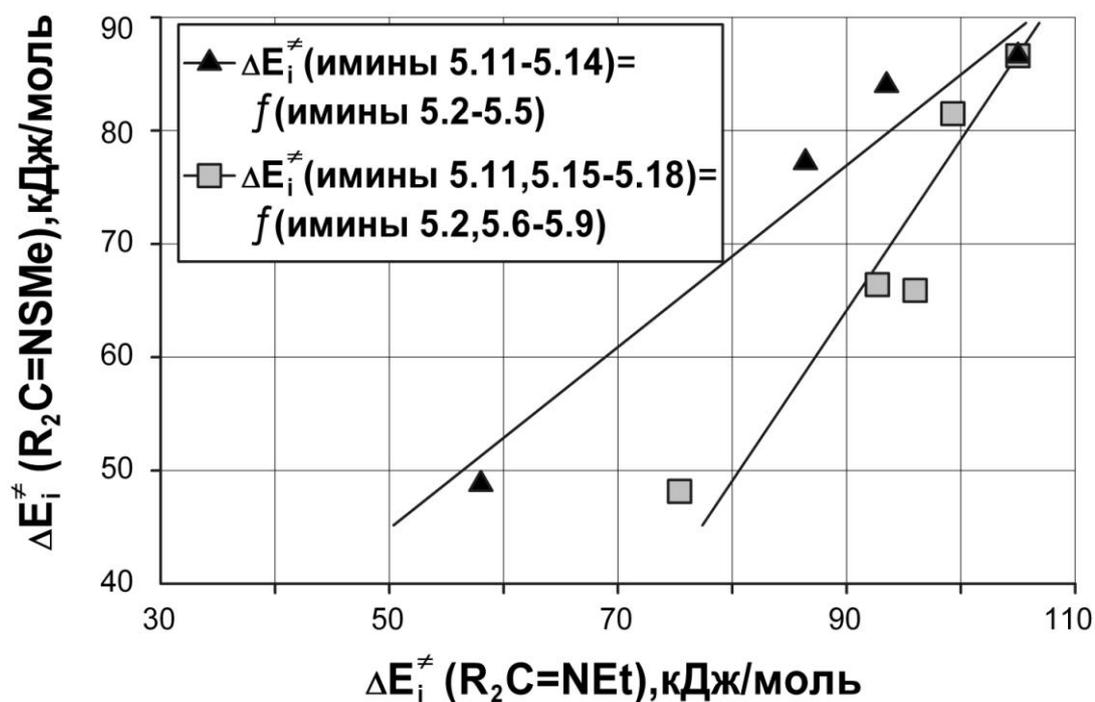


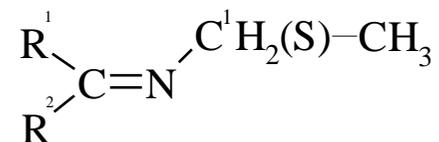
Рис. 5.2. Зависимости барьеров инверсии N-метилсульфенилиминов 5.11–5.18 от барьеров инверсии N-этилиминов 5.2–5.9.

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии N-этил- и N-метилсульфенилиминов рассмотрены взаимодействия НЭП атома азота и непосредственно связанных с ним локализованных молекулярных орбиталей. Анализ внутримолекулярных взаимодействий (табл. 5.7–5.9) проведен в соответствии с подходом, описанным в разделе 3.1. При этом мы выделили 8 групп, аналогичных группам в разделе 5.1, учитывающих взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями связей C–R (гр.1), CH₂–CH₃ (S–CH₃) (гр.2) и орбиталями Ридберга атомов при атоме азота (гр.3), орбиталей связей N–C(S) и C–R (гр.4), орбиталей связей C=N и N–C(S) (гр.5), CH₂–CH₃ (S–CH₃) и C=N (гр.6), НЭП атома S с орбиталями связи C=N (гр.7), НЭП атомов S и N (гр.8).

Анализ данных таблиц 5.7–5.9 показывает, что барьеры инверсии N-этил- и N-метилсульфенилиминов симбатно увеличиваются с ростом значений $\Delta\Sigma E^{1-8}$ (r 0,82 и 0,76, соответственно), что указывает на доминирующее влияние на барьеры выбранных взаимодействий. Низкие значения коэффициентов корреляции, вероятно, обусловлены как

Таблица 5.7

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 3.3, 5.2, 5.3, 5.10–5.12



$\text{R}_2\text{C}=\text{NEt}(\text{SMe})$	$\text{H}_2\text{C}=\text{NEt}$ (3.3)		$\text{H}_2\text{C}=\text{NSMe}$ (5.10)		$\text{Me}_2\text{C}=\text{NEt}$ (5.2)		$\text{Me}_2\text{C}=\text{NSMe}$ (5.11)		$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NEt}$ (5.3)		$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NSMe}$ (5.12)	
Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС1	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$n\text{N} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-R1(R2)}}$	69,1	144,1	57,1	128,2	80,9	138,8	61,8	123,0	59,0	109,4	44,9	98,8
$n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-R1(R2)}}^*$	-62,6	-168,4	-46,9	-124,0	-72,3	-185,2	-51,6	-142,1	-94,0	-234,3	-70,0	-192,9
ΣE^1	6,5	-24,3	10,2	4,2	8,6	-46,4	10,2	-19,1	-35,0	-124,9	-25,1	-94,1
$\Delta \Sigma E^1$	-30,8		-6,0		-55,0		-29,3		-89,9		-69,0	
$n\text{N} \leftrightarrow \sigma_{\text{C1(S)-H(C)}}$	49,7	80,8	30,0	61,9	38,9	91,3	33,5	54,3	54,9	84,6	17,6	48,2
$n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C1(S)-H(C)}}^*$	-25,9	-75,8	-9,1	-70,3	-24,0	-77,9	-9,2	-71,3	-25,0	-73,3	-4,9	-62,9
ΣE^2	23,8	5,0	20,9	-8,4	14,9	13,4	24,3	-17,0	29,9	11,3	12,7	-14,7
$\Delta \Sigma E^2$	-18,8		-29,3		-1,5		-41,3		-18,6		-27,4	
$n\text{N} \rightarrow \text{RY}^*_\text{C}$	-18,8	-11,6	-23,8	-12,5	-31,3	-17,9	-35,5	-16,3	-30,3	-18,5	-35,0	-12,2

Продолж. табл. 5.7

R ₂ C=NEt(SMe)	H ₂ C=NEt (3.3)		H ₂ C=NSMe (5.10)		Me ₂ C=NEt (5.2)		Me ₂ C=NSMe (5.11)		(H ₂ N) ₂ C=NEt (5.3)		(H ₂ N) ₂ C=NSMe (5.12)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС1	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
nN→RY* _{C1(S)}	-10,2	-5,2	-11,6	-39,7	-7,5	-5,3	-10,7	-35,5	-8,5	-4,8	-9,3	-27,3
ΣE ³	-29,0	-16,8	-35,4	-52,2	-38,8	-23,2	-46,2	-51,8	-38,8	-23,3	-44,3	-39,5
ΔΣE ³	12,2		-16,8		15,6		-5,6		15,5		4,8	
σ _{N-C1(S)} ↔σ _{C-R1(R2)}	43,6	9,0	54,7	13,6	38,0	11,3	55,6	17,5	28,1	13,5	40,7	19,6
σ _{N-C1(S)} →σ* _{C-R1(R2)}	-14,6	0,0	-22,8	0,0	-21,7	-5,9	-32,4	-3,6	-26,6	-8,0	-40,8	-7,6
σ _{C-R1(R2)} →σ* _{N-C1(S)}	-25,1	-38,7	-32,4	-39,8	-20,7	-35,1	-25,4	-37,3	-13,7	-24,8	-15,3	-25,4
ΣE ⁴	3,9	-29,7	-0,5	-26,2	-4,4	-29,7	-2,2	-23,4	-12,2	-19,3	-15,4	-13,4
ΔΣE ⁴	-33,6		-25,7		-25,3		-21,2		-7,1		2,0	
σ _{C=N} →σ* _{N-C1(S)}	-3,1	-16,2	0,0	-5,9	-3,9	-18,8	0,0	-6,9	-4,3	-19,7	0,0	-6,3
σ _{N-C1(S)} →σ* _{C=N}	-2,4	-15,7	0,0	-11,5	-3,6	-22,5	0,0	-16,0	-4,1	-25,9	0,0	-16,7
ΣE ⁵	-5,5	-31,9	0,0	-17,4	-7,5	-41,3	0,0	-22,9	-8,4	-45,6	0,0	-23,0
ΔΣE ⁵	-26,4		-17,4		-33,8		-22,9		-37,2		-23,0	

Продолж. табл. 5.7

R ₂ C=NEt(SMe)	H ₂ C=NEt (3.3)		H ₂ C=NSMe (5.10)		Me ₂ C=NEt (5.2)		Me ₂ C=NSMe (5.11)		(H ₂ N) ₂ C=NEt (5.3)		(H ₂ N) ₂ C=NSMe (5.12)	
	OC	ПС	OC	ПС	OC	ПС	OC	ПС	OC	ПС1	OC	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$\sigma_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}$	14,2	0,0	4,3	0,0	14,9	0,0	3,5	0,0	16,0	0,0	0,0	0,0
$\pi_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}$	53,1	50,7	0,0	0,0	58,1	53,5	0,0	0,0	61,7	57,6	12,3	0,0
$\sigma_{C1(S)-H,C(C)} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-11,5	-34,8	-6,6	-6,3	-8,3	-32,4	-6,0	-5,3	-8,3	-29,7	-2,7	-4,0
$\sigma_{C1(S)-H,C(C)} \rightarrow \pi_{C=N}^*$	-23,7	-42,7	0,0	0,0	-18,5	-38,8	0,0	0,0	-13,9	-30,2	-3,8	0,0
$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}^*$	0,0	0,0	0,0	0,0	-3,3	0,0	0,0	0,0	-3,6	0,0	0,0	0,0
$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}^*$	-23,7	-19,6	0,0	0,0	-20,9	-21,7	0,0	0,0	-25,8	-24,9	-6,3	0,0
ΣE^6	8,4	-46,4	-2,3	-6,3	22,0	-39,4	-2,5	-5,3	26,1	-27,2	-0,5	-4,0
$\Delta \Sigma E^6$	-54,8		-4,0		-61,4		-2,8		-53,3		-3,5	
$n_{\sigma}S \leftrightarrow \sigma_{C=N}$	-	-	3,5	0,0	-	-	3,3	2,4	-	-	13,6	3,0
$n_{\pi}S \leftrightarrow \pi_{C=N}$	-	-	54,4	62,5	-	-	51,8	61,0	-	-	35,6	66,5
$n_{\sigma}S \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-	-	-3,3	-41,8	-	-	0,0	-37,0	-	-	0,0	-33,0
$n_{\pi}S \rightarrow \pi_{C=N}^*$	-	-	-72,0	-160,4	-	-	-60,9	-138,0	-	-	-26,0	-102,3

Продолж. табл. 5.7

$R_2C=NEt(SMe)$	$H_2C=NEt$ (3.3)		$H_2C=NSMe$ (5.10)		$Me_2C=NEt$ (5.2)		$Me_2C=NSMe$ (5.11)		$(H_2N)_2C=NEt$ (5.3)		$(H_2N)_2C=NSMe$ (5.12)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС1	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
ΣE^7	–	–	–17,4	–139,7	–	–	–5,8	–111,6	–	–	23,2	–65,8
$\Delta \Sigma E^7$	–		–122,3		–		–105,8		–		–89,0	
$nN \leftrightarrow n_{\sigma}S$	–	–	4,8	21,6	–	–	5,6	21,7	–	–	23,4	17,8
$\Delta \Sigma E^8$	–		16,8		–		16,1		–		–5,6	
$\Delta \Sigma E^{1-8}$	–152,2		–204,7		–161,4		–212,8		–190,6		–210,7	

Таблица 5.8

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 5.4–5.6, 5.13–5.15

$R_2C=NEt(SMe)$	$(HO)_2C=NEt$ (5.4)		$(HO)_2C=NSMe$ (5.13)		$F_2C=NEt$ (5.5)		$F_2C=NSMe$ (5.14)		$(HO_2C)_2C=NEt$ (5.6)		$(HO_2C)_2C=NSMe$ (5.15)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R1(R2)}$	54,1	90,8	46,2	83,0	46,4	73,5	39,1	68,4	78,0	126,4	73,6	113,7
$nN \rightarrow \sigma^*_{C-R1(R2)}$	–122,6	–308,7	–90,6	–254,5	–155,9	–393,3	–114,7	–320,5	–83,9	–210,7	–58,3	–147,9

Продолж. табл. 5.8

R ₂ C=NEt(SMe)	(HO) ₂ C=NEt (5.4)		(HO) ₂ C=NSMe (5.13)		F ₂ C=NEt (5.5)		F ₂ C=NSMe (5.14)		(HO ₂ C) ₂ C=NEt (5.6)		(HO ₂ C) ₂ C=NSMe (5.15)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
ΣE ¹	-68,5	-217,9	-44,4	-171,5	-109,5	-319,8	-75,6	-252,1	-5,9	-84,3	15,3	-34,2
ΔΣE ¹	-149,4		-127,1		-210,3		-176,5		-78,4		-49,5	
nN↔σ _{C1(S)-H(C)}	52,8	78,7	29,4	43,8	54,5	73,6	33,0	43,0	59,0	89,1	39,1	55,6
nN→σ* _{C1(S)-H(C)}	-24,4	-67,5	-7,5	-57,7	-23,8	-58,1	-8,3	-48,1	-30,1	-68,5	-12,9	-69,7
ΣE ²	28,4	11,2	21,9	-13,9	30,7	15,5	24,7	-5,1	28,9	20,6	26,2	-14,1
ΔΣE ²	-17,2		-35,8		-15,2		-29,8		-8,3		-40,3	
nN→RY* _C	-25,2	-21,4	-31,4	-13,3	-23,9	-24,7	-28,1	-18,5	-25,5	-21,1	-25,5	-19,7
nN→RY* _{C1(S)}	-11,6	-4,4	-9,7	-25,3	-11,7	-3,8	-11,2	-23,5	-8,9	-5,0	-16,5	-39,0
ΣE ³	-36,8	-25,8	-41,1	-38,6	-35,6	-28,5	-39,3	-42,0	-34,4	-26,1	-42,0	-58,7
ΔΣE ³	11,0		2,5		7,1		-2,7		8,3		-16,7	
σ _{N-C1(S)} ↔σ _{C-R1(R2)}	23,4	15,2	34,2	21,2	21,4	15,5	30,4	19,5	37,9	14,4	41,9	19,8

Продолж. табл. 5.8

R ₂ C=NEt(SMe)	(HO) ₂ C=NEt (5.4)		(HO) ₂ C=NSMe (5.13)		F ₂ C=NEt (5.5)		F ₂ C=NSMe (5.14)		(HO ₂ C) ₂ C=NEt (5.6)		(HO ₂ C) ₂ C=NSMe (5.15)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$\sigma_{N-C1(S)} \rightarrow \sigma_{C-R1(R2)}^*$	-32,2	-9,4	-48,9	-8,4	-35,5	-9,8	-52,0	-8,6	-20,0	0,0	-21,9	0,0
$\sigma_{C-R1(R2)} \rightarrow \sigma_{N-C1(S)}^*$	-11,8	-18,7	-12,7	-18,4	-10,8	-14,4	-11,2	-13,9	-19,3	-34,0	-23,8	-37,0
ΣE^4	-20,6	-12,9	-27,4	-5,6	-24,9	-8,7	-32,8	-3,0	-1,4	-19,6	-3,8	-17,2
$\Delta \Sigma E^4$	7,7		21,8		16,2		29,8		-18,2		-13,4	
$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{N-C1(S)}^*$	-4,6	-19,9	0,0	-6,2	-4,5	-19,4	0,0	-6,2	-3,7	-17,5	0,0	-7,3
$\sigma_{N-C1(S)} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-4,4	-26,7	0,0	-17,1	-4,0	-26,7	0,0	-17,1	-3,8	-21,6	0,0	-17,2
ΣE^5	-9,0	-46,6	0,0	-23,3	-8,5	-46,1	0,0	-23,3	-7,5	-39,1	0,0	-24,5
$\Delta \Sigma E^5$	-37,6		-23,3		-37,6		-23,3		-31,6		-24,5	
$\sigma_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}$	16,3	0,0	4,4	0,0	13,5	0,0	5,2	0,0	11,6	0,0	3,6	0,0
$\pi_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}$	57,8	57,4	0,0	0,0	52,8	52,4	0,0	0,0	48,5	47,0	0,0	0,0
$\sigma_{C1(S)-H,C(C)} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-8,3	-27,3	-5,1	-2,3	-8,8	-24,9	0,0	-3,1	-13,1	-33,0	-10,3	-5,4
$\sigma_{C1(S)-H,C(C)} \rightarrow \pi_{C=N}^*$	-16,4	-31,7	0,0	0,0	-21,9	-35,1	0,0	0,0	-27,4	-47,4	0,0	0,0

Продолж. табл. 5.8

$R_2C=NEt(SMe)$	$(HO)_2C=NEt$ (5.4)		$(HO)_2C=NSMe$ (5.13)		$F_2C=NEt$ (5.5)		$F_2C=NSMe$ (5.14)		$(HO_2C)_2C=NEt$ (5.6)		$(HO_2C)_2C=NSMe$ (5.15)	
Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}^*$	-2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}^*$	-22,1	-22,0	0,0	0,0	-19,4	-17,5	0,0	0,0	-18,4	-16,0	0,0	0,0
ΣE^6	24,9	-23,6	-0,7	-2,3	16,2	-25,1	5,2	-3,1	1,2	-49,4	-6,7	-5,4
$\Delta \Sigma E^6$	-48,5		-1,6		-41,3		-8,3		-50,6		1,3	
$n_{\sigma}S \leftrightarrow \sigma_{C=N}$	-	-	3,1	4,0	-	-	0,0	3,5	-	-	0,0	3,0
$n_{\pi}S \leftrightarrow \pi_{C=N}$	-	-	61,9	69,6	-	-	58,4	50,0	-	-	46,1	52,3
$n_{\sigma}S \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-	-	0,0	-30,8	-	-	0,0	-25,8	-	-	-3,5	-40,3
$n_{\pi}S \rightarrow \pi_{C=N}^*$	-	-	-54,8	-105,3	-	-	-70,4	-120,3	-	-	-118,2	-191,1
ΣE^7	-	-	10,2	-62,5	-	-	-12,0	-92,6	-	-	-75,6	-176,1
$\Delta \Sigma E^7$	-		-72,7		-		-80,6		-		-100,5	
$nN \leftrightarrow n_{\sigma}S$	-	-	6,7	16,7	-	-	4,4	15,1	-	-	13,0	25,4
$\Delta \Sigma E^8$	-		10,0		-		10,7		-		12,4	
ΣE^{1-8}	-234,0		-226,2		-281,1		-280,7		-178,8		-231,2	

Таблица 5.9

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в имидах 5.7–5.9, 5.16–5.18

$R_2C=NEt(SMe)$	$(F_3C)_2C=NEt$ (5.7)		$(F_3C)_2C=NSMe$ (5.16)		$(NC)_2C=NEt$ (5.8)		$(NC)_2C=NSMe$ (5.17)		$(OHC)_2C=NEt$ (5.9)		$(OHC)_2C=NSMe$ (5.18)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$nN \leftrightarrow \sigma_{C-R1(R2)}$	82,6	130,5	74,2	115,1	73,3	135,7	64,4	116,9	82,3	131,5	70,7	114,8
$nN \rightarrow \sigma_{C-R1(R2)}^*$	-96,7	-240,1	-72,2	-178,0	-79,2	-194,0	-56,6	-139,7	-80,6	-188,4	-55,1	-131,3
ΣE^1	-14,1	-109,6	2,0	-62,9	-5,9	-58,3	7,8	-22,8	1,7	-56,9	15,6	-16,5
$\Delta \Sigma E^1$	-95,5		-64,9		-52,4		-30,6		-58,6		-32,1	
$nN \leftrightarrow \sigma_{C1(S)-H(C)}$	61,4	86,3	35,4	53,6	59,2	86,8	31,7	55,4	60,1	92,2	38,3	56,9
$nN \rightarrow \sigma_{C1(S)-H(C)}^*$	-30,1	-63,9	-12,1	-60,4	-25,8	-63,6	-10,6	-63,1	-23,4	-72,5	-12,6	-75,7
ΣE^2	31,3	22,4	23,3	-6,8	33,4	23,2	21,1	-7,7	36,7	19,7	25,7	-18,8
$\Delta \Sigma E^2$	-8,9		-30,1		-10,2		-28,8		-17,0		-44,5	
$nN \rightarrow RY_C^*$	-28,1	-19,7	-26,1	-20,8	-22,3	-16,3	-21,6	-15,8	-26,2	-11,3	-25,3	-16,7
$nN \rightarrow RY_{C1(S)}^*$	-8,6	-5,0	-14,7	-35,0	-10,0	-4,5	-13,9	-34,6	-10,0	-5,6	-12,9	-42,0
ΣE^3	-36,7	-24,7	-40,8	-55,8	-32,3	-20,8	-35,5	-50,4	-36,2	-16,9	-38,2	-58,7

Продолж. табл. 5.9

$R_2C=NEt(SMe)$	$(F_3C)_2C=NEt$ (5.7)		$(F_3C)_2C=NSMe$ (5.16)		$(NC)_2C=NEt$ (5.8)		$(NC)_2C=NSMe$ (5.17)		$(OHC)_2C=NEt$ (5.9)		$(OHC)_2C=NSMe$ (5.18)	
Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$\Delta\Sigma E^3$	12,0		-15,0		11,5		-14,9		19,3		-20,5	
$\sigma_{N-C1(S)} \leftrightarrow \sigma_{C-R1(R2)}$	36,4	17,1	46,2	23,6	33,2	10,4	41,6	16,0	32,8	14,5	42,5	19,0
$\sigma_{N-C1(S)} \rightarrow \sigma_{C-R1(R2)}^*$	-18,5	0,0	-24,9	0,0	-20,1	-2,4	-24,6	-2,2	-15,7	-2,2	-18,8	0,0
$\sigma_{C-R1(R2)} \rightarrow \sigma_{N-C1(S)}^*$	-21,9	-32,9	-24,9	-34,7	-17,0	-31,7	-19,1	-33,4	-22,3	-35,0	-23,6	-37,2
ΣE^4	-4,0	-15,8	-3,6	-11,1	-3,9	-23,7	-2,1	-19,6	-5,2	-22,7	0,1	-18,2
$\Delta\Sigma E^4$	-11,8		-7,5		-19,8		-17,5		-17,5		-18,3	
$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{N-C1(S)}^*$	-4,3	-17,9	0,0	-7,3	-2,9	-15,8	0,0	-6,5	-3,3	-14,9	0,0	-6,2
$\sigma_{N-C1(S)} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-4,4	-22,7	0,0	-18,0	-3,4	-20,6	0,0	-16,3	-3,1	-18,2	0,0	-14,6
ΣE^5	-8,7	-40,6	0,0	-25,3	-6,3	-36,4	0,0	-22,8	-6,4	-33,1	0,0	-20,8
$\Delta\Sigma E^5$	-31,9		-25,3		-30,1		-22,8		-26,7		-20,8	
$\sigma_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}$	8,8	0,0	3,3	0,0	12,5	0,0	4,4	0,0	15,4	0,0	4,6	0,0
$\pi_{C=N} \leftrightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}$	46,1	46,5	0,0	0,0	47,9	47,3	0,0	0,0	49,0	45,8	0,0	0,0

Продолж. табл. 5.9

$R_2C=NEt(SMe)$	$(F_3C)_2C=NEt$ (5.7)		$(F_3C)_2C=NSMe$ (5.16)		$(NC)_2C=NEt$ (5.8)		$(NC)_2C=NSMe$ (5.17)		$(OHC)_2C=NEt$ (5.9)		$(OHC)_2C=NSMe$ (5.18)	
Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
$\sigma_{C1(S)-H,C(C)} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-13,2	-31,5	-9,2	-5,5	-13,1	-33,4	-9,3	-6,2	-10,0	-33,0	-10,4	-4,2
$\sigma_{C1(S)-H,C(C)} \rightarrow \pi_{C=N}^*$	-31,3	-48,0	0,0	0,0	-30,4	-47,8	0,0	0,0	-29,5	-49,9	0,0	0,0
$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}^*$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-3,3	0,0	0,0	0,0
$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{C1(S)-H,C(C)}^*$	-16,0	-14,6	0,0	0,0	-17,1	-14,4	0,0	0,0	-14,6	-16,2	0,0	0,0
ΣE^6	-5,6	-47,6	-5,9	-5,5	-0,2	-48,3	-4,9	-6,2	7,0	-53,3	-5,8	-4,2
$\Delta \Sigma E^6$	-42,0		0,4		-48,1		-1,3		-60,3		1,6	
$n_\sigma S \leftrightarrow \sigma_{C=N}$	-	-	0,0	2,4	-	-	4,0	2,7	-	-	0,0	3,9
$n_\pi S \leftrightarrow \pi_{C=N}$	-	-	47,4	51,8	-	-	44,9	47,6	-	-	42,8	50,1
$n_\sigma S \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	-	-	-3,3	-37,8	-	-	-2,2	-39,7	-	-	-2,7	-40,8
$n_\pi S \rightarrow \pi_{C=N}^*$	-	-	-112,2	-183,1	-	-	-117,3	-196,2	-	-	-119,0	-193,9
ΣE^7	-	-	-68,1	-166,7	-	-	-70,6	-185,6	-	-	-78,9	-180,7
$\Delta \Sigma E^7$	-		-98,6		-		-115,0		-		-101,8	
$nN \leftrightarrow n_\sigma S$	-	-	11,8	23,0	-	-	13,0	24,2	-	-	13,6	27,0
$\Delta \Sigma E^8$	-		11,2		-		11,2		-		13,4	
$\Delta \Sigma E^{1-8}$		-178,1		-229,8		-149,1		-219,7		-160,8		-223,0

значительным вкладом в величины барьеров инверсии стерических взаимодействий между N- и C-заместителями (изменение валентного угла при атоме азота в имидах 3.3, 5.2–5.9 и 5.10–5.18 соответственно достигает $\sim 7^\circ$ и 9° , тогда как в NH-имидах оно не превышает $1,26^\circ$), так и использованием в корреляциях иминов, содержащих при иминном атоме углерода элементы разных периодов различной степени окисления. Действительно, для N-этил- и N-метилсульфенилиминов 5.2–5.5 и 5.11–5.14, содержащих при иминном атоме углерода только элементы 2-го периода в низшей степени окисления, наблюдается отличная корреляция значений ΔE_i^\ddagger и $\Delta \Sigma E^{1-8}$ (табл. 5.10, ур.5.24 и 5.25). Более того, интервалы изменения значений $\Delta \Sigma E^{1-8}$ для иминов 5.2–5.5 (119,7 кДж/моль) и 5.11–5.14 (68 кДж/моль) согласуются с интервалами изменения значений ΔE_i^\ddagger (47,0 и 37,8 кДж/моль, соответственно).

Наибольшее влияние на барьеры инверсии в N-этилимидах 3.3, 5.2–5.9, оказывают взаимодействия групп 1 и 6, тогда как в N-метилсульфенилимидах 5.10–5.18 – взаимодействия групп 1 и 7. О значительном влиянии на барьеры инверсии взаимодействий НЭП атома азота с разрыхляющими орбиталями σ -связей C-заместителей с иминным атомом углерода (гр. 1) было известно и до нашей работы [59, 99]. В то же время, в предыдущих работах не уделялось никакого внимания влиянию взаимодействий орбиталей иминогруппы с орбиталями заместителей у атома азота. В связи с этим, обнаруженный нами значительный (и даже доминирующий) вклад в изменение барьеров инверсии взаимодействий орбиталей иминогруппы с σ -связями метиленовой группы (гр. 6) в N-этилимидах или НЭП атома серы (гр. 7) в N-метилсульфенилимидах является неожиданным. Графический анализ взаимосвязи суммарных энергий взаимодействий групп 1 и 6 ($\Delta \Sigma E^{1,6} = \Delta \Sigma E^1 + \Delta \Sigma E^6$) со значениями ΔE_i^\ddagger показывает, что для N-этилиминов 5.2–5.5 и 5.2, 5.6, 5.7, 5.9 наблюдаются два независимых корреляционных уравнения (табл. 5.10, ур. 5.26 и ур. 5.27, рис. 5.3). Аналогично, для N-метилсульфе-

нилиминов 5.11–5.14 и 5.11, 5.15–5.18 также наблюдается корреляции между значениями $\Delta\Sigma E^{1,7}$ и ΔE_i^\ddagger (табл. 5.10, ур. 5.28 и ур. 5.29, рис. 5.4). При этом коэффициенты a и b для N-этил- и N-метилсульфенилиминов в уравнениях 5.26 и 5.28, 5.27 и 5.29 близки между собой, что указывает на одинаковое влияние на барьеры инверсии этих иминов одготипных C-заместителей – элементов 2-го периода в низшей степени окисления или атомов углерода различной степени окисления. В то же время, коэффициенты a и b в уравнениях 5.26 и 5.27, 5.28 и 5.29 сильно отличаются между собой даже для иминов, содержащих один и тот же заместитель у атома азота, что согласуется с выводами сделанными в разделе 4.2. При этом изменение степени окисления одного элемента, оказывает большее влияние на измене-

Таблица 5.10

Параметры зависимостей барьеров инверсии атома азота от суммарных энергий внутримолекулярных взаимодействий в N-этил- и N-метил-сульфенилиминах ($\Delta E_i^\ddagger = aX+b$)

Ур. №	X	a	b	r	s
5.24 ¹	$\Delta\Sigma E^{1-8}$	0,37	166,3	0,97	4,8
5.25 ²	$\Delta\Sigma E^{1-8}$	0,53	196,8	1,00	1,5
5.26 ¹	$\Delta\Sigma E^{1,6}$	0,32	142,8	0,97	5,1
5.27 ³	$\Delta\Sigma E^{1,6}$	1,28	254,2	0,97	3,0
5.28 ²	$\Delta\Sigma E^{1,7}$	0,31	132,3	0,96	5,0
5.29 ⁴	$\Delta\Sigma E^{1,7}$	1,18	241,2	0,98	3,3
5.30 ^{1,2}	$\Delta\Sigma E^{1,6(7)}$	0,33	139,3	0,94	6,5
5.31 ^{3,4}	$\Delta\Sigma E^{1,6(7)}$	1,18	241,2	0,99	3,0

Примечания:

1. Имины 5.2–5.5.
2. Имины 5.11–5.14.
3. Имины 5.2, 5.6, 5.7, 5.9.
4. Имины 5.11, 5.15–5.18.

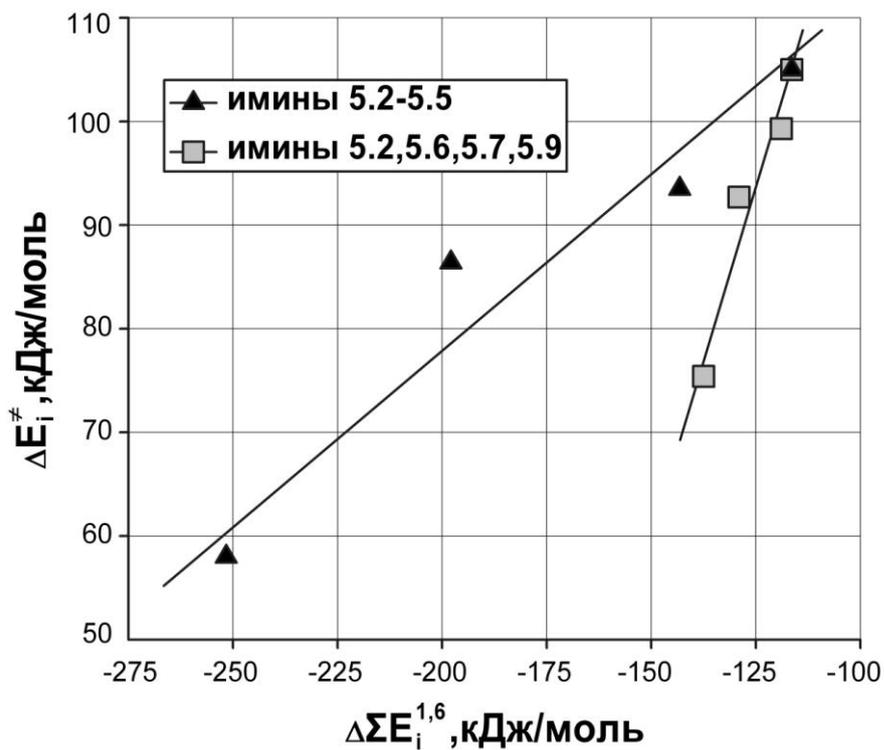


Рис. 5.3. Зависимости барьеров инверсии иминов 5.2–5.7,5.9 от суммарных энергий взаимодействий групп 1 и 6.

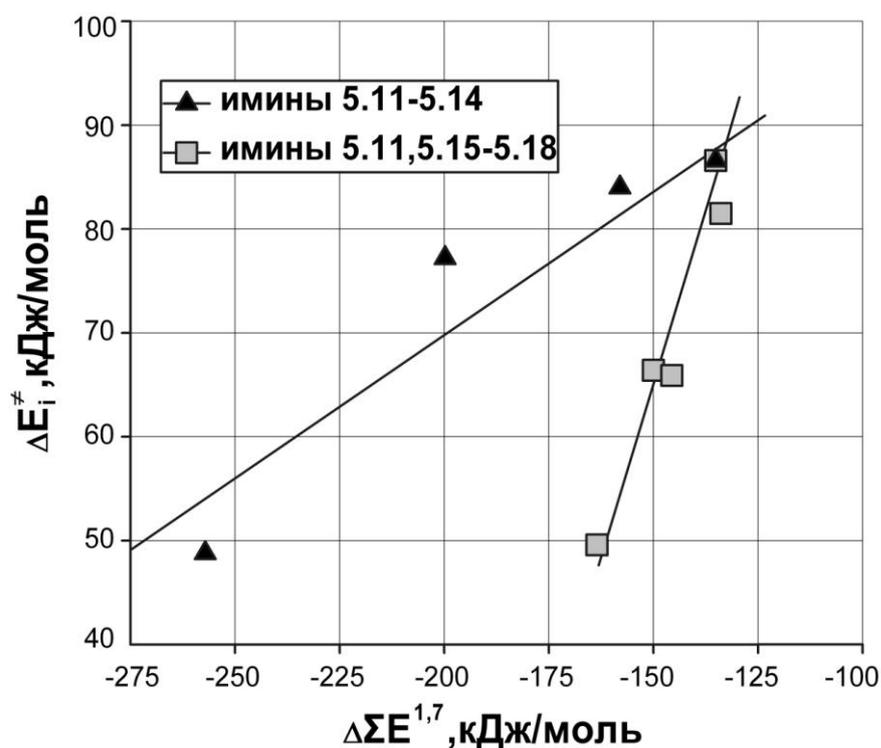


Рис. 5.4. Зависимости барьеров инверсии иминов 5.11–5.18 от суммарных энергий взаимодействий групп 1 и 7

ние барьеров инверсии, чем изменение электроотрицательности элементов одного периода (меньшее изменение значений $\Delta\Sigma E^{1,6}$ или $\Delta\Sigma E^{1,7}$ приводит к большему изменению значений ΔE_i^{\neq}).

Наблюдающиеся выше корреляции значений ΔE_i^{\neq} с величинами $\Delta\Sigma E^{1,6}$ или $\Delta\Sigma E^{1,7}$, с одной стороны, указывают на доминирующее влияние на барьеры инверсии именно рассматриваемых взаимодействий. Этот вывод убедительно подтверждается совместными корреляциями значений $\Delta\Sigma E^{1,6}$ и $\Delta\Sigma E^{1,7}$ с величинами ΔE_i^{\neq} для иминов, содержащих при иминном атоме углерода только элементы 2-го периода в низшей степени окисления (табл. 5.10, ур. 5.30, рис. 5.5) или атомы углерода различной степени окисления (ур. 5.31, рис. 5.6). Соответственно, изоэлектронные заместители у атома азота оказывают влияние лишь на абсолютные значения барьеров инверсии и не влияют на изменение характера зависимостей от заместителей у иминного атома углерода. По-видимому, это наблюдение указывает на возможность применения обнаруженных закономерностей к изоэлектронным иминам винильным анионам.

С другой стороны, обнаруженные корреляции указывают на необходимость рассмотрения взаимодействий орбиталей заместителей у атома азота и связи C=N при анализе влияния заместителей на барьеры инверсии. При этом взаимодействия орбиталей удаленных связей C-CH₃ и S-CH₃ практически не оказывают влияния на барьеры инверсии; основной вклад вносят взаимодействия орбиталей групп, непосредственно находящихся у иминного атома азота – метиленовой группы и НЭП атома серы.

Найденные энергии орбитальных взаимодействий позволяют оценить относительный вклад в снижение барьеров инверсии как ранее предложенных взаимодействий – НЭП атома азота с σ^* -орбиталями связей у иминного атома углерода ($nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$), σ^* -орбиталью связи S-C ($nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$) или с 3d-орбиталями атома серы ($nN \rightarrow RY_S^*$), так и обнаруженных нами

взаимодействий орбиталей α -групп заместителей у атома азота и связи C=N (табл. 5.7–5.9, гр. 6, 7).

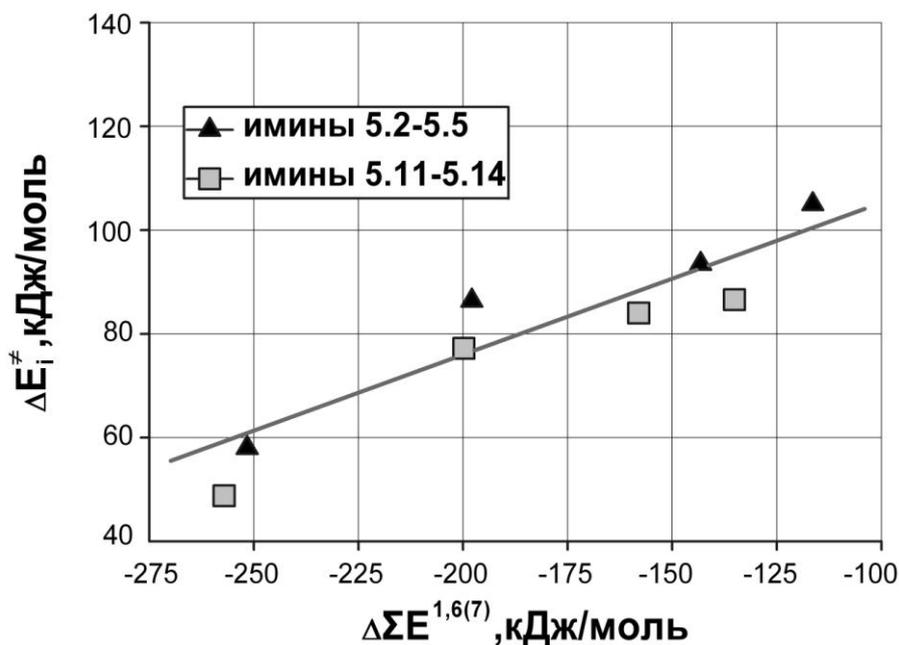


Рис. 5.5. Зависимость барьеров инверсии иминов 5.2–5.5 (5.11–5.14) от суммарных энергий взаимодействий групп 1 и 6 (7)

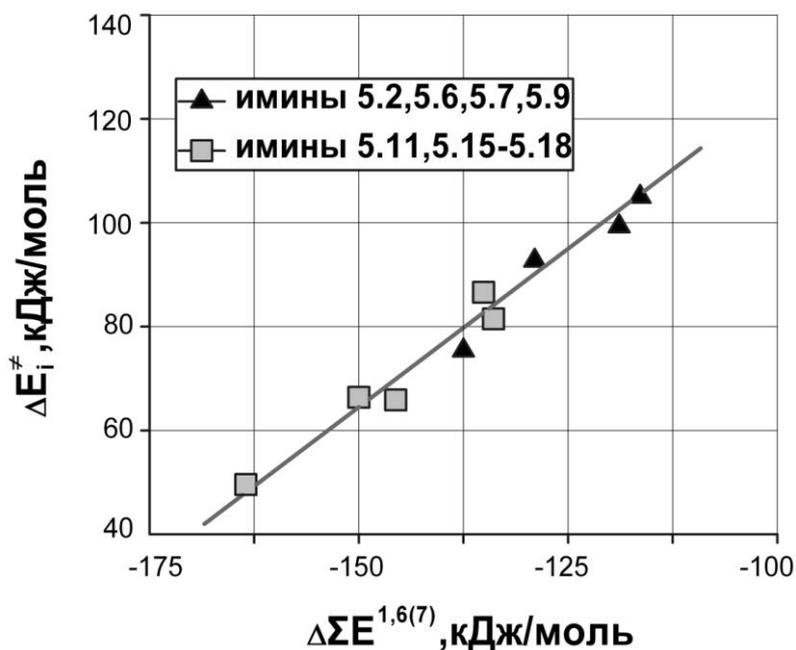


Рис. 5.6. Зависимость барьеров инверсии иминов 5.2, 5.6, 5.7, 5.9 (5.11, 5.15–5.18) от суммарных энергий взаимодействий групп 1 и 6 (7)

Изменение эффективности указанных взаимодействий в N-метилсульфенилиминах по сравнению с соответствующими N-этилиминами оценено по следующим формулам:

$$\text{а) } \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{а}} = (E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-R}}^*)_{\text{ПС}} - E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-R}}^*)_{\text{ОС}})\text{MeS} - (E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-R}}^*)_{\text{ПС}} - E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-R}}^*)_{\text{ОС}})\text{Et};$$

$$\text{б) } \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{б}} = (E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C1(S)-H,C(C)}}^*)_{\text{ПС}} - E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C1(S)-H,C(C)}}^*)_{\text{ОС}})\text{MeS} - (E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C1(S)-H,C(C)}}^*)_{\text{ПС}} - E(n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C1(S)-H,C(C)}}^*)_{\text{ОС}})\text{Et};$$

$$\text{в) } \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{в}} = (E(n\text{N} \rightarrow \text{RY}^*_{\text{C1(S)}})_{\text{ПС}} - E(n\text{N} \rightarrow \text{RY}^*_{\text{C1(S)}})_{\text{ОС}})\text{MeS} - (E(n\text{N} \rightarrow \text{RY}^*_{\text{C1(S)}})_{\text{ПС}} - E(n\text{N} \rightarrow \text{RY}^*_{\text{C1(S)}})_{\text{ОС}})\text{Et};$$

$$\text{г) } \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{г}} = \Delta \Sigma E^{6,7} \text{MeS} - \Delta \Sigma E^6 \text{Et} \quad (\Delta \Sigma E^{6,7} \text{MeS} \text{ и } \Delta \Sigma E^6 \text{Et} \text{ взяты без учета четырехэлектронных взаимодействий } \sigma(\pi)_{\text{C=N}} \leftrightarrow \sigma_{\text{C1(S)-H,C(C)}}; n\text{S} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{\text{C=N}})$$

Анализ полученных значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{и}}$ (табл. 5.11) показывает, что при наличии у иминного атома углерода элементов второго периода (имины 5.11–5.14 и 5.2–5.5) величины $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{а}}$ положительны, а $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{б,в,г}}$ – отрицательны. Аналогичные зависимости наблюдаются и для иминов 5.11, 5.15–5.18 и 5.2, 5.6–5.9, в которых C-заместителями являются атомы углерода различной степени окисления.

Следовательно, взаимодействия $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-R}}^*$, стабилизирующие ПС инверсии, меньше в N-метилсульфенилиминах и должны приводить к повышению их барьеров инверсии по сравнению с соответствующими N-этилиминами, тогда как остальные взаимодействия больше в N-метилсульфенилиминах и должны приводить к снижению их барьеров инверсии по сравнению с соответствующими N-этилиминами. Очевидно, что наибольшее влияние на снижение барьеров инверсии при замене метиленовой группы на атом серы оказывают взаимодействия орбиталей α -групп заместителей у атома азота и связи C=N ($\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{г}}$), тогда как взаимодействия НЭП атома азота с σ^* -орбиталью связи S–C ($n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{S-C}}^*$) ($\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{б}}$) или с 3d-орбиталями атома серы ($n\text{N} \rightarrow \text{RY}^*_{\text{S}}$) ($\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{в}}$) имеют подчиненное влияние – их

суммарные значения, как правило, меньше значений, рассчитанных по формуле (г). Например, значения $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{б,в,г}}$ для производных формальдимины соответственно составляют $-11,3$, $-33,1$ и $-88,4$ кДж/моль. Исключение составляют данные для иминов 5.3, 5.4 и 5.12, 5.12, содержащих у иминного атома углерода наиболее электроотрицательные элементы – атомы О или F.

Таблица 5.11

Значения $\delta E_{\text{MeS-Et}}^i$ (кДж/моль) для N-метилсульфенил- ($\text{R}_2\text{C}=\text{NSMe}$) и N-этилиминов ($\text{R}_2\text{C}=\text{NEt}$)

ИМИНЫ	5.11–5.2	5.12–5.3	5.13–5.4	5.14–5.5	5.15–5.6	5.16–5.7	5.17–5.8	5.18–5.9
R	Me	NH ₂	OH	F	CO ₂ H	CF ₃	CN	CHO
$\delta E_{\text{MeS-Et}}^a$	22,4	17,4	22,2	31,6	37,2	37,6	31,7	31,6
$\delta E_{\text{MeS-Et}}^b$	-8,2	-9,7	-7,1	-5,5	-18,4	-14,5	-14,7	-14,0
$\delta E_{\text{MeS-Et}}^в$	-27,0	-21,7	-22,8	-20,2	-26,4	-23,9	-26,2	-33,5
$\delta E_{\text{MeS-Et}}^г$	-71,5	-67,3	-46,7	-51,4	-67,3	-68,1	-78,3	-65,1
$\delta E_{\text{MeS-Et}}^д$	25,7	20,9	22,3	33,8	28,9	30,6	21,8	26,5
$\delta E_{\text{MeS-Et}}^е$	-23,7	-14,4	-8,6	-3,9	-19,6	-10,0	-7,4	-14,1
$\delta E_{\text{MeS-Et}}^ж$	-47,2	-39,2	-25,8	-47,6	-48,6	-56,2	-68,2	-39,9

Изменение эффективности взаимодействий, рассмотренных в группах 1, 2, 3, 6 и 7 (табл. 5.7–5.9) N-метилсульфенилиминов по сравнению с соответствующими N-этилиминами оценено аналогичным образом (формулы д–ж):

$$\text{д) } \delta E_{\text{MeS-Et}}^d = \Delta \Sigma E^1 \text{MeS} - \Delta \Sigma E^1 \text{Et};$$

$$\text{е) } \delta E_{\text{MeS-Et}}^e = \Delta \Sigma E^{2,8} \text{MeS} - \Delta \Sigma E^2 \text{Et};$$

$$\text{ж) } \delta E_{\text{MeS-Et}}^ж = \Delta \Sigma E^{6,7} \text{MeS} - \Delta \Sigma E^6 \text{Et}.$$

В отличие от формул а–д, они учитывают четырехэлектронные взаимодействия, оказывающие, как было показано ранее, существенное влияние на барьеры инверсии.

Анализ полученных значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{д-ж}}$ (табл. 5.11) обнаруживает те же закономерности, что и для значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{а-г}}$. Наблюдающиеся, как правило, большие различия между значениями $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{а}}$ и $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{д}}$, $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{б}}$ и $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{е}}$, $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{г}}$ и $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{ж}}$ подчеркивают необходимость учета четырехэлектронных взаимодействий при анализе влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота. Наименьшие изменения претерпевают энергии взаимодействий НЭП атома азота с орбиталями связей $\text{C-R}^1(\text{R}^2)$ для иминов, содержащих гетероатомы у иминного атома углерода; при этом значения $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{а}}$ и $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{д}}$ возрастают с увеличением электроотрицательности гетероатома. Аналогичная закономерность наблюдается и при анализе значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{б}}$ и $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{е}}$, учитывающих взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями α -заместителя у атома азота. Наибольший вклад четырехэлектронные взаимодействия вносят в величины $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{ж}}$.

Следует отметить, что введение значительно отличающихся по электроотрицательности гетероатомов к иминному атому углерода, как правило, оказывает меньшее влияние на изменение значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{и}}$, чем изменение степени окисления атома углерода в С-заместителях.

Более наглядно вклады значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{и}}$ в снижение барьеров инверсии N-метилсульфенилиминов по сравнению с соответствующими N-этилиминами отражают процентные соотношения значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{и}}$ и $\Sigma \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{и}}$ (табл. 5.12, $\% \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{и}}$). Вклады значений $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{а}}$ и $\delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{д}}$ в изменение барьеров инверсии не рассматривались, поскольку они должны приводить к повышению барьеров инверсии. Значения $\% \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{б}}$, $\% \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{в}}$ и $\% \delta E_{\text{MeS-Et}}^{\text{г}}$ показывают, что их вклад в снижение барьеров инверсии составляет 7,7–16,4; 22,0–29,8 и 57,8–68,2%, соответственно. Таким образом,

рассмотрение только двухэлектронных взаимодействий НЭП атома азота с σ^* -орбиталью связи S–C ($nN \rightarrow \sigma^*_{S-C}$), 3d-орбиталями атома серы ($nN \rightarrow RY^*_S$) и взаимодействий НЭП атома серы с орбиталями связи C=N ($nS \rightarrow \sigma(\pi)^*_{C=N}$) показывает, что доминирующий вклад в снижение барьеров инверсии при переходе от N-этилиминов к N-метилсульфенилиминам вносят взаимодействия $nS \rightarrow \sigma(\pi)^*_{C=N}$. С учетом же четырехэлектронных взаимодействий, что является более достоверным, вклады $\% \delta E^B_{MeS-Et}$, $\% \delta E^c_{MeS-Et}$ и $\% \delta E^{жк}_{MeS-Et}$ составляют 25,7–39,9; 5,4–24,2 и 45,6–67,0%, соответственно. И в этом случае основным фактором вызывающим уменьшение барьеров инверсии иминов при введении атома серы вместо метиленовой группы являются взаимодействия НЭП атома серы с орбиталями связи C=N.

Таблица 5.12

**Вклады значений δE^i_{MeS-Et} (%) в снижение барьеров инверсии
N-метилсульфенилиминов ($R_2C=NSMe$) по сравнению с
N-этилиминами ($R_2C=NEt$)**

Имины	5.11–5.2	5.12–5.3	5.13–5.4	5.14–5.5	5.15–5.6	5.16–5.7	5.17–5.8	5.18–5.9
R	Me	NH ₂	OH	F	CO ₂ H	CF ₃	CN	CHO
$\% \delta E^{\delta}_{MeS-Et}^1$	7,7	9,8	9,3	7,1	16,4	13,6	12,3	12,4
$\% \delta E^B_{MeS-Et}^1$	25,3	22,0	29,8	26,2	23,6	22,4	22,0	29,8
$\% \delta E^{\Gamma}_{MeS-Et}^1$	67,0	68,2	61,0	66,7	60,0	63,9	65,8	57,8
$\% \delta E^B_{MeS-Et}^2$	27,6	28,8	39,9	28,2	27,9	26,5	25,7	38,3
$\% \delta E^c_{MeS-Et}^2$	24,2	19,1	15,0	5,4	20,7	11,1	7,3	16,1
$\% \delta E^{жк}_{MeS-Et}^2$	48,2	52,1	45,1	66,4	51,4	62,4	67,0	45,6

Примечания:

1. Относительно значений $\Sigma \delta E^{\delta, B, \Gamma}_{MeS-Et} = \delta E^{\delta}_{MeS-Et} + \delta E^B_{MeS-Et} + \delta E^{\Gamma}_{MeS-Et}$.
2. Относительно значений $\Sigma \delta E^{B, c, жк}_{MeS-Et} = \delta E^B_{MeS-Et} + \delta E^c_{MeS-Et} + \delta E^{жк}_{MeS-Et}$.

5.3 N-Сульфенил-, N-сульфинил-, N-сульфонилимины формальдегида и ацетона

С целью установления причин, приводящих к уменьшению барьеров инверсии с увеличением степени окисления атома серы, нами рассчитаны параметры основных и переходных состояний N-сульфенил- (5.1), N-сульфинил- (5.19), N-сульфонилформальдиминов (5.20) (табл. 5.13) (прилож Г, рис. Г.19, Г.20) [176].

Таблица 5.13

Электронные, структурные и энергетические параметры иминов 5.1, 5.19, 5.20

H ₂ C=NXH	H ₂ C=NSH (5.1)		H ₂ C=NSOH(5.19)		H ₂ C=NSO ₂ H(5.20)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
N ^{LP} ,e	1,948	1,829	1,932	1,796	1,934	1,815
q ^N ,e	-0,565	-0,706	-0,627	-0,769	-0,659	-0,812
q ^C ,e	-0,139	-0,103	-0,107	-0,025	-0,051	0,038
q ^{CH₂} ,e	0,267	0,261	0,365	0,366	0,403	0,442
q ^S , e	0,143	0,358	1,154	1,263	2,041	2,154
q ^{XH}	0,298	0,445	0,292	0,403	0,256	0,370
θ _{C=N-S} , °	117,21	175,69	114,26	179,90	114,59	179,31
% p	59,24	99,69	56,28	99,80	56,52	99,98
l _{C=N} , Å	1,276	1,257	1,273	1,256	1,275	1,254
l _{N-S} , Å	1,734	1,585	1,769	1,631	1,740	1,600
E(nN), кДж/моль	-1159,42	-659,63	-1254,04	-705,73	-1288,28	-762,47
ΔE(nN), кДж/моль	499,79		548,31		525,81	
ΔE _i [‡] , кДж/моль	89,8		102,4		92,4	

Анализ приведенных данных обнаруживает, что с увеличением степени окисления атома серы уменьшается заселенность НЭП атома азота, отрицательный заряд на иминном атоме углерода и суммарный положительный заряд заместителя у атома азота (q^{XN}), возрастает отрицательный заряд на атоме азота и положительный заряд на атоме серы (q^S). Наблюдающееся увеличение отрицательного заряда на атоме азота, как и уменьшение валентного угла при нем и соответствующее снижение p -характера его НЭП достаточно неожиданны. Длины связей C=N в основных и переходных состояниях иминов 5.1, 5.19, 5.20 практически не зависят от степени окисления атома серы, тогда как длины связей N-S (l_{N-S}) значительно отличаются между собой и изменяются незакономерно. Укорочение связей C=N и N-S в ПС по сравнению с ОС вызвано переходом атома азота из sp^2 - в sp -гибридное состояние. Этой же причиной обусловлено уменьшение отрицательных значений q^C и увеличение положительных значений q^S в ПС по сравнению с ОС. Снижение отрицательных зарядов на иминных атомах углерода с увеличением степени окисления серы обусловлены ростом электроотрицательности заместителя у атома азота. Увеличение отрицательных зарядов на атоме азота с ростом электроотрицательности N-заместителя объясняется переносом электронной плотности от метиленовой группы к атому азота. В свою очередь, увеличение электроотрицательности заместителя у атома азота приводит к уменьшению энергии НЭП атома азота, ее p -характера и валентного угла при атоме азота и должно способствовать увеличению барьеров инверсии [54]. При этом разность энергий НЭП атома азота между ОС и ПС изменяется симбатно расчетным значениям ΔE_i^\ddagger . Однако максимальное значение ΔE_i^\ddagger наблюдается для N-сульфинилимина 5.19, а минимальное – для N-сульфенилимина 5.1, что не согласуется с экспериментально измеренными барьерами инверсии N-арилсульфенил(сульфинил-, сульфонил)иминов n,n' -дитолилкетона [101] и 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона [102–106]. Возможно, наблюдающиеся

противоречия объясняются изменением внутримолекулярных взаимодействий.

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов рассмотрены взаимодействия НЭП атома азота и непосредственно связанных с ним локализованных молекулярных орбиталей. Анализ внутримолекулярных взаимодействий (табл. 5.14) проведен в соответствии с подходом, описанным в разделе 3.1. При этом мы выделили 8 групп, аналогичных группам в разделе 5.1, учитывающих взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями связей C–H (гр. 1), S–H(O) (гр. 2) и орбиталями Ридберга атомов при атоме азота (гр. 3), орбиталями связей N–C(S) и C–H (гр. 4), орбиталями связей C=N и N–S (гр. 5), S–H(O) и C=N (гр. 6), НЭП атома серы с орбиталями связи C=N (гр. 7), НЭП атомов азота и атомов серы и кислорода (гр. 8).

Рассмотрение данных таблицы 5.14 показывает, что с увеличением степени окисления атома серы отрицательные значения $\Delta\Sigma E^{1-8}$ уменьшаются, что должно приводить к соответствующему увеличению барьеров инверсии атома азота. При этом сумма энергий взаимодействий групп 1–6,8 ($\Delta\Sigma E^{1-6,8}$) для иминов 5.19 и 5.20 практически одинакова (–108,2 и –106,7 кДж/моль, соответственно) и значительно больше, чем для имиона 5.1 (–71,2 кДж/моль). Соответственно, взаимодействия групп 1–6,8 в имионах 5.19 и 5.20 не должны оказывать значительного влияния на изменение барьера инверсии при переходе от N-сульфинил- к N-сульфонилимину и должны способствовать снижению их барьеров по сравнению с N-сульфенилимином. При этом, хотя взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{S-H}^*$ (гр. 2) значительно больше в ПС, чем в ОС, они не могут приводить к экспериментально наблюдающемуся снижению барьеров инверсии с увеличением степени окисления атома серы. Еще меньшее влияние на изменение значений ΔE_i^{\ddagger} оказывает возрастающее в ПС взаимодействие $nN \rightarrow RY_s^*$, отражающее участие (p-d) π -сопряжения НЭП атома азота с 3d-орбиталями атома серы. Более того, изменение этого взаимодействия при переходе из ОС в ПС максимально для N-сульфенил-

Таблица 5.14

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 5.1, 5.19, 5.20

№	Имин	S (5.1)		S(O) (5.19)		S(O) ₂ (5.20)		№	Имин	S (5.1)		S(O) (5.19)		S(O) ₂ (5.20)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
1	$nN \leftrightarrow \sigma_{CH_2}$	53,2	132,9	55,0	127,6	55,0	130,6	4	ΣE^3	-34,9	-51,3	-31,8	-38,0	-33,6	-45,6
	$nN \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$	-46,2	-127,7	-35,2	-125,9	-37,6	-123,9		$\Delta \Sigma E^3$	-16,4		-6,2		-12,0	
	ΣE^1	7,0	5,2	19,8	1,7	17,4	6,7		$\sigma_{N-S} \leftrightarrow \sigma_{CH_2}$	56,7	12,4	69,9	15,2	65,8	14,2
	$\Delta \Sigma E^1$	-1,8		-18,1		-10,7			$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$	-23,7	0,0	-30,0	0,0	-24,4	0,0
2	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-H}$	30,2	58,7	9,7	17,9	9,0	30,3	5	$\sigma_{CH_2} \rightarrow \sigma_{N-S}^*$	-35,8	-43,6	-28,9	-36,4	-27,8	-34,7
	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-O}$	0,0	0,0	12,4	22,7	10,7	16,2		ΣE^4	-2,8	-31,2	11,0	-21,2	13,6	-20,5
	$nN \rightarrow \sigma_{S-H}^*$	-6,6	-58,0	0,0	-7,9	0,0	-47,9		$\Delta \Sigma E^4$	-28,4		-32,2		-34,1	
	$nN \rightarrow \sigma_{S-O}^*$	0,0	0,0	-22,1	-66,7	-22,1	-30,4		$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{N-S}^*$	0,0	-6,0	0,0	-2,6	0,0	-6,1
	ΣE^2	23,6	0,7	0,0	-34,0	-2,4	-31,8		$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	0,0	-11,1	0,0	-6,1	0,0	-9,6
	$\Delta \Sigma E^2$	-22,9		-34,0		-29,4			ΣE^5	0,0	-17,1	0,0	-8,7	0,0	-15,7
3	$nN \rightarrow RY_C^*$	-23,5	-12,1	-23,4	-12,0	-25,0	-11,3	6	$\Delta \Sigma E^5$	-17,1		-8,7		-15,7	
	$nN \rightarrow RY_S^*$	-11,4	-39,2	-8,4	-26,0	-8,6	-34,3		$\sigma_{S-H} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	4,1	0,0	20,4	21,9	0,0	0,0

Продолж. табл. 5.14

№	Имин	S (5.1)		S(O) (5.19)		S(O) ₂ (5.20)		№	Имин	S (5.1)		S(O) (5.19)		S(O) ₂ (5.20)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
	$\sigma_{S-O} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	20,5		$nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-66,8	-183,1	-14,9	-50,2	0,0	0,0
	$\sigma_{S-H} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-8,0	-11,1	-15,9	-31,3	-10,4	-8,1		ΣE^7	-8,8	-120,6	2,2	-29,3	0,0	0,0
	$\sigma_{S-O} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	0,0	0,0	0,0	-2,8	0,0	-17,8		$\Delta \Sigma E^7$	-111,8		-31,5		0,0	
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-H}^*$	0,0	0,0	-5,0	-5,7	-5,9	0,0		$nN \leftrightarrow n_{\sigma}S$	5,0	27,6	10,1	12,3	0,0	0,0
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-O}^*$	0,0	0,0	0,0	-2,3	-14,5	-31,5		$nN \leftrightarrow nO$	0,0	0,0	2,6	9,0	9,4	10,7
	ΣE^6	-3,9	-11,1	-0,5	-18,1	-30,8	-36,9		ΣE^8	5,0	27,6	12,7	21,3	9,4	10,7
	$\Delta \Sigma E^6$	-7,2		-17,6		-6,1			$\Delta \Sigma E^8$	22,6		8,6		1,3	
7	$nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	58,0	62,5	17,1	20,9	0,0	0,0		$\Delta \Sigma E^{1-8}$	-183,0		-139,7		-106,7	

имины.

Доминирующее влияние на изменение значений ΔE_i^\ddagger оказывают взаимодействия НЭП атома серы с орбиталями связи $C=N$ (гр. 7), являющихся основной причиной снижения барьеров инверсии N-сульфенил-иминов по сравнению с N-алкилиминами. С увеличением степени окисления атома серы эти взаимодействия, как четырехэлектронные $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$, так и двухэлектронные $nS \rightarrow \sigma^*(\pi)_{C=N}^*$, значительно ослабевают в N-сульфинилимине и исчезают в N-сульфонилимине, что, в свою очередь, вызывает наблюдающееся уменьшение отрицательных значений $\Delta \Sigma E^{1-8}$ и предполагает соответствующее увеличение барьеров инверсии в этом ряду.

Таким образом, анализ внутримолекулярных взаимодействий может объяснить наблюдающееся увеличение расчетных значений барьеров инверсии при переходе от N-сульфенил- к N-сульфинилимину и не позволяет объяснить снижение расчетных барьеров инверсии при переходе от N-сульфинил- к N-сульфонилимину. Тем более, он не может объяснить экспериментально установленное снижение барьеров инверсии для N-замещенных иминов *n,n'*-дитолилкетона и бензохинона в ряду $PhS > PhSO > PhSO_2$.

Наблюдающееся изменение расчетных и экспериментальных значений барьеров инверсии может быть обусловлено увеличением стерических взаимодействий между заместителями у связи $C=N$. С этим предположением согласуется меньшее изменение значений ΔG_i^\ddagger для производных 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона по сравнению с имидами *n,n'*-дитолилкетона ($\Delta \Delta G_i^\ddagger$ 9,7 и 22,2 кДж/моль, соответственно) и увеличение значений $\theta_{C=N-S}$ для производных 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона ($119,6^\circ - 126,0^\circ$).

С целью верификации этого предположения нами рассчитаны электронные, структурные и энергетические параметры основных и переходных состояний N-сульфенил- (5.21), N-сульфинил- (5.22) и N-сульфонилиминов (5.23) ацетона (табл. 5.15) (прилож Г, рис. Г.21–Г.23) [177], в которых,

В отличие от соответствующих формальдиминов, стерические взаимодействия между заместителями у связи C=N должны оказывать значительное влияние на барьеры инверсии атома азота.

Таблица 5.15

**Электронные, структурные и энергетические параметры
иминов 5.21–5.23**

Me ₂ C=NXH	Me ₂ C=NSH (5.21)		Me ₂ C=NSOH (5.22)		Me ₂ C=NSO ₂ H (5.23)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
N ^{LP} , e	1,943	1,829	1,898	1,794	1,913	1,811
q ^N , e	-0,591	-0,721	-0,683	-0,795	-0,726	-0,844
q ^C , e	0,257	0,286	0,311	0,359	0,367	0,415
q ^{CMe₂} , e	0,320	0,306	0,395	0,421	0,478	0,505
q ^{XH}	0,271	0,415	0,288	0,374	0,248	0,339
q ^S , e	0,114	0,331	1,162	1,261	2,056	2,164
θ _{C=N-S} , °	117,68	176,00	125,80	179,9	120,19	179,80
% p	59,73	99,76	62,70	99,87	61,56	99,93
l _{C=N} , Å	1,285	1,260	1,283	1,263	1,289	1,264
l _{N-S} , Å	1,740	1,592	1,735	1,624	1,704	1,588
E(nN), кДж/моль	-1107,23	-615,21	-1117,39	-656,11	-1168,37	-711,04
ΔE(nN), кДж/моль	492,02		461,28		457,33	
ΔE _i [‡] , кДж/моль	94,5		82,5		81,8	

Анализ электронных параметров иминов 5.21–5.23 обнаруживает закономерности, аналогичные наблюдавшимся ранее для производных формальдимины – с увеличением степени окисления атома серы уменьшаются значения N^{LP} и положительные значения q^{XH}, возрастают отрицательные значения q^N и положительные значения q^C, q^{CMe₂} и q^S.

Аналогично имиnam 5.1, 5.19, 5.20 длины связей C=N в основных и переходных состояниях иминов 5.21–5.23 практически не зависят от степени окисления атома серы, тогда как длины связей N–S значительно отличаются между собой и изменяются незакономерно. В то же время, валентные углы $\theta_{C=N-S}$ и p -характер НЭП атома азота возрастают при переходе от N-сульфенил- к N-сульфинилимину и уменьшаются при переходе от N-сульфинил- к N-сульфонилимину. Увеличение электроотрицательности заместителя у атома азота приводит к уменьшению энергии НЭП атома азота и разности энергий НЭП между ОС и ПС, изменяющихся симбатно расчетным значениям ΔE_i^\ddagger . В случае производных иминов ацетона увеличение степени окисления серы приводит к снижению барьеров инверсии, аналогично указанным выше экспериментальным данным. Таким образом, вероятно, основным фактором, обеспечивающим снижение барьеров инверсии с увеличением степени окисления атома серы, является возрастание стерических взаимодействий между заместителями у иминогруппы, несмотря на увеличение электроотрицательности заместителя у атома азота.

Для оценки влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов ацетона 5.21–5.23 рассмотрены взаимодействия НЭП атома азота и непосредственно связанных с ним локализованных молекулярных орбиталей. Анализ внутримолекулярных взаимодействий проведен в соответствии с подходом, описанным в разделе 3.1. При этом выделено 8 групп, аналогичных группам приведенным в таблице 5.14 (табл. 5.16).

Рассмотрение данных таблицы 5.16 показывает, что в соответствии с отрицательными значениями $\Delta \Sigma E^{1-8}$ минимальные барьеры инверсии должны наблюдаться для N-сульфенилимина 5.21, а максимальные – для N-сульфинилимина 5.22. Как и для N-сульфенилформальдимиона 5.1, доминирующее влияние на изменение барьеров инверсии N-сульфенилимина 5.21 вносят взаимодействия гр. 7., подчиненное – взаимодействия $nN \rightarrow RY_s^*$, $nN \leftrightarrow nS$ и гр. 2. При этом, вклад взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{S-H}^*$ и $nN \rightarrow RY_s^*$ в снижение

Таблица 5.16

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 5.21–5.23

№	Имин	S (5.21)		S(O) (5.22)		S(O) ₂ (5.23)		№	Имин	S (5.21)		S(O) (5.22)		S(O) ₂ (5.23)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
1	$nN \leftrightarrow \sigma_{CC2}$	59,2	124,4	68,0	122,5	61,8	122,7	4	ΣE^3	-45,3	-47,3	-51,0	-38,8	-51,7	-49,4
	$nN \rightarrow \sigma_{CC2}^*$	-50,8	-142,0	-53,8	-137,2	-51,2	-131,6		$\Delta \Sigma E^3$	-2,0		12,2		2,3	
	ΣE^1	8,4	-17,6	14,2	-14,7	10,6	-8,9		$\sigma_{N-S} \leftrightarrow \sigma_{CC2}$	57,1	16,5	52,0	20,3	55,5	18,0
	$\Delta \Sigma E^1$	-26,0		-28,9		-19,5			$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma_{CC2}^*$	-32,9	-3,6	-28,1	-3,1	-24,6	-2,6
2	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-H}$	33,0	47,5	19,7	16,7	27,8	28,0	5	$\sigma_{CC2} \rightarrow \sigma_{N-S}^*$	-28,1	-40,3	-26,7	-33,8	-22,7	-32,0
	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-O}$	0,0	0,0	14,0	21,5	7,2	15,1		ΣE^4	-3,9	-27,4	-2,8	-16,6	8,2	-16,6
	$nN \rightarrow \sigma_{S-H}^*$	-6,7	-58,8	-2,3	-9,7	-7,3	-53,4		$\Delta \Sigma E^4$	-23,5		-13,8		-24,8	
	$nN \rightarrow \sigma_{S-O}^*$	0,0	0,0	-34,9	-68,6	-16,0	-32,1		$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{N-S}^*$	0,0	-7,2	0,0	-3,9	0,0	-8,4
	ΣE^2	26,3	-11,3	-3,5	-40,1	11,7	-42,4		$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	0,0	-15,8	0,0	-10,7	0,0	-16,1
	$\Delta \Sigma E^2$	-37,6		-36,6		-54,1			$\Delta \Sigma E^5$	0,0	-23,0	0,0	-14,6	0,0	-24,5
3	$nN \rightarrow RY_C^*$	-34,5	-14,0	-38,4	-12,4	-36,3	-12,8	6	$\Delta \Sigma E^5$	-23,0		-14,6		-24,5	
	$nN \rightarrow RY_S^*$	-10,8	-33,3	-12,6	-26,4	-15,4	-36,6		$\sigma_{S-H} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	3,4	0,0	17,8	22,9	3,0	0,0

Продолж. табл. 5.16

№	Имин	S (5.21)		S(O) (5.22)		S(O) ₂ (5.23)		№	Имин	S (5.21)		S(O) (5.22)		S(O) ₂ (5.23)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
	$\sigma_{S-O} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	0,0	0,0	0,0	2,9	17,1	24,5		$nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-52,9	-156,1	-22,5	-49,9	0,0	0,0
	$\sigma_{S-H} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-7,4	-5,6	-17,2	-25,8	-10,6	-7,2		ΣE^7	2,6	-92,3	1,4	-26,7	0,0	0,0
	$\sigma_{S-O} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	0,0	0,0	0,0	-2,8	0,0	-17,1		$\Delta \Sigma E^7$	-94,9		-28,1		0,0	
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-H}^*$	0,0	0,0	-4,0	-7,3	0,0	0,0		$nN \leftrightarrow n_{\sigma}S$	6,1	27,3	11,3	11,4	0,0	0,0
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-O}^*$	0,0	0,0	-2,8	-2,5	-32,4	-37,0		$nN \leftrightarrow nO$	0,0	0,0	2,7	8,2	0,0	9,7
	ΣE^6	-4,0	-5,6	-6,2	-12,6	-22,9	-36,8		ΣE^8	6,1	27,3	14,0	19,6	0,0	9,7
	$\Delta \Sigma E^6$	-1,6		-6,4		-13,9			$\Delta \Sigma E^8$	21,2		5,6		9,7	
7	$nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	55,5	63,8	23,9	23,2	0,0	0,0		$\Delta \Sigma E^{1-8}$	-187,4		-110,6		-124,8	

барьеров инверсии серусодержащих иминов максимален для N-сульфенилимина 5.21, несколько меньше для N-сульфонилимина 5.23 и минимален для N-сульфинилимина 5.22 (–74,6; –67,3 и –21,2 кДж/моль, соответственно). Следовательно, изменение энергий этих взаимодействий, как и взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{CC2}^*$, уменьшающихся в ряду иминов 5.21, 5.22 и 5.23 (–91,2; –83,4 и –80,4 кДж/моль, соответственно) не может приводить к снижению барьеров инверсии с увеличением степени окисления атома серы.

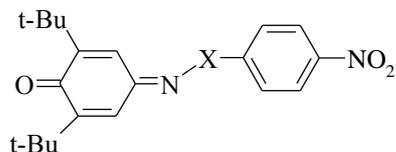
Таким образом, совместный анализ влияния изменения электроотрицательности заместителей у атома азота и внутримолекулярных взаимодействий без учета стерического взаимодействия между заместителями у иминогруппы может привести только к ложному выводу о повышении барьеров инверсии атома азота в N-серусодержащих имидах ацетона с увеличением степени окисления атома серы. Соответственно, основным фактором, определяющим снижение барьеров инверсии в этом ряду является стерические взаимодействия между заместителями у иминогруппы.

5.4 N-Арилсульфенил-, N-арилсульфинил-, N-арилсульфонилимины 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона

Для проверки сделанного выше вывода нами рассчитаны электронные, структурные и энергетические параметры *n*-нитрофенилсульфенил- (сульфинил-, сульфонил-)иминов 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона 5.24–5.26 (табл. 5.17) (прилож Г, рис. Г.24–Г.26) [177], для которых имеются данные рентгеноструктурного анализа, экспериментальные и расчетные значения барьеров инверсии.

Попарное сравнение экспериментальных и расчетных конформаций иминов 5.24–5.26 обнаруживает их практически полное совпадение. При этом одна из НЭП атома серы в имине 5.24 и НЭП атома серы в имине 5.25 располагаются практически параллельно π -орбитали связи $C=N$, обеспечивая

**Электронные, структурные и энергетические параметры
иминов 5.24–5.26**



X	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)	
	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
N^{LP}, e	1,930	1,821	1,899	1,799	1,913	1,802
q^N, e	-0,582	-0,687	-0,647	-0,748	-0,676	-0,786
q^C, e	0,190	0,198	0,233	0,265	0,270	0,308
q^{XAr}	0,357	0,494	0,315	0,397	0,255	0,334
q^S, e	0,570	0,737	1,433	1,524	2,266	2,369
% p	62,59	99,95	62,86	98,92	60,78	99,99
$\theta_{C=N-S}, ^\circ$	121,34	178,62	125,80	160,79	120,69	178,52
	119,6 ¹	–	126,0 ¹	–	121,6 ¹	–
$l_{C=N}, \text{Å}$	1,309	1,290	1,304	1,287	1,305	1,279
	1,302 ¹	–	1,303 ¹	–	1,301 ¹	–
$l_{N-S}, \text{Å}$	1,684	1,563	1,712	1,613	1,705	1,588
	1,663 ¹	–	1,661 ¹	–	1,652 ¹	–
$l_{S-C}, \text{Å}$	1,779	1,814	1,835	1,845	1,802	1,808
	1,761 ¹	–	1,807 ¹	–	1,766 ¹	–
$E(nN), \text{кДж/моль}$	-1168,37	-722,93	-1165,80	-716,58	-1192,79	-733,80
$\Delta E(nN), \text{кДж/моль}$	445,44		449,22		458,99	
$\Delta E_i^\ddagger, \text{кДж/моль}$	79,6		79,05		78,3	
	77,0 ²		76,0 ²		76,0 ²	
$\Delta G_{298}^\ddagger, \text{кДж/моль}$	79,7 ³ (80,7 ³)		70,0 ⁴ (67,1 ⁵)		72,2 ⁴	
	81,2 ⁶		–		74,9 ⁷	

Примечания:

1. Данные РСА [104]
2. Данные квантово-химических расчетов [104]
3. Определены с помощью анализа формы линии [103]
4. Определены с помощью анализа формы линии [104]
5. Определены с помощью анализа формы линии [105]
6. Определены по температуре слияния [102]
7. Определены по температуре слияния [106]

максимальное сопряжение. Экспериментальные и расчетные значения валентных углов C=N-S и длин связей C=N очень близки, тогда как длины связей S-C и, особенно, N-S различаются – расчетные значения больше данных РСА и расходятся с увеличением степени окисления атома серы. При переходе от иминов ацетона 5.21–5.23 к хинониминам 5.24–5.26 длины связей C=N увеличиваются, тогда как связей N-S, наоборот, уменьшаются. Это является следствием повышения эффективности взаимодействия $nS \rightarrow \pi^*_{C=N}$ (табл. 5.16 и 5.18) из-за снижения энергий орбиталей $\pi^*_{C=N}$ (энергии орбиталей $\pi^*_{C=N}$ в ОС для хинониминных 5.24–5.26 и иминов ацетона 5.21–5.23, соответственно равны -70,2, -68,2, -78,3 и 44,9, 2,9, -41,4 кДж/моль). При переходе от N-сульфенил- к N-сульфонилиминам значения $I_{C=N}$ и I_{N-S} иминов ацетона 5.21–5.23 и хинонимина 5.24–5.26 сближаются. Одинаковые длины связей N-S для N-сульфонилпроизводных 5.23 и 5.26, вероятно, обусловлены отсутствием взаимодействия $nS \rightarrow \pi^*_{C=N}$.

Анализ изменения электронных параметров в имидах 5.24–5.26 обнаруживает те же закономерности, что и для иминов ацетона 5.21–5.23; при этом значения N^{LP} и q^N для производных хинонимина меньше, чем для соответствующих иминов ацетона, что вызвано большей электроакцепторностью хиноидного цикла по сравнению с метильными группами. Аналогичное сравнение иминов 5.21–5.23 и 5.24–5.26 обнаруживает для последних уменьшение положительного заряда на иминном атоме углерода и его увеличение на атоме серы вследствие повышения эффективности взаимодействия $nS \rightarrow \pi^*_{C=N}$.

Расчетные и экспериментально измеренные барьеры инверсии для N-сульфенилимина 5.24 практически равны, близки для N-сульфонилимина 5.26 и отличаются – для N-сульфинилимина 5.25. Расхождение значений ΔE_i^\ddagger и ΔG_{298}^\ddagger , по-видимому, обусловлено следующим. Теоретические барьеры инверсии для S-содержащих иминов, обладающих различными по объему заместителями у атома серы (НЭП, атом кислорода и арильная группа), изначально должны быть больше экспериментальных, поскольку

при расчетах используются основные состояния с наименьшей энергией, в которых стерическое взаимодействие между заместителями у атома азота и иминного атома углерода минимально. При экспериментальном же измерении барьеров инверсии эффективный объем заместителя у атома азота в ОС возрастает вследствие его свободного вращения вокруг связи N–S и вклада всех возможных конформаций N-заместителя (в том числе, и обладающих большей внутренней энергией), что приводит к снижению экспериментальных барьеров инверсии по сравнению с расчетными. В ПС взаимодействия между заместителями у атома азота и иминного атома углерода отсутствуют, поэтому вклад возможных конформаций заместителя у атома азота в энергию ПС минимален.

Для оценки влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона 5.24–5.26 рассмотрены взаимодействия НЭП атома азота и непосредственно связанных с ним локализованных молекулярных орбиталей в соответствии с подходом, описанным в разделе 3.1. При этом выделено 8 групп, аналогичных группам приведенным в таблице 5.14 (табл. 5.18).

Рассмотрение данных таблицы 5.18 показывает, что в соответствии с отрицательными значениями $\Delta\Sigma E^{1-8}$ минимальные барьеры инверсии должны наблюдаться для N-сульфенилимина 5.24, а максимальные – для N-сульфинилимина 5.25. Как и для N-сульфенилимина ацетона 5.21, доминирующее влияние на изменение барьеров инверсии N-сульфенилимина 5.24 имеют взаимодействия гр. 7., подчиненное – взаимодействия $nN \rightarrow RY_s^*$, $nN \leftrightarrow nS$ и гр. 2. При этом, вклад взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$ и $nN \rightarrow RY_s^*$ в снижение барьеров инверсии серусодержащих иминов максимален для N-сульфенилимина 5.24, несколько меньше для N-сульфонилимина 5.26 и минимален для N-сульфинилимина 5.25 (–90,9; –69,2 и –25,2 кДж/моль, соответственно). Следовательно, изменение энергий этих взаимодействий, как и взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{CC2}^*$, несущественно возрастающих в ряду иминов

Таблица 5.18

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 5.24–5.26

№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)		№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
1	$nN \leftrightarrow \sigma_{CC2}$	66,7	111,6	66,1	112,6	64,0	115,6	4	ΣE^3	-37,1	-47,5	-39,1	-38,9	-39,0	-43,3
	$nN \rightarrow \sigma_{CC2}^*$	-50,9	-114,8	-50,5	-115,6	-50,1	-118,5		$\Delta \Sigma E^3$	-10,4		0,2		-4,3	
	ΣE^1	15,8	-3,2	15,6	-3,0	13,9	-2,9		$\sigma_{N-S} \leftrightarrow \sigma_{CC2}$	42,9	14,7	44,8	18,8	46,8	17,2
	$\Delta \Sigma E^1$	-19,0		-18,6		-16,8			$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma_{CC2}^*$	-23,0	-4,8	-22,4	-4,4	-21,7	-2,4
2	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-C}$	28,0	46,2	16,3	13,0	20,3	27,8	5	$\sigma_{CC2} \rightarrow \sigma_{N-S}^*$	-23,8	-40,0	-22,6	-31,5	-20,0	-33,4
	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-O}$	0,0	0,0	15,7	24,2	10,3	16,0		ΣE^4	-3,9	-30,1	-0,2	-17,1	5,1	-18,6
	$nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$	-13,8	-82,2	-4,4	-15,6	-8,2	-58,9		$\Delta \Sigma E^4$	-26,2		-16,9		-23,7	
	$nN \rightarrow \sigma_{S-O}^*$	0,0	0,0	-35,2	-64,6	-16,8	-32,5		$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma_{N-S}^*$	0,0	-6,3	0,0	-5,1	0,0	-7,7
	ΣE^2	14,2	-36,0	-7,6	-43,0	5,6	-47,6		$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	0,0	-13,9	0,0	-6,8	0,0	-13,7
	$\Delta \Sigma E^2$	-50,2		-35,4		-53,2			$\Delta \Sigma E^5$	0,0	-20,2	0,0	-11,9	0,0	-21,4
3	$nN \rightarrow RY_C^*$	-25,6	-13,5	-25,9	-11,7	-27,4	-13,2	6	$\Delta \Sigma E^5$	-20,2		-11,9		-21,4	
	$nN \rightarrow RY_S^*$	-11,5	-34,0	-13,2	-27,2	-11,6	-30,1		$\sigma_{S-C} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	4,5	0,0	13,5	13,1	3,4	0,0

Продолж. табл. 5.18

№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)		№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
	$\sigma_{S-O} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	0,0	0,0	0,0	4,1	18,4	24,8		$nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-83,4	-202,3	-26,3	-52,8	0,0	0,0
	$\sigma_{S-C} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-7,2	-5,4	-12,3	-14,9	-7,6	-7,6		ΣE^7	-35,9	-149,9	2,4	-14,1	0,0	0,0
	$\sigma_{S-O} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	0,0	0,0	0,0	-5,0	0,0	-17,4		$\Delta \Sigma E^7$	-114,0		-16,5		0,0	
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-C}^*$	0,0	0,0	-7,2	-11,9	0,0	0,0		$nN \leftrightarrow n_{\sigma}S$	13,1	34,0	9,3	6,2	0,0	0,0
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-O}^*$	0,0	0,0	-2,9	0,0	-33,2	-39,2		$nN \leftrightarrow nO$	0,0	0,0	2,6	13,6	0,0	13,5
	ΣE^6	-2,7	-5,4	-8,9	-14,6	-19,0	-39,4		ΣE^8	13,1	34,0	11,9	19,8	0,0	13,5
	$\Delta \Sigma E^6$	-2,7		-5,7		-20,4			$\Delta \Sigma E^8$	20,9		7,9		13,5	
7	$nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	47,5	52,4	28,7	38,7	0,0	0,0		$\Delta \Sigma E^{1-8}$	-221,8		-96,9		-126,3	

5.24, 5.25 и 5.26 (–63,9; –65,1 и –68,4 кДж/моль, соответственно) не может приводить к снижению барьеров инверсии с увеличением степени окисления атома серы.

Ранее отмечалось, что экспериментальные и расчетные значения длин связей S–C и N–S различаются, при этом расчетные значения больше данных РСА и расхождение возрастает с увеличением степени окисления атома серы. С целью решения вопроса – не приводит ли изменение длин связей к изменению относительного вклада внутримолекулярных взаимодействий в сумму взаимодействий, связанных с изменением барьера инверсии – нами рассчитаны энергии внутримолекулярных взаимодействий для ОС иминов 5.24–5.26, в которых длины связей S–C и N–S соответствуют данным РСА (табл. 5.19). Установлено, что при этом энергии отдельных взаимодействий изменяются незначительно – наибольшие изменения наблюдаются для взаимодействий, в которых участвуют НЭП атома серы (изменение энергий взаимодействий $nS \rightarrow \pi_{C=N}^*$, $nS \leftrightarrow \pi_{C=N}$ и $nN \leftrightarrow nS$ составляет 6,6, 2,6 и 2,4 кДж/моль). Изменения энергий остальных взаимодействий находится в пределах 0,1–1,3 кДж/моль. Соответственно, и величины $\Delta\Sigma E^{1-8}$ изменяются незначительно (на 1,7–5,7 кДж/моль). Таким образом, изменение рассмотренных длин связей практически не приводит к изменению вкладов энергий взаимодействий.

Отдельный интерес представляет анализ влияния заместителей у иминогруппы на эффективность рассматриваемых взаимодействий в S-производных бензохинонимина 5.24–5.26 и иминов ацетона 5.21–5.23. При этом сравнение с соответствующими производными формальдимином 5.1, 5.19, 5.20 некорректно из-за различной природы C-заместителей.

Сравнение суммарных изменений энергий взаимодействий группы 1 ($\Delta\Sigma E^1$) для иминов ацетона 5.21–5.23 (табл. 5.16) и бензохинона 5.24–5.26 (табл. 5.18) обнаруживает, что они по абсолютному значению меньше для соответствующих производных бензохинонимина. Это, с одной стороны, обусловлено меньшей разностью энергий НЭП атома азота между ПС и ОС

Таблица 5.19

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома азота в иминах 5.24–5.26, в ОС которых длины связей S–C и N–S соответствуют данным РСА

№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)		№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
1	$nN \leftrightarrow \sigma_{CC2}$	68,0	111,6	69,3	112,6	66,7	115,6	4	ΣE^3	-37,8	-47,5	-40,3	-38,9	-40,3	-43,3
	$nN \rightarrow \sigma^*_{CC2}$	-51,6	-114,8	-52,3	-115,6	-52,3	-118,5		$\Delta \Sigma E^3$	-9,7		1,4		-3,0	
	ΣE^1	16,4	-3,2	17,0	-3,0	14,4	-2,9		$\sigma_{N-S} \leftrightarrow \sigma_{CC2}$	41,8	14,7	41,6	18,8	43,7	17,2
	$\Delta \Sigma E^1$	-19,6		-20,0		-17,3			$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma^*_{CC2}$	-22,5	-4,8	-20,9	-4,4	-20,6	-2,4
2	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-C}$	29,2	46,2	17,7	13,0	22,9	27,8	5	$\sigma_{CC2} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	-23,2	-40,0	-21,7	-31,5	-18,8	-33,4
	$nN \leftrightarrow \sigma_{S-O}$	0,0	0,0	19,5	24,2	13,0	16,0		ΣE^4	-3,9	-30,1	-1,0	-17,1	4,3	-18,6
	$nN \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	-14,6	-82,2	-5,1	-15,6	-9,9	-58,9		$\Delta \Sigma E^4$	-26,2		-16,1		-22,9	
	$nN \rightarrow \sigma^*_{S-O}$	0,0	0,0	-41,2	-64,6	-20,1	-32,5		$\sigma_{C=N} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	0,0	-6,3	0,0	-5,1	0,0	-7,7
	ΣE^2	14,6	-36,0	-9,1	-43,0	5,9	-47,6		$\sigma_{N-S} \rightarrow \sigma^*_{C=N}$	0,0	-13,9	0,0	-6,8	0,0	-13,7
	$\Delta \Sigma E^2$	-50,6		-33,9		-53,5			$\Delta \Sigma E^5$	0,0	-20,2	0,0	-11,9	0,0	-21,4
3	$nN \rightarrow RY^*_C$	-25,1	-13,5	-24,3	-11,7	-26,0	-13,2	6	$\Delta \Sigma E^5$	-20,2		-11,9		-21,4	
	$nN \rightarrow RY^*_S$	-12,7	-34,0	-16,0	-27,2	-14,3	-30,1		$\sigma_{S-C} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	4,7	0,0	15,6	13,1	4,0	0,0

Продолж. табл. 5.19

№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)		№	Имин	S (5.24)		S(O) (5.25)		S(O) ₂ (5.26)	
	Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС		Состояние	ОС	ПС	ОС	ПС	ОС	ПС
	Взаимодействие	Энергия, кДж/моль							Взаимодействие	Энергия, кДж/моль					
	$\sigma_{S-O} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	0,0	0,0	0,0	4,1	22,4	24,8		$nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-90,1	-202,3	-30,9	-52,8	0,0	0,0
	$\sigma_{S-C} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	-7,8	-5,4	-14,7	-14,9	-9,4	-7,6		ΣE^7	-39,9	-149,9	3,1	-14,1	0,0	0,0
	$\sigma_{S-O} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$	0,0	0,0	0,0	-5,0	0,0	-17,4		$\Delta \Sigma E^7$	-110,0		-17,2		0,0	
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-C}^*$	0,0	0,0	-8,4	-11,9	0,0	0,0		$nN \leftrightarrow n_{\sigma}S$	15,5	34,0	7,8	6,2	0,0	0,0
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{S-O}^*$	0,0	0,0	-3,4	0,0	-40,4	-39,2		$nN \leftrightarrow nO$	0,0	0,0	2,9	13,6	0,0	13,5
	ΣE^6	-3,1	-5,4	-10,9	-14,6	-23,4	-39,4		ΣE^8	15,5	34,0	10,7	19,8	0,0	13,5
	$\Delta \Sigma E^6$	-2,3		-3,7		-16,0			$\Delta \Sigma E^8$	18,5		9,1		13,5	
7	$nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$	50,2	52,4	34,0	38,7	0,0	0,0		$\Delta \Sigma E^{1-8}$	-220,1		-92,3		-120,6	

(ΔE_{nN}) (табл. 5.15 и 5.17), с другой – значительным ослаблением энергий как четырехэлектронных $nN \leftrightarrow \sigma_{CC_2}$, так и двухэлектронных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{CC_2}^*$ в ПС (табл. 5.16 и 5.18). С увеличением степени окисления атома серы значения ΔE_{nN} для бензохинониминов возрастают, а для иминов ацетона – уменьшаются, что в случае N-сульфонилпроизводных 5.26 и 5.23 приводит к практически одинаковым значениям ΔE_{nN} (458,99 и 457,33 кДж/моль) и $\Delta \Sigma E^1$ (–16,8 и –19,5 кДж/моль). На этом основании мы считаем, что основное влияние на изменение значений $\Delta \Sigma E^1$ оказывает изменение энергий НЭП атома азота в ОС и ПС, а не электроотрицательности C-заместителей. В свою очередь, снижение энергии НЭП атома азота в производных бензохинонимина по сравнению с производными иминов ацетона вызвано большей электроноакцепторностью *n*-нитрофенильной группы по сравнению с атомом водорода.

Аналогичные закономерности для взаимодействий $nN \rightarrow RY_C^*$ по тем же причинам наблюдаются для соответствующих производных иминов бензохинона 5.24–5.26 и ацетона 5.21–5.23 (табл. 5.16 и 5.18, гр. 3). В то же время, взаимодействия $nN \rightarrow RY_S^*$ для них практически одинаковы, что, по-видимому, вызвано одновременным пропорциональным снижением энергий НЭП атома азота и 3d-орбитали атома серы при введении *n*-нитрофенильной группы вместо атома водорода.

Увеличение разности энергий взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{S-C(H)}^*$ между ПС и ОС для N-сульфонилпроизводного иминов 5.24 по сравнению с имином 5.21 (табл. 5.16 и 5.18), вероятно, обусловлено снижением энергии орбитали σ_{S-C}^* по сравнению с орбиталью σ_{S-H}^* из-за наличия *n*-нитрофенильной группы.

Увеличение разности энергий взаимодействий $nS \rightarrow \pi_{C=N}^*$ между ПС и ОС для N-сульфонилпроизводного иминов 5.24 по сравнению с имином 5.21 (табл. 5.16 и 5.18) обусловлено снижением энергии орбитали $\pi_{C=N}^*$ вследствие большей электроноакцепторности хиноидного цикла по сравнению с метильными группами.

Взаимодействия остальных групп практически не зависят от изменения электроноакцепторности заместителей у связи C=N.

В целом, введение *n*-нитрофенильной группы вместо атома водорода и хиноидного цикла вместо метильных групп для N-сульфонилиминов 5.23 и 5.26 приводит к практически одинаковому суммарному изменению энергий взаимодействий ($\Delta\Sigma E^{1-8}$ составляют $-124,8$ и $-126,3$ кДж/моль, соответственно). Это, скорее всего, является случайным совпадением. В то же время, для N-сульфинилиминов 5.22 и 5.25 значения $\Delta\Sigma E^{1-8}$ отличаются на $13,7$ кДж/моль ($-110,6$ и $96,9$ кДж/моль, соответственно), а для N-сульфенилиминов 5.21 и 5.24 – уже на $34,4$ кДж/моль ($-187,4$ и $-221,8$ кДж/моль, соответственно). По-нашему мнению, это указывает на то, что чувствительность внутримолекулярных взаимодействий в данных иминах к изменению электроноакцепторных свойств заместителей у иминного атома углерода снижается с увеличением степени окисления атома серы. В свою очередь, это связано с уменьшением вклада доминирующих взаимодействий НЭП атома серы с разрыхляющими орбиталями связи C=N. Примечательно, что для всех исследованных иминов, содержащих атом серы у атома азота внутримолекулярные взаимодействия должны приводить к снижению барьеров инверсии атома азота – максимальному для N-сульфенилиминов и минимальному для N-сульфинилиминов. Соответственно, если бы изменение барьеров инверсии атома азота в N-серусодержащих иминах определялось только относительной эффективностью внутримолекулярных взаимодействий, то максимальные значения ΔE_i^\ddagger наблюдались бы для N-сульфинилиминов, а минимальные – для N-сульфенилиминов, что не соответствует действительности.

С другой стороны, если бы на величины барьеров инверсии оказывала влияние только электроотрицательность (σ -электроноакцепторность) заместителя у атома азота, то значения ΔE_i^\ddagger возрастали бы со степенью окисления атома серы [54] (для групп SMe, S(O)Me и S(O)₂Me значения σ^* составляют $1,56$, $2,88$ и $3,68$ [179], χ $2,159$, $2,841$ и $2,999$ [170],

соответственно; для групп $SC_6H_4-NO_2-n$, $S(O)C_6H_4-NO_2-n$ и $S(O)_2C_6H_4-NO_2-n$ значения σ^* составляют 2,33, 3,24 и 3,66 [178], σ_1 0,35, 0,57 и 0,61 [179], соответственно). С этим согласуется резкое увеличение значений ΔE_i^\ddagger в N-сульфинилформальдимине 5.19 по сравнению с N-сульфенилформальдиминном 5.1, в которых минимизированы стерические взаимодействия между заместителями у иминогруппы; большой *p*-характер НЭП атома азота и валентный угол у атома азота в ОС в N-сульфенилформальдимине 5.1 по сравнению с N-сульфинил- и N-сульфонилпроизводными (табл. 5.13); уменьшение *p*-характера и значений $\theta_{C=N-S}$ в ОС в N-сульфонилиминах ацетона 5.23 и бензохинона 5.26 по сравнению с соответствующими N-сульфинилпроизводными 5.22 и 5.25 (табл. 5.15 и 5.17).

И, наконец, если бы на величины барьеров инверсии оказывало влияние только стерическое отталкивание между заместителями у связи $C=N$, то они бы снижались с увеличением объема N-заместителя [54] с ростом степени окисления атома серы (величины свободных конформационных энергий – ΔG° групп SPh, S(O)Ph и S(O)₂Ph составляют 3,4; 8,0 и 10,5 кДж/моль [174], соответственно). С этим выводом согласуется снижение значений ΔE_i^\ddagger при переходе от N-сульфинилформальдимины 5.19 к N-сульфонилформальдимину 5.20 (табл. 5.13); с увеличением степени окисления атома серы в иминах ацетона 5.21–5.23 (табл. 5.15) и бензохинона 5.24–5.26 (табл. 5.17); с увеличением объема заместителей у иминного атома углерода в N-сульфинил- и N-сульфонилиминах ацетона по сравнению с соответствующими формальдимины; с увеличением объема N-заместителей при переходе от N-замещенных иминов ацетона 5.21–5.23 (табл. 5.15) (SH, S(O)H, S(O)₂H) к соответствующим производным бензохинонимина 5.24–5.26 (табл. 5.17) ($SC_6H_4-NO_2-n$, $S(O)C_6H_4-NO_2-n$ и $S(O)_2C_6H_4-NO_2-n$).

На основании вышеизложенного можно с уверенностью утверждать, что меньшие экспериментальные барьеры инверсии для N-*n*-нитрофенилсульфенил-(сульфинил-, сульфенил-)иминов *n,n'*-дитолилкетона (см. разд. 1.3) по сравнению с соответствующими производными 2,6-ди-*трет*-

бутил-1,4-бензохинона связаны с большими стерическими взаимодействиями заместителей у связи C=N.

Таким образом, уменьшение барьеров инверсии N-метилсульфенилиминов по сравнению с N-этилиминами обусловлено доминирующим влиянием взаимодействий НЭП атома серы с орбиталями связи C=N и минорным – взаимодействий НЭП атома азота с разрыхляющей орбиталью связи S–C и с 3d-орбиталями атома серы. Снижение барьеров инверсии в ряду N-сульфенил-, N-сульфинил-, N-сульфонилиминов не может быть вызвано влиянием внутримолекулярных взаимодействий, поскольку они уменьшаются в этом же направлении. Учитывая, что увеличение в этом же ряду электроотрицательности N-заместителя способствует увеличению барьеров инверсии, основным фактором их снижения является увеличение стерических взаимодействий.

ВЫВОДЫ

В результате исследований достигнута основная цель диссертационной работы – методами квантовой химии установлена взаимосвязь между структурой иминов, их электронным строением и барьерами инверсии атома азота; на основе разработанного метода оценки влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии определены основные факторы, которые влияют на их изменение в зависимости от заместителей у иминного атома углерода, выяснены причины снижения барьеров инверсии в N-алкилсульфенилиминах по сравнению с изоэлектронными N-алкилиминами и с увеличением степени окисления атома серы в N-серусодержащих имидах.

1. Внутримолекулярные взаимодействия локализованных молекулярных орбиталей непосредственно влияют на изменение электронных параметров и барьеров инверсии иминов.

2. Возрастание барьеров инверсии при введении к иминогруппе алкильных групп вместо атомов водорода обусловлено большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода и/или увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома углерода; при этом влияние внутримолекулярных взаимодействий имеет подчиненное значение и должно способствовать снижению барьеров инверсии

3. Барьеры инверсии NH- и N-алкилиминов, которые содержат при иминном атоме углерода группы ЭN_n (ЭMe_n), где Э – элементы 2-го или 3-го периода, n=3–0, снижаются при перемещении по периоду с увеличением электроотрицательности заместителей, положительных зарядов на иминных атомах углерода и уменьшением заселенности неподеленной электронной пары атома азота. Основное влияние на изменение барьеров инверсии оказывают взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с орбиталями связи C–Э ($nN \rightarrow \sigma_{C-E}^*$ и $nN \leftrightarrow \sigma_{C-E}$).

4. Наибольшее влияние на снижение барьеров инверсии при переходе от N-алкил- к изоэлектронным N-сульфенилиминов имеют взаимодействия неподеленных электронных пар атома серы с орбиталями связи C=N ($nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ и $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$); взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с 3d-орбиталями атома серы ($nN \rightarrow 3dS$) и разрыхляющей орбиталью связи заместителя при атоме серы ($nN \rightarrow \sigma^*_{S-H(C)}$) имеют подчиненное значение.

5. Снижение барьеров инверсии с ростом степени окисления атома серы в ряду N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов обусловлено доминантным влиянием пространственного напряжения между заместителями у связи C=N; увеличение в этом ряду электроотрицательности атома серы и уменьшение энергий взаимодействий $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$, $nN \rightarrow 3dS$ и $nN \rightarrow \sigma^*_{S-H(C)}$ должно способствовать повышению барьеров инверсии.

6. Уменьшение в иминах отрицательного заряда на атоме азота при введении к нему алкильных групп вместо атомов водорода обусловлено большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода; повышение отрицательного заряда на атоме азота при увеличении длины и разветвленности N-алкильных групп и степени метилирования иминного атома углерода обусловлено переносом электронной плотности от связей C–H метильных групп.

7. Топомеризация N-алкилиминов не зависимо от свойств заместителей у иминного атома углерода происходит по инверсионному механизму.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. McAllister, M. A. Substituent effects on the structures and energies of isocyanates and imines by ab initio molecular orbital calculations [Text] / M. A. McAllister, T. T. Tidwell // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1994. – № 10. – P. 2239 – 2248.
2. Theoretical and Experimental Investigation of the Formation of *E*- and *Z*-Aldimines from the Reaction of Methylamine with Acetaldehyde [Text] / J. R. Jr. Pliego, A. F. C. Alcantara, D. P. Veloso, W. B. Almeida // J. Braz. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 10, № 5. – 381–388.
3. Jacobsen, E. N. Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions [Text] / E. N. Jacobsen // Acc. Chem. Res. – 2000. – Vol. 33, № 6. – P. 421 – 431.
4. Johnson, J. E. Mechanisms of Acid-Catalyzed *Z/E* Isomerization of Imines [Text] / J. E. Johnson, N. M. Morales, A. M. Gorczyca, D. D. Dolliver, M. A. McAllister // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66. – P. 7979 – 7985.
5. Vdovenko, S. I. Kinetics of the reaction of β -alkoxyvinyl methyl ketones with amines [Text] / S. I. Vdovenko, I. I. Gerus, J. Wojcik // J. Phys. Org. Chem. – 2001. – Vol. 14, № 8. – P. 533 – 542.
6. Egawa, T. J. Molecular Structure of 2-Butanimine, an Unstable Imine, as Studied by Gas Electron Diffraction Combined with MP2 and DFT Calculations [Text] / T. Egawa, S. Konaka // Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105, № 10. – P. 2085 – 2090.
7. Perez, P. Theoretical analysis of some substituted imine–enamine tautomerism [Text] / P. Perez, A. Tora-Labbe // Theor. Chem. Acc. – 2001. – Vol. 105, № 6. – P. 422 – 430.
8. Long, J. A. Formaldehyde Oxime \rightleftharpoons Nitrosomethane Tautomerism [Text] / J. A. Long, N. J. Harres, K. Lammertsma // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66, № 20. – P. 6762 – 6767.

9. Tahmassebi, D. Substituent effects on the stability of carbodiimides [Text] / D. Tahmassebi // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2001. – №4 – P. 613–617.
10. Neuvonen, K. Comparison of the Electronic Structures of Imine and Hydrazone Side-Chain Functionalities with the Aid of ^{13}C and ^{15}N NMR Chemical Shifts and PM3 Calculations. The Influence of C=N-Substitution on the Sensitivity to Aromatic Substitution [Text] / K. Neuvonen, F. Fulop, H. Neuvonen [et al.] // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68. – P. 2151 – 2160.
11. Fabian, W. M. F. Tautomerism in Hydroxynaphthaldehyde Anils and Azo Analogues: a Combined Experimental and Computational Study [Text] / W. M. F. Fabian, L. Antonov, D. Nedeltcheva [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2004. – Vol. 108, № 37. – P. 7603 – 7612.
12. Ab Initio and DFT Conformational Studies of Propanal, 2-Butanone, and Analogous Imines and Enamines [Text] / H. Z. Zhong, E. L. Stewart, M. K. Lontoyianni, J. P. Bowen // J. Chem. Theor. Comput. – 2005. – Vol. 1, № 2. – P. 230 – 238.
13. Thermal Isomerization at a C=N Double Bond: How Does the Mechanism Vary with the Substituent? [Text] / H. Yamataka, S. C. Ammal, T. Asano, Y. Ohga // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2005. – Vol. 78. – P. 1851 – 1855.
14. Amati, M. Synthesis of Heteroaryl Imines: Theoretical and Experimental Approach to the Determination of the Configuration of C=N Double Bond [Text] / M. Amati, C. Bonini, M. D'Auria [et al.] // J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 71, № 19. – P. 7165 – 7179.
15. Lehn, J. M. Chem. Conjecture: Imines as Unidirectional Photodriven Molecular Motors [Text] / J. M. Lehn // Chem. Eur. J. – 2006. – Vol. 12, № 23. – P. 5910 – 5915.
16. Neuvonen, H. Substituent Cross-Interaction Effects on the Electronic Character of the C=N Bridging Group in Substituted Benzylidene Anilines – Models for Molecular Cores of Mesogenic Compounds. A ^{13}C NMR Study and Comparison with Theoretical Results [Text] / H. Neuvonen, K. Neuvonen, F. Fulop // J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 71. – P. 3141 – 3148.

17. Kobychев, V. B. Theoretical study of the [1,3]-prototropic rearrangements of oximes and their ethers [Text] / V. B. Kobychев, N. M. Vitkovskaya, B. A. Trofimov // *J. Struct. Chem.* – 2008. – Vol. 49, № 2. – P. 216 – 223.

18. Maleki, F. The effect of fullerene and some electron donating/withdrawing substituents on the molecular orbitals, strength and the nature of C=N bond in a number of RCH=NR' imines: A theoretical study [Text] / F. Maleki, S. Salehzadeh // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – Vol. 1059. – P. 18 – 26.

19. Davis, F.A. Asymmetric synthesis of amino acids using sulfinimines (thiooxime *S*-oxides) [Text] / F. A. Davis, P. Zhou, B.-C. Chen // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – Vol. 27, № 1. – P. 13 – 18.

20. Balvenga, J. A simple regiospecific synthesis of substituted pyridines from 2-aza-1,3-dienes [Text] / J. Balvenga, J. Joglar, F. J. Ganzales [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1988. – Vol. 53, № 25. – P. 5960 – 5963.

21. Bowman, W.R. Synthesis of nitrogen heterocycles using tandem radical cyclisation of imines [Text] / W. R. Bowman, P. T. Stephenson, A. R. Young // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36, № 31. – P. 5623 – 5626.

22. Tubingensin A: an antiviral carbazole alkaloid from the sclerotia of *Aspergillus tubingensis* [Text] / M. R. Tepaske, J. B. Gloer, D. T. Wicklow, P. F. Dowd // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54, № 20. – P. 4743 – 4746.

23. Tashima, T. Structure of a new oligomer of glutaraldehyde produced by aldol condensation reaction. Generation of simple enols by photooxidation. Keto-enol equilibrium constants of some aliphatic systems in aqueous solution [Text] / T. Tashima M. Imai // *J. Org. Chem.* – 1991. – Vol. 110, № 6. – P. 694 – 697.

24. Gupta, K. C. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes [Text] / K. C. Gupta, A. K. Sutar // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 252. – P. 1420 – 1450.

25. Nesterova, O. V. Magnetic, high-field EPR studies and catalytic activity of Schiff base tetranuclear CuII 2FeIII 2 complexes obtained by direct synthesis [Text] / O. V. Nesterova, E. N. Chygorin, V. N. Kokozay [et al.] // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42. – P. 16909-19.

26. Zhao, N. Synthesis, structure, and catalytic activity of aluminum chloride complexes with chiral biaryl Schiff-base ligands [Text] / N. Zhao, Q. Wang, G. Hou [et al.] // *Inorg. Chem. Comm.* – 2014. – Vol. 44. – P. 86 – 90.

27. Ghaffari, A. Crystal structures and catalytic performance of three new methoxy substituted salen type nickel(II) Schiff base complexes derived from meso-1,2-diphenyl-1,2-ethylenediamine [Text] / A. Ghaffari, M. Behzad, M. Pooyan // *J. Mol. Struct.* – 2014. – Vol. 1063. – P. 1 – 7.

28. Amini, M. Synthesis, X-ray studies, and catalytic activity of tridentate Schiff base dioxomolybdenum(VI) [Text] / M. Amini, M. Khaksar, D.M. Boghaei [et al.] // *J. Coord. Chem.* – 2014. – Vol. 67. – P. 2435 – 2444.

29. Ren, W. Synthesis, structure, and catalytic activity of organolanthanide complexes with chiral biaryl Schiff-base ligands [Text] / W. Ren, L. Chen, N. Zhao [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 758. – P. 65 – 72.

30. Pattanayak, P. Synthesis, crystal structure, spectral properties and catalytic activity of binuclear copper(II), mononuclear nickel(II) and cobalt(III) complexes containing Schiff base ligand [Text] / P. Pattanayak, J. L. Pratihari, D. Patra [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – Vol. 418. – P. 171 – 179.

31. Synthesis, crystal structure and catalytic activity of a new Mo Schiff base complex with Mo histidine immobilized on Al-MCM-41 for oxidation of sulfides [Text] / E. Zamanifar, F. Farzaneh, J. Simpson, M. Maghami // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – Vol. 414. – P. 63 – 70.

32. Wu, X. Synthesis and evaluation of a nanoglobular dendrimer 5-amino-salicylic acid conjugate with a hydrolyzable Schiff base spacer for treating retinal degeneration [Text] / X. Wu, G. Yu, C. Luo // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8. – P. 153 – 161.

33. Photoinduced electron transfer from PbS quantum dots to cobalt(III) Schiff base complexes: Light Activation of a Protein Inhibitor [Text] / M. D. Peterson, R. J. Holbrook, T. J. Meade, E. A. Weiss // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 13162 – 13167.

34. Kassan, N. E. Synthesis and biological activity of novel Schiff bases derived from metronidazole [Text] /N. E. Kassan, H. A. Saadeh, W. H. Talib [et al.] // *Med. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 23. – P. 4872 – 4882.

35. Mazlan, N. A. Mixed-ligand metal complexes containing an ONS Schiff base and imidazole/benzimidazole ligands: synthesis, characterization, crystallography and biological activity [Text] / N. A. Mazlan, T. B. S. A. Ravooof, E. R. T. Tiekink [et al.]// *Transition. Met. Chem.* – 2014. – Vol. 39. – P. 633 – 639.

36. Khan, M. I. Spectral, XRD, SEM and biological properties of new mononuclear Schiff base transition metal complexes [Text] / M. I. Khan, A. Khan, I. Hussain [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013.– Vol. 35. – P. 104 – 109.

37. Raja, K. K. Synthesis, spectral, electrochemical and catalytic properties of Ru(III) Schiff base complexes containing N, O donors [Text] / K. K. Raja, N. I. Gandhi, L. Lekha [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2014. – Vol. 1060. – P. 49 – 57.

38. Pignatello, R. Schiff bases of N-hydroxy-N-aminoguanidines as antiviral, antibacterial and anticancer agents [Text] / R. Pignatello, A. Panico, P. Mazzonez [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 1994. – Vol. 29. – P. 781 – 785.

39. Zhang, N. Syntheses, crystal structures and anticancer activities of three novel transition metal complexes with Schiff base derived from 2-acetylpyridine and l-tryptophan [Text] / N. Zhang, Y. Fan, Z. Zhang [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 22. – P. 68 – 72.

40. Sathiyaraj, S. Designing, structural elucidation, comparison of DNA binding, cleavage, radical scavenging activity and anticancer activity of copper(I) complex with 5-dimethyl-2-phenyl-4-[(pyridin-2-ylmethylene)-amino]-1,2-dihydro-pyrazol-3-one Schiff base ligand [Text] / S. Sathiyaraj, K. Sampath, R. J. Butcher [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. – Vol. 64. – P. 81 – 89.

41. Bensaber, S. M. Chemical synthesis, molecular modelling, and evaluation of anticancer activity of some pyrazol-3-one Schiff base derivatives [Text] / S. M. Bensaber, H. A. Allafe, N. B. Ermeli [et al.] // *Med. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 23. – P. 5120 – 5134.

42. Kumari, S. New cellulose–lysine Schiff-base-based sensor–adsorbent for mercury ions [Text] / S. Kumari, G. S. Chauhan // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – P. 5908 – 5917.

43. Alizadeh, K. A new Schiff's base ligand immobilized agarose membrane optical sensor for selective monitoring of mercury ion [Text] / K. Alizadeh, R. Parooia, P. Hashemi [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2011.–Vol.186.–P.1794–1800.

44. Lee, I. Highly fluorescent amidine/Schiff base dualmodified polyacrylonitrile nanoparticles for selective and sensitive detection of copper ions in living cells [Text] / I. Lee, S. Kim, S. Kim [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – P. 17151 – 17156.

45. Zhou, Y. A novel sensitive turn-on fluorescent Zn²⁺ chemosensor based on an easy to prepare C₃-symmetric Schiff-base derivative in 100% aqueous solution [Text] / Y. Zhou, Z. X. Li, S. Q. Zang [et al.] // *Org. Lett.* – 2012. – Vol. 14. – P. 1214 – 1217.

46. Azadbakht, R. A highly sensitive and selective off–on fluorescent chemosensor for Al³⁺ based on naphthalene derivative [Text] / R Azadbakht, J. Khanabadi // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 30. – P. 21 – 25.

47. Azadbakht, R. Synthesis and characterization of two new fluorescent macrocycles: A novel fluorescent chemosensor for zinc ion [Text] / R. Azadbakht, H. Keypour, H.A. Rudbari [et al.] // *J. Lumin.* – 2012. – Vol. 132. – P.1860–1866.

48. Azadbakht, R. A novel fluorescent nano-chemosensor for Al(III) ions using a new macrocyclic receptor [Text] / R. Azadbakht, J. Khanabadi // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol.* – 2014. – Vol. 124. – P. 249 – 255.

49. Gahl, C. Coverage- and temperature-controlled isomerization of an imine derivative on Au [Text] / C. Gahl, D. Brete, F. Leyssner [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 4273 – 4281.

50. Belowicha, M. E. Dynamic imine chemistry [Text] / M. E. Belowicha, J.F. Stoddart // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – P. 2003 – 2024.

51. Mielke, J. Imine derivatives on Au(111): Evidence for “Inverted” Thermal Isomerization [Text] / J. Mielke, F. Leyssner, M. Koch [et al.] // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 2090 – 2097.

52. Casas, L. R. Reaction of fischer alkynyl carbene complexes with fluorenone imines: Mechanistic Studies [Text] / L. R. Casas, P. J. Campos, D. Sampedro // Organometallics. – 2010. – Vol. 29. – P. 3117 – 3124.

53. McCarty, C. G.. The chemistry of the carbon-nitrogen double bond [Text]/ C. G McCarty. – NY.: John Wiley & Sons, 1970. – Vol. 9. – P. 363 – 464.

54. Lehn, J. M. Nitrogen inversion experiment and theory [Text] / J. M. Lehn // Top. Cur. Chem. – 1970. – Vol. 15, № 3. – P. 311 – 377.

55. Kessler, H. Detection of Hindered Rotation and Inversion by NMR Spectroscopy [Text] / H. Kessler // Angew. Chem. – 1970. – Vol.9, № 3. – P. 219–235.

56. Kalinowski, H.-O. Fast Isomerizations About Double Bonds [Text] / H.-O. Kalinowski, H. Kessler // Topics in Stereochem. – Vol. 7. – P. 295 – 383.

57. Raban, M. Investigation of the mechanism of syn-anti-isomerism in imines using CNDO/2 calculations [Text] / M. Raban // Chem. Commun. – 1970. – P. 1415 – 1416.

58. Blanco, F. Barriers about Double Carbon-Nitrogen Bond in Imine Derivatives (Aldimines, Oximes, Hydrazones, Azines) [Text] / F. Blanco, I. Alkorta, J. Elguero // Croat. Chem. Acta. – 2009. – Vol. 82, № 1. – P. 173 – 183.

59. Shuhua, H. Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: a computational study [Text] / H. Shuhua, T. Ying, X. Xiuchan [et al.] // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2010. – Vol. 951. – № 1-3. – P. 7 – 13.

60. Bach, R. D. Theoretical study of the barrier to nitrogen inversion in N-cyano- and N-diazoformimine. Mechanism of the Schmidt reaction [Text] / R. D. Bach, G. J. Wolber // J. Org. Chem. – 1982. – Vol. 47, № 2. – P. 239 – 245.

61. Bach, R. D. Theoretical analysis of the barrier to nitrogen inversion in N-fluoroformimine and formaldoxime [Text] / R. D. Bach, G. J. Wolber // J. Org. Chem. – 1982. – Vol. 47, № 2. – P. 245 – 248.

62. Kontoyianni, M. Ab initio and molecular mechanics calculations on imine derivatives: A study of the rotational barriers and the development of MM2 parameters [Text] / M. Kontoyianni, A. J. Hoffman, J. P. Bowen // J. Comput. Chem. – 1992 – Vol. 13, № 1. – P.57 – 65.

63. Kessler, H. Thermal isomerization about double bonds. Rotation and inversion [Text] / H. Kessler // Tetrahedron. – 1974. – Vol.30, №13. – P.1861–1870.

64. Lehn, J. M. An ab initio SCF-LCAO-MO study of the nitrogen inversion barriers in methylenimine, diimide and carbodiimide [Text] / J. M. Lehn, B. Munsch // Theor. Chim. Acta (Berl.) – 1968. – Bd.12. – S. 91 – 94.

65. Prosyanyk, A. V. Theoretical studies on Z,E-isomerization of HN- and N-alkylimines [Text] / A. V. Prosyanyk, D. Yu. Afanasiev, D. V. Fedoseyenko // Current trends in computational chemistry: Abstracts. – Jackson. – 2004. – P.141 – 144.

66. Weiss, K. Cis-trans isomerization about the carbon-nitrogen double bond. Structures of the isomers of N-benzylideneaniline [Text] / K. Weiss, C. H. Warren, G. Wettermark // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93, № 19. – P. 4658 – 4663.

67. Photochemical E/Z isomerization of aryl-substituted methanimines. AM1-C1 potential energy curves along the CN double bond twisting and the N atom in-plane inversion [Text] / K. Segawa, O. Kikuchi, T. Arai, K. Tokumaru // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 1995. – Vol. 343. – P. 133 – 140.

68. Kessler, H. Nachweis innermolekularer beweglichkeit durch NMR-spektroskopie – XV: untersuchungen zur inversion am doppelt gebundenen stickstoffatom am beispiel der tetramethylguanidine [Text] / H. Kessler, D. Leibfritz // Tetrahedron. – 1970. – Vol.26, № 8. – P. 1805 – 1820.

69. Dawson, W.H. “Syn-anti-isomerization” of the N-heptafluoroisopropyl-imine of hexafluoroacetone; steric effects or negative hyperconjugation? [Text] /

W. H. Dawson, D. H. Hunter, C. J. Willis // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980. – № 18. – P.874 – 875.

70. Prosyanyk, A.V. Alkyliminomalononic acid and 2-alkyloxaziridine-3,3-dicarboxylic acid esters [Text] / A. V. Prosyanyk, A. S. Moskalenko, J. Moretti [et al.] // Chem. Heterocycl. Compd. – 1986. – Vol.22, № 4. – P.431 – 437.

71. Dynamic Stereochemistry of Imines and Derivatives. Part 1X.1 The Mechanism of *E-Z* Isomerization in *N*-Alkylimines [Text] / W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd, R. M. Campbell // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1976. – P. 1501 – 1506.

72. Jennings, W. B. The mechanism of interconversion of (*Z*)- and (*E*)-ketimines [Text] / W. B. Jennings, D. R. Boyd // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94, № 20. – P.7187 – 7188.

73. Marullo, N. P. Isomerization Rates of Iminocarbonates [Text] / N. P. Marullo, E. H. Wagener // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 88, № 21. – P. 5034 – 5035.

74. Kessler, H. Nachweis innermolekularer beweglichkeit durch NMR-spektroskopie—XXV: Planare stickstoffinversion in iminokohlensäureestern und iminodithiokohlensäureestern. Einfluss der substitution am iminokohlenstoff auf die inversionsgeschwindigkeit am stickstoff [Text] / H. Kessler, P.F. Bley, D. Leibfritz // Tetrahedron. – 1971. – Vol. 27, № 9. – P. 1687 – 1697.

75. Kessler, H. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XXIV. Hammett-Beziehung und sterische Einflüsse auf die Rotationen um partielle CN-Doppelbindungen in aromatischen Guanidiniumsalzen [Text] / H. Kessler, D. Leibfritz // Chem. Ber. – 1971. – Vol. 104, № 7. – P. 2158–2169.

76. McCarty, C. G. Syn-anti isomerization involving the *N*-cyanoimino group [Text] / C. G. McCarty, D. M. Wieland // Tetrahedron Lett. – 1969. – Vol. 10, № 22. – P. 1787 – 1790.

77. Untersuchungen über Schiffssche Basen, VI. Protonenresonanz-Untersuchungen zur *syn-anti*-Isomerisierung von Iminen [Text] / D. Wurmb-

Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1967. – Vol. 708, № 1. – P. 36 – 50.

78. Reiker, A. NMR-studien an chinonanilen: Der einfluss paraständiger substituenten im phenylring auf die thermische isomerisierung [Text] / A. Reiker, H. Kessler // *Tetrahedron.* – 1967. – Vol. 23, № 9. – P. 3723 – 3732.

79. Kessler, H. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit in chinoiden Systemen durch NMR-Spektroskopie [Text] / H. Kessler // *Angew. Chem.* – 1967. – Vol. 79, № 22. – P. 997.

80. Kessler, H. Nachweis innermolekularer beweglichkeit durch NMR-spektroskopie XVI: Lösungsmiteleinflüsse auf die stickstoffinversion in guanidinen-rotationen um CN-einfach- und CN-doppelbindungen in guanidiniumsalzen [Text] / H. Kessler, D. Leibfritz // *Tetrahedron.* – 1969. – Vol. 25, № 20. – P. 5127 – 5145.

81. Kessler, H. Nachweis innermolekularer beweglichkeit durch nmr-spektroskopie XI Isomerisierungen an der CN- und CS-doppelbindung in guanidinium- und thiuroniumsalzen [Text] / H. Kessler, D. Leibfritz // *Tetrahedron Lett.* – 1969. – Vol. 10, № 6. – P. 427 – 430.

82. Kessler, H. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XVIII Vergleich der Inversionsgeschwindigkeiten am doppelt gebundenen Stickstoff bei Guanidinen und Imidazolidinimininen [Text] / H. Kessler, D. Leibfritz // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1970. – Vol. 737, № 1, P. 53 – 60.

83. Термическая Z,E-изомеризация иминов. II. (Арилимино)малонаты [Текст] / А. В. Просяник, С. В. Лобань, Д. В. Федосеенко, В. И. Марков // *Журн. орг. химии.* – 1985. – Т. 21, № 4. – С. 709 – 715.

84. Vogtle, F. Protonenresonanz-Untersuchungen zur syn-anti-Isomerie bei Imino-kohlensaureestern und Iminothiokohlensaureestern [Text] / F. Vogtle, A. Mannschreck, H. A. Staab // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1967. – Vol. 708. – P. 51 – 56.

85. Kessler, H. Inversion am doppelt gebundenen stickstoffatom in phenylguanidinen [Text] / H. Kessler // Tetrahedron Lett. – 1968. – Vol. 9, № 17. – P. 2041–2045.

86. Leibfritz, D. Hammett correlation of inversion barriers in the *syn-anti*-isomerization of imino-carbonates [Text] / D. Leibfritz, H. Kessler // J. Chem. Soc. D. – 1970. – № 11. – P. 655b – 657.

87. Lidén, A. Barriers to topomerization in iminodithiocarbonates: A hammett correlation and complete lineshape study [Text] / A. Lidén, J. Sandström // Tetrahedron. – 1971. – Vol. 27, № 13, P. 2893 – 2901.

88. Просяник, А. В. Термическая Z,E-изомеризация иминов. IV. Анилы ацетона [Текст] / А. В. Просяник, Н. Ю. Кольцов, В. А. Романченко // Журн. орг. химии. – 1986. – Т.22, № 7. – С. 1474 – 1482.

89. Curtin, D. Y. Configuration stability at the carbon-nitrogen double bond [Text] / D. Y. Curtin, C. G. McCarty // Tetrahedron Lett. – 1962. – Vol. 3, № 26. – P. 1269 – 1274.

90. Kinetics of *cis-trans* Isomerization of *para*-Substituted *N*-Benzylideneanilines [Text] / G. Wettermark, J. Weinstein, J. Sousa, L. Dogliotti // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69, №5. – P. 1584 – 1587.

91. The effect of substituents on the rate of pyramidal inversion of 1-aryl-2,2-dimethylaziridines [Text] / J. D. Andose, J. M. Lehn, K. Mislow, J. Wagner // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 22, № 13. – P. 4050 – 4056.

92. Просяник, А. В. Синтез и стереохимия иминов и азиридинов [Текст]: дис... докт. хим. наук : 02.00.03 / Просяник Александр Васильевич. – Днепропетровск, 1987. – 570 с.

93. Roberts, J. D. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Kinetics of isomerization of *p*-substituted hexafluoroacetone *N*-phenylimines [Text] / J. D. Roberts, G. E. Hall, W. J. Middleton // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93, №19. – P. 4778 – 4781.

94. Curtin, D. Y. Uncatalyzed *syn-anti* Isomerization of Imines, Oxime Ethers and Haloimines [Text] / D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 88, № 12. – P. 2775 – 2786.

95. 1-Substituted aziridine-2,2-dicarboxylic acid esters [Text] / A. V. Prosyaniк, S. V. Bondarenko, S. V. Loban, V. I. Markov // Chem. Heterocycl. Compd. – 1985. – Vol. 21, № 3. – P. 285 – 291.

96. Кольцов, Н. Ю. Конфигурационная устойчивость атома азота в имидах [Текст] : дис... канд. хим. Наук : 02.00.03 / Кольцов Николай Юрьевич. – Днепропетровск, 1988. – 165 с.

97. Просяник, А. В. Термическая Z,E-изомеризация иминов. VII. N-арилсульфенил-имины ацетона, мезоксалевого эфира и тетраметилмочевины [Текст] / А. В. Просяник, Н. В. Куцик, Н. Ю. Кольцов и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 2. – С. 14 – 24.

98. Davis, F. A. Sulfenimines: A new synthesis and barrier of stereomutation [Text] / F. A. Davis, W. A. R. Slegeir, J. M. Kaminski // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1972. – № 11. – P.634 – 635.

99. Brown, C. Z-E isomerisation of N-sulphenylimines [Text] / C. Brown, B. T. Grayson, R. F Hudson // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1979. – № 4. – P. 427 – 434.

100. Гордон, А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. Е. Л. Розенберг, С. И. Коппель. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

101. Davis, F.A. Chemistry of sulfur-nitrogen bond. 10. Barriers to planar inversion in N-(4,4-dimethylbenzophenylidene)arensulfenamides [Text] / F. A. Davis, E. W. Kluger // J.Amer. Chem. Soc. – 1976. – Vol.98, № 1. – P. 302 – 303.

102. Топомеризация атома азота в N-аренсульфенил- и N-аренсульфонилимидах [Текст] / С. В. Лобань, В. В. Белов, А. В. Просяник, К. С. Бурмистров // Тез. докл. XIV Укр. респ. конф. по органической химии: тез. XIV Укр. респ. конф. – Одесса, 1982. – С. 161.

103. Pirozhenko, V.V. Z,E-isomerization mechanism for N-arylthio-1, 4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations [Text] / V. V. Pirozhenko, A. B. Rozhenko, A .P. Avdeenko [et al.] // Magn. Res. Chem. – 2008. – Vol. 46. – P. 811 – 817.

104. Санталова, А. А. Синтез, структурные особенности і реакционная способность N-арилсульфенил- и N-арилсульфинил-1,4-бензохинонимининов [Текст]: дис... канд. хим. наук : 02.00.03 / Санталова Анна Александровна. – Днепропетровск, 2008. – 180 с.

105. Avdeenko, A. P. N-Arylsulfinyl-1,4-Benzoquinonimines [Text] / A. P. Avdeenko, V. V. Pirozhenko, M. V. Stanovskii [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 40, № 9. – P. 1291 – 1294.

106. Просяник, А. В. Термическая Z,E-изомеризация иминов. VI. N-Арилсульфонилимины ацетона и 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона [Текст] / А. В. Просяник, Н. Ю. Кольцов, В. А. Романченко [и др.] // Журн. орг. химии. – 1987. – Т. 23, Вып. 2. – С. 375 – 382.

107. Marullo, N. P. Structural organic chemistry by NMR. III. Isomfrization of compounds containing the carbon-nitrogen double bond [Text] / N. P. Marullo, E. H. Wagener // Tetrahedron Lett. – 1969. – Vol.10, № 30. – P. 2555 – 2558.

108. Coulson, C. A. d Electrons and Molecular Bonding [Text] / C. A. Coulson // Nature. – 1969. – Vol. 221. – P. 1106 –1110.

109. Chemistry of the sulfur-nitrogen bond. IX. Transmission of electronic effects in N-alkylidenearenesulfenamides, sulfinamides, sulfonamides, and arene-sulfenanilides [Text] / F. A. Davis, J. M. Kaminski, E. W. Kluger, H. S. Freilich // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 97, № 24. – P. 7085–7091.

110. Bharatam, P. V. Electronic structure of N-sulphenylimines [Text] / P. V. Bharatam, A. Kaur, D. Kaur // J.Phys. Org. Chem. – 2003. – Vol. 104, № 3. – P. 183–188.

111. Brown, C. Energy barrier for E–Z isomerisation of N-sulphenylimines [Text] / C. Brown, R. F. Hudson, B. T. Grayson // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1978. – № 10. – P.156 – 157.

112. Meese, C. O. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zur stickstoffinversion in Selenooximen (N-Arylselenyliminen) und Selenamiden (N-Arylselenylaminen) [Text] / C. O. Meese, W. Walter, H. Schmidt // *Tetrahedron Lett.* – 1976. – № 36. – P.3133 – 3136.

113. Walter, W. Über die Struktur der Thioamide und ihrer Derivate. XXV. Die E/Z-Isomerie der N-Arylthiothioimidsäureester [Text] / W. Walter, C. O. Meese // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1973. – № 5. – P.832 – 843.

114. Пироженко, В.В. Изучение процессов Z,E-изомеризации N-арилсульфонил- и N-арилтио-1,4-бензохинониминов методом динамического ЯМР [Текст] / В. В. Пироженко, Ю. П. Егоров // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т.58, № 7. – С. 567 – 575.

115. Пироженко, В.В. Молекулярная структура и термодинамические параметры топомеризации 2,6-диизопропил-N-пара-хлор-фенилтио-1,4-бензохинонимина [Текст] / В. В. Пироженко, А. Н. Чернега, И. Е. Бодлескул// *Укр. хим. журн.* – 1991. – Т.50, № 8. – С. 880 – 885.

116. Kost, D. Stereochemistry in trivalent nitrogen compounds. XIX. Absence of a rate acceleration to nitrogen inversion in sulfenylaziridines due to d-orbital conjugation [Text] / D. Kost, W. A. Stacer, M. Raban // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol.104, № 11. – P. 3233 – 3234.

117. Jautelat, Nuclear magnetic resonance spectroscopy. A reinvestigation of the kinetic parameters for inversion of 1,2,2-trimethylaziridine [Text] / M. Jautelat, J. D. Roberts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol.91, № 3. – P. 642 – 645.

118. Kostyanovsky, R.G. Nitrogen inversion in N-substituted 2,2-bis(trifluoromethyl)aziridines [Text] / R. G.Kostyanovsky, I. I. Tchervin, A. A. Fomichov [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1969. – № 46. – P.4021 – 4024.

119. Raban, M. Stereochemistry in trivalent nitrogen compounds. XX. Effect of σ - π conjugation (negative hyperconjugation) effect on nitrogen inversion in sulfenylaziridines [Text] / M. Raban, D. Kost // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol.104, № 11. – P.3234 – 3235.

120. Lehn, J.M. Hindered nitrogen inversion and restricted rotation about the N-S bond in sulphenamides [Text] / J. M. Lehn, J. Wagner // Chem. Commun. – 1968. – № 21. – P.1298 – 1299.

121. Пальм, В. А. Основы количественной теории органических реакций [Текст] / В. А. Пальм. – Л. :Химия, 1977. –332 с.

122. Просяник, А. В. Термическая Z,E-изомеризация иминов. VII. N-арилсульфенилимины ацетона, мезоксалевого эфира и тетраметилмочевины [Текст] / А. В. Просяник, Н. В. Куцик, Н. Ю. Кольцов и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 2. – С. 14–24.

123. Kessler, H. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie. 17. Lineare Hammet-Korrelation von Aktivierungs Barrieren der Rotation um CC-Doppel und Einfachbindungen und CN-Einfachbindungen in Ketenaminalen [Text] / H. Kessler // Chem. Ber. – 1970. – Bd.103, № 3. – S. 973–978.

124. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets [Text] / D. N. Laikov // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 281, №1-3. – P. 151–156.

125. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Text] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol.77. – P. 3865–3868.

126. Гаммет, Л. Основы физической органической химии [Текст] / Л. Гаммет. – М. : Мир, 1972. – 457 с.

127. Справочник химика. II-е из-е [Текст] / ред. Б. П. Никольский, О. Н. Григоров, М. Е. Позин и др.– М.: Химия, 1965. – Т. III. – 1008с.

128. Meese, C. O. Darstellung und Untersuchung der Isomerisierung von N-(Arylthio)kohlensieimidester-Derivaten [Text] / C. O. Meese, W. Walter // Chem. Ber. – 1976. – Bd.109. – S.3129 – 3135.

129. Charton, M. Design of biopharmaceutical properties through prodrugs and analogs [Text] / M. Charton // Amer. Pharm. Soc. – 1977. – P.228 – 280.

130. Koch, W. A chemist's guide to density functional theory [Text] / W. Koch, M. C. Holthausen. – Weinheim (Federal Republic of Germany), Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2001, 300 p.

131. Parr, R. G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules [Text] / R. G. Parr. – Oxford University Press, 1989. – 352 p.

132. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple [Text] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.

133. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields [Text] / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, № 45. – P. 11623 – 11627.

134. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [Text] / A. D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, № 6. – P. 3098 – 3100.

135. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [Text] / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785 – 789.

136. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr [Text] / B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss // Chem. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 157, № 3. – P. 200 – 206.

137. 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 [Text] / F. Weigend, R. Ahlrichs // Phys. Chem.Chem. Phys. – 2005. – Vol. 7. – P. 3297 – 3305.

138. Feller, D. The role of databases in support of computational chemistry calculations [Text] / D. Feller // J. Comput. Chem. – 1996. – Vol.17, № 13. – P. 1571 – 1586.

139. Schuchardt, K. L. Basis set exchange: a community database for computational sciences [Text] / K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen [et al.] / J. Chem. Inf. Model. – 2007. – Vol.47, № 3. – P. 1045–1052.

140. Granovsky, A. A. Firefly version 7.1.G [Electronic resource] / A. A. Granovsky. – Access mode: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

141. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system [Text] / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14, № 11. – P.1347 – 1363.

142. Chemcraft [Electronic resource]: a graphical program for working with quantum chemistry computations. – Access mode: <http://www.chemcraftprog.com>.

143. GAMESS Input Documentation [Electronic resource]. – Access mode: http://www.msg.ameslab.gov/gamess/GAMESS_Manual/input.pdf.

144. A short introduction in Computational Chemistry & an overview of strength possibilities of Firefly and how to make calculations more efficient [Electronic resource]. – Access mode: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/marek/en/docs/PCG-Tutorial-Usage.pdf>.

145. Cerjan, C. J. On finding transition states [Text] / C. J. Cerjan, W. H. Miller // J. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 75, № 6. – P. 2800 – 2806.

146. Lipkowitz, K. B. Computing Reaction Pathways on Molecular Potential Energy Surfaces [Text] / K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd // Reviews in computational chemistry. – New York: VCH Publishers Inc., 1993. – P. 35 – 65.

147. Плехович, С. Д. Расчет переходных состояний методами квантовой химии [Текст] : Учебно-методическое пособие / С. Д. Плехович, С. В. Зеленцов; Нижегородский госуниверситет. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2015. – 21 с.

148. Quantum chemistry Lab. Conformational analysis of 1,2-dichloroethane (Theory) [Electronic resource]. – Access mode: <http://ccnsb04-iiith.virtual-labs.ac.in/exp9/index.php?section=Theory>.

149. Quantum chemistry Lab Conformational analysis of 1,2-dichloroethane [Electronic resource]. – Access mode: <http://ccnsb04-iiith.virtual-labs.ac.in/exp9/experiment/gamesinput.php>.

150. B3LYP Transition Structure Optimization [Electronic resource]. – Access mode: http://www-jmg.ch.cam.ac.uk/cil/gamess/DFT_TSread.html.

151. B3LYP IRC [Electronic resource]. – Access mode: http://www-jmg.ch.cam.ac.uk/cil/gamess/DFT_IRC.html.

152. Reed, A. E. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint [Text] / A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold // Chem. Rev. – 1988. – Vol.88, № 6. – P. 899 – 926.

153. Badenhoop, J. K. Natural bond orbital analysis of steric interactions [Text] / J. K. Badenhoop, F. Weinhold // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol.107, № 14. – P. 5406 – 5421.

154. Reed, A. E. Natural population analysis [Text] / A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold // J. Chem. Phys., 1985. – Vol. 83, № 2. – P. 735 – 746.

155. Reed, A. E. Natural localized molecular orbitals [Text] / A. E. Reed, F. Weinhold // J. Chem. Phys. – 1985. – Vol. 83, № 4. – P. 1736 – 1740.

156. NBO 5.G / E. D. Gledening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold – Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2004.

157. Levy, J. B. A Quantum Chemical and Electrostatic Study of Alkyl and Substituted Benzenonium Cations and Related Molecules: The Effect of Atomic Charge Distribution on Carbocation Energy and Geometry [Text] / J. B. Levy // Struct. Chem. – 1999. – Vol. 10, № 2, P. 121 – 127.

158. NBO 6.0 manual [Electronic resource]. – Access mode: <http://nbo6.chem.wisc.edu/nboman.pdf>.

159. Куцик-Савченко, Н. В. NH- и N-алкилформальдимины: электронное строение и барьеры инверсии атома азота [Текст] / Н. В. Куцик-

Савченко, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 15 – 23.

160. Pearson, Jr. R. Microwave spectrum and molecular structure of methylenimine (CH_2NH) [Text] / Jr. R. Pearson, F. J. Lovas // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol.66 – P.4149 – 4156.

161. Sastry, K. V. L. N. Microwave Spectrum of N-Methyl Methylenimine [Text] / K. V. L. N. Sastry, Jr. R. F. Curl // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol.41. – P.77–80.

162. Электронное строение и основность метиламинов [Текст] / О. В. Просяник, О. С. Лебедь, Н. В. Куцик, Д. Ю. Афанасьев // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 4. – С.16–23.

163. Лебедь, О. С. Реакции переаминирования 1-алкил-3-(алкил)аминопиррол-2,5-дионов [Текст]: дисс...канд. хим. наук : 02.00.03 / Лебедь Олег Сергеевич. – Днепропетровск, 2012. – 225 с.

164. Epiotis, N. D. Structural Theory of Organic Chemistry [Text] / N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates, F. Bernardi // Top. Cur. Chem. – 1977. – Vol. 70. – 502 p.

165. Куцик-Савченко, Н.В. HN- и N-метилимину формальдегида, ацетальдегида и ацетона: электронное строение и барьеры инверсии атома азота [Текст] / Н. В. Куцик-Савченко, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія. – 2015. – Т. 23, № 1. – С. 21 – 29.

166. Lovas, F. J. Pyrolysis of ethylamine. II. Synthesis and microwave spectrum of ethylidenimine ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$) [Text] / F. J. Lovas, R. D. Suenram, D. R. Johnson [et al.] // Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72, № 9. – P. 4964 – 4972.

167. Mullay, J. Atomic and group electronegativities [Text] / J. Mullay // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106, № 20. – P. 5842 – 5847.

168. Куцик-Савченко, Н.В. Влияние заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии атома азота в HN-иминах [Текст] / Н. В. Куцик-Савченко, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 2. – С. 45 – 52.

169. Hansch, C. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters [Text] / C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft // Chem. Rev. – 1991. – Vol.91, № 2. – P. 165 – 195.

170. Inamoto, N. Revised method for calculation of group electronegativities [Text] / N. Inamoto, S. Masuda // Chem. Lett. – 1982, Vol. 11, № 7. – P. 1003 – 1006.

171. Kutsik-Savchenko, N. V. The effect of C-substituents on the topomerization mechanism, inversion barriers and electronic character of C=N bond in N-alkylimines: A theoretical study [Text] / N. V. Kutsik-Savchenko, O. S. Lebed, A. V. Prosyaniuk // Comput. Theor. Chem. – 2015. – Vol. 1072. – P. 15 – 20.

172. Davis, M. A. Group electronegativity and polar substituent constants [Text] / M. A. Davis // J. Org. Chem. – 1967. – Vol. 32. – P. 1161 – 1163.

173. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии N-алкил- и N-сульфенилиминов [Текст] / Н. В. Куцик-Савченко, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Хімія та сучасні технології: тези допов. VII Міжнародної наук.-техн. конференції студ., аспір. та молод. вч. (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. IV. – С. 17 – 18.

174. Hirsch, J. A. Table of Conformational Energies [Text] / J. A. Hirsch // Topics in Stereochemistry. – NY. : John Wiley & Sons, 1967. – Vol. 1. – P. 199 – 222.

175. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии C-замещенных N-алкил- и N-сульфенилиминов [Текст] / Н. В. Куцик-Савченко, О. С. Лебедь // XIII Всеукр. конфер. молод. вч. та студ. з актуальних питань сучасної хімії: тези допов. Всеукр. конфер. (Дніпропетровськ, 19-21 травня, 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015 – С. 146 – 148.

176. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии атома азота в N-сульфенил-(сульфинил-, сульфонил-)формальдимидах [Текст] / Н. В. Куцик-Савченко, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Научная Украина: тез. докл.

Всеукр. науч. конф. (Днепропетровск, 25 травня 2015 р.). – Днепропетровск, 2015. – С. 778 – 781.

177. Куцик-Савченко, Н. В. Інверсія атома Нітрогену в сульфурвмісних імінах [Текст] / Н. В. Куцик-Савченко, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Домбровські хімічні читання-2015 : тези допов. VI Української конференції (Чернівці, 22-25 вересня 2015 р.). – Чернівці, 2015. – Д-27.

178. Perrin, D. D. pKa prediction for organic acids and bases [Text]/ D. D. Perrin, B. Dempsey, E. P. Serjeant. – NY.: Chapman and Hall, 1981. – 146p.

179. Charton, M. Progress in Physical Organic Chemistry / Ed. R.W. Taft. – NY.: John Wiley & Sons, 1981. – Vol. 13. – P.119 – 251.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Активационные параметры термической Z,E-изомеризации иминов

Таблица А1

Активационные параметры термической Z,E-изомеризации N-алкилиминов

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.16а	$CDCl_3$	5,0	346	78,3	78,7	-0,99	[68]
1.16б	$CDCl_3$	5,3	338	76,3	76,6	-0,63	[68]
1.16в	$CDCl_3$	6,2	326	73,0	73,3	-0,04	[68]
1.16г	$CDCl_3$	—	203	—	—	—	[68]
1.17а	$(MeOCH_2)_2$	—	—	—	86,1	-2,29	[69]
1.17в	$(MeOCH_2)_2$	—	—	—	77,7	-0,82	[69]
1.17г	$(MeOCH_2)_2$	—	—	—	54,7	3,21	[69]
1.18а	1,2- $Cl_2C_6H_4$	1,6	435	103,2	104,3	-5,49	[70]
1.18б	1,2- $Cl_2C_6H_4$	2,2	429	47,6	101,7	-5,03	[70]
1.18в	1,2- $Cl_2C_6H_4$	4,0	435	99,9	101,0	-4,91	[70]
1.18г	1,2- $Cl_2C_6H_4$	4,8	373	84,4	85,0	-2,10	[70]
1.19а	Ph_2O	—	474	—	108,7	-6,23	[71]
	Ph_2O	—	464	—	108,3	-6,17	[72]
1.19г	$PhMe$	—	364	—	83,3	-2,19	[71]
	$PhMe$	—	362	—	83,5	-2,26	[72]
1.20а	Ph_2O	—	473	—	114,8	-7,31	[72]
1.20в	Ph_2O	—	455	—	104,7	-4,88	[72]
1.23з	Ph_2O	6,0	346	77,8	78,2	-0,90	[84]

Примечание. Активационные параметры термической Z,E-изомеризации определены по данным ДЯМР.

Активационные параметры термической тополимеризации¹ N-арилиминов

Имин	Растворитель	Δv , Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.21а	CDCl ₃	23,0	236	49,7	49,1	4,18	[80]
	CS ₂ /CDCl ₃	19,3	238	50,4	49,9	4,04	[68]
1.21б	CS ₂ /CDCl ₃	24,2	237	49,8	49,3	4,16	[68]
1.21в	CS ₂ /CDCl ₃	24,4	229	48,0	47,4	4,48	[68]
1.21г	CS ₂ /CDCl ₃	23,7	249	52,4	52,0	3,68	[68]
1.21д	CS ₂ /CDCl ₃	22,7	236	49,7	49,2	4,18	[68]
1.21е	CS ₂ /CDCl ₃	20,8	227	47,8	47,3	4,51	[68]
1.21и	CS ₂ /CDCl ₃	18,0	268	57,2	57,0	2,81	[85]
1.21к	CS ₂ /CDCl ₃	18,0	265	56,5	56,2	2,94	[68]
1.21л	CS ₂ /CDCl ₃	18,8	249	52,9	52,5	3,59	[68]
1.21м	CS ₂ /CDCl ₃	18,0	247	52,6	52,1	3,66	[68]
1.21н	CS ₂ /CDCl ₃	17,4	232	49,3	48,8	4,25	[68]
1.21о	CS ₂ /CDCl ₃	18,4	231	49,0	48,4	4,31	[68]
1.21п	CS ₂ /CDCl ₃	20,5	198	41,6	40,7	5,66	[68]
1.21р	CS ₂ /CDCl ₃	19,1	188	39,5	38,6	6,03	[68]
1.21с	CS ₂ /CDCl ₃	20,5	189	39,6	38,7	6,01	[68]
1.21т	CD ₃ OD	18,0	188	39,6	38,7	6,02	[68]
1.22а	(CD ₃) ₂ CO	9,1	274	60,0	59,8	2,31	[73]
1.22г	(CD ₃) ₂ CO	15,0	263	56,5	56,2	2,94	[74]
1.22е	(CD ₃) ₂ CO	15,0	261	56,1	55,8	3,02	[74]
1.22к	(CD ₃) ₂ CO	4,0	283	64,1	64,0	1,59	[74]
1.22л	(CD ₃) ₂ CO	8,0	276	60,9	60,7	2,16	[73]
1.22н	(CD ₃) ₂ CO	6,1	268	59,6	59,4	2,39	[86]
1.22п	(CD ₃) ₂ CO	7,0	246	54,3	53,9	3,36	[86]
1.22т	(CD ₃) ₂ CO	6,4	232	51,3	50,7	3,91	[86]
1.23а	(CD ₃) ₂ CO	2,5	251	57,6	57,2	2,77	[74]
	PhF	14,0	271	58,5	58,2	2,59	[87]
1.23б	(CD ₃) ₂ CO	3,5	244	55,2	54,8	3,20	[74]
1.23в	(CD ₃) ₂ CO	1,5	231	53,8	53,3	3,46	[75]
1.23е	(CD ₃) ₂ CO	2,3	241	55,4	54,9	3,18	[74]
1.23и	PhF	14,8	286	61,8	61,7	1,99	[87]

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.23к	PhF	14,8	283	61,0	60,9	2,13	[87]
1.23л	PhF	14,3	277	59,8	59,6	2,36	[87]
1.24а	Ph ₂ O	25,5	399	85,4	86,2	-2,31	[76/77]
1.24б	Ph ₂ O	37,5	383	80,6	81,3	-1,45	[77]
1.24е	Ph ₂ O	33,0	373	78,9	79,4	-1,12	[77]
1.24и	Ph ₂	23,5	450	97,0	98,2	-4,42	[88]
1.24к	Ph ₂	27,0	450	96,4	97,7	-4,43	[88]
1.24л	Ph ₂	27,0	431	92,2	93,3	-3,56	[88]
1.24о	Ph ₂	29,5	404	85,8	86,7	-2,40	[88]
1.24п	Ph ₂	27,8	366	77,9	78,5	-0,97	[88]
1.25а	CCl ₄	9,2	413	92,0	92,9	-3,49	[78]
1.25г	–	–	377	84,1	84,8	-2,05	[79]
1.25д	–	–	377	83,7	84,4	-1,99	[79]
1.25е	–	–	377	82,8	83,5	-1,84	[79]
1.25ж	–	–	377	77,8	78,5	-0,97	[79]
1.25и	CCl ₄	4,7	417	95,2	96,2	-4,06	[78]
1.25к	CCl ₄	6,8	425	95,8	96,9	-4,18	[78]
1.25м	CCl ₄	8,4	417	93,2	94,2	-3,71	[78]
1.25н	CCl ₄	8,4	401	89,5	93,4	-3,04	[78]
1.25р	CCl ₄	9,4	363	80,4	80,9	-1,38	[78]
1.25у	CCl ₄	7,8	407	91,2	92,1	-3,33	[78]
1.25ф	CCl ₄	9,0	419	93,4	94,4	-3,75	[78]
1.25х	CCl ₄	8,9	398	86,6	89,5	-2,88	[78]
1.25ц	CCl ₄	9,5	369	81,7	82,3	-1,63	[78]
1.28а	C ₂ Cl ₄	15,9	391	85,1	85,8	-2,24	[83]
1.28н	C ₂ Cl ₄	12,9	387	84,8	85,6	-2,20	[83]
1.28о	C ₂ Cl ₄	14,7	344	84,6	85,4	-2,16	[83]
1.28п	C ₂ Cl ₄	16,0	361	78,3	78,9	-1,00	[83]
1.28ц	C ₂ Cl ₄	17,1	363	78,6	79,1	-1,07	[83]
1.28ш	C ₂ Cl ₄	10,6	381	23,5	84,2	84,2	[83]
1.28щ	C ₂ Cl ₄	9,4	380	20,9	84,3	85,0	[83]
1.28э	C ₂ Cl ₄	9,3	377	20,7	83,6	84,3	[83]

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.28ю	C_2Cl_4	9,8	377	21,8	83,5	84,1	[83]
1.29а	CCl_4	3,9	343	78,2	78,2	-0,97	[89]
1.29и	CCl_4	2,6	352	81,6	82,0	-1,58	[89]
1.29л	CCl_4	4,9	335	75,8	76,1	-0,55	[89]
1.29ц	CCl_4	5,6	303	67,9	68,0	0,89	[89]
1.30а	EtOH	–	303	–	73,1	-0,01	[90]
1.30и	EtOH	–	303	–	75,4	-0,41	[90]
1.30к	EtOH	–	303	–	74,1	-0,18	[90]
1.30л	EtOH	–	303	–	73,7	-0,12	[90]
1.30н	EtOH	–	303	–	72,9	0,015	[90]
1.30о	EtOH	–	303	–	73,0	-0,01	[90]
1.30т	EtOH	–	303	–	72,4	0,11	[90]
1.30ч	EtOH	–	303	–	75,2	-0,38	[90]
1.31а ²	Py	–	–	–	64,7	1,47	[93]
1.31к ²	Py	–	–	–	60,1	2,28	[93]
1.31л ²	Py	–	–	–	63,4	1,69	[93]
1.31м ²	Py	–	–	–	64,3	1,51	[93]
1.31н ²	Py	–	–	–	65,0	1,41	[93]
1.31т ²	Py	–	–	–	62,4	1,87	[93]

Примечания:

1. Определены по данным ДЯМР.
2. Определены по данным полного анализа формы линий.

**Активационные параметры термической топомеризации иминов
с π -электронодонорными/акцепторными заместителями у атома азота**

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.26a	Ph ₂ O	8,5	>473	>105	–	–	[68]
1.26б	Ph ₂ O	11,4	>473	>105	–	–	[68]
1.26в	CCl ₄	5,5	344	77,6	77,9	–0,86	[68]
1.26г	CDCl ₃	8,5	167	36,0	35,0	6,67	[68]
1.26д	CDCl ₃	8,0	173	37,5	36,4	6,41	[68]
1.26е	CDCl ₃	7,5	178	38,7	37,7	6,19	[68]
1.26ж	CDCl ₃	7,0	208	45,6	44,9	4,93	[68]
1.27a	Ph ₂ O	27,8	410	87,5	88,4	–2,70	[82]
1.27б	Ph ₂ O	11,0	438	97,1	98,3	–4,42	[82]
1.27в	CH ₂ Cl ₂	12,6	227	48,8	48,2	4,34	[82]

Примечание. Активационные параметры термической Z,E-изомеризации определены по данным ДЯМР.

**Активационные параметры термической топомеризации¹
N-бензил-, N-арилсульфенил-(сульфинил-, сульфенил-)иминов**

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.33a	Ph ₂	12,0	453	100,0	–	–	[96]
1.34a	Ph ₂ O	2,9	450	104,7	106,0	–5,79	[96]
1.35a	CD ₂ Cl ₂	2,0	288,0	66,9	66,8	1,08	[97]
1.36в	CDCl ₃	9,4	377	83,6	84,4	–1,98	[98]
1.36г	CDCl ₃	9,4	383	85,0	85,7	–2,22	[98]
1.36д	CDCl ₃	9,3	389	86,4	87,2	–2,47	[98]
1.36е	CDCl ₃	9,0	384	85,0	86,2	–2,30	[98]
1.37a	CDCl ₃	5,6	342	77,0	77,4	–0,76	[99]
1.37б	CDCl ₃	4,6	343	77,8	78,2	–0,90	[99]
1.37в	CDCl ₃	5,1	345	78,0	78,4	–0,94	[99]

Продолж. табл. А4

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.37Г	$CDCl_3$	4,9	345	78,1	78,5	-0,96	[99]
1.37Д	$CDCl_3$	4,8	348	78,9	79,3	-1,10	[99]
1.38В	$CDCl_3$	5,0	263	58,9	58,6	2,52	[101]
1.38Д	$CDCl_3$	5,5	246	54,8	54,3	3,27	[101]
1.39В	$CDCl_3$	4,0	241	54,3	53,8	3,37	[101]
1.39Д	$CDCl_3$	3,8	226	50,9	50,3	3,99	[101]
1.41В ²	–	–	–	–	70,0	–	[104]
1.41Д ²	–	–	–	–	67,1	–	[105]
1.42В ²	–	–	–	–	74,9	–	[104]
1.42Д	C_2Cl_4	4,4	329	9,8	74,7	74,9	[106]
1.49а	$CDCl_3$	4,5	335	76,0	76,3	-0,57	[99]
1.49б	$CDCl_3$	4,0	335	76,3	76,7	-0,64	[99]
1.49в	$CDCl_3$	4,0	335	76,3	76,7	-0,64	[99]
1.49Г	$CDCl_3$	4,2	336	76,3	76,8	-0,66	[99]
1.49Д	$CDCl_3$	4,0	340	77,5	77,9	-0,85	[99]

Примечания:

1. Определены по данным ДЯМР.
2. Определены по данным полного анализа формы линий.

Таблица А5

Активационные параметры термической тополимеризации

N-арилсульфенилбензохинониминов

Имин	Растворитель	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/моль	ΔT , К	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.40а	$DMSO-d_6$	86,0±1,3	24,9±3,6	323–376	78,6	-0,97	[103]
1.40б		83,0±0,6	13,0±1,6	334–418	79,2	-1,08	
1.40в		82,8±0,6	10,1±1,5	336–416	79,9	-1,20	
1.50а	$DMSO-d_6$	66,7±0,6	-11,1±1,6	305–399	70,0	0,53	[103]
1.50б		68,0±0,7	-10,9±1,9	311–391	71,2	0,32	

Продолж. табл. А5

Имин	Растворитель	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/моль	ΔT , К	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.50в		69,7±0,5	-8,8±1,4	321-391	72,3	0,13	
1.51а	DMSO-d ₆	72,1±0,7	-11,9±2,0	323-400	75,7	-0,47	[103]
1.51б		69,8±1,0	-20,8±2,8	325-395	76,0	-0,52	
1.51в		74,9±0,4	-7,7±1,0	331-393	77,2	-0,73	
1.52б	CD ₃ C ₆ D ₅	72,6±0,5	-14,8±1,5	320-372	77,0	-0,69	[103]
1.52в		82,0±0,4	6,5±1,2	340-380	80,1	-1,24	
1.52г		65,3±0,5	-32,2±1,6	325-365	74,9	-0,33	
1.52д		74,0±0,7	-8,4±2,0	327-365	76,5	-0,61	
1.52е		85,2±0,5	18,5±2,9	330-370	79,7	-1,17	[114]
1.53а	CDCl ₃	55,6±0,6	-16,1±2,0	268-339	60,4	2,22	[103]
1.53б		60,9±0,4	-5,1±1,4	268-346	62,4	1,86	
1.53в		64,4±0,7	-7,4±2,1	280-356	66,6	1,13	
1.54а	CDCl ₃	70,4±0,7	-2,3±2,0	297-334	71,1	0,34	[103]
1.54б		69,5±0,6	-2,4±1,9	287-334	70,2	0,50	
1.54в		66,0±0,8	-8,1±2,6	283-328	68,4	0,81	

Примечание. Активационные параметры термической Z,E-изомеризации определены по данным полного анализа формы линий.

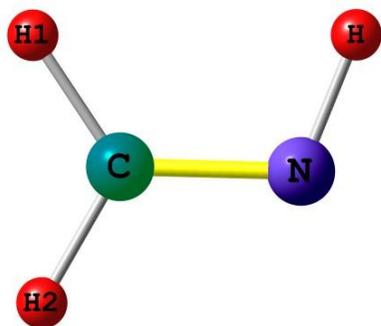
**Активационные параметры термической тополимеризации
N-арилсульфенилиминов с различными заместителями у
иминного атома углерода**

Имин	Растворитель	$\Delta\nu$, Гц	T_c , К	ΔG_c^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$\lg k_{298}$	Литература
1.55a	CDCl ₃	16,9	279	59,8	59,7	2,34	[99]
1.56a	CDCl ₃	87,4	305	61,4	61,5	2,02	[99]
1.56б	CDCl ₃	1,3	326	77,3	77,5	-0,78	[99]
1.56в	CDCl ₃	10,1	380	84,1	84,8	-2,05	[99]
1.56г	CDCl ₃	7,6	326	70,6	70,8	0,06	[128]
1.56д	PhCl	5,5	301	67,5	67,6	0,96	[128]
1.57в	CDCl ₃	10,0	386	85,5	86,2	-2,31	[99]
1.57г	CDCl ₃	8,0	327	72,6	72,8	0,04	[128]
1.57е	PhCl	2,8	365	84,5	85,1	-2,11	[99]

Примечание. Активационные параметры термической Z,E-изомеризации определены по данным ДЯМР.

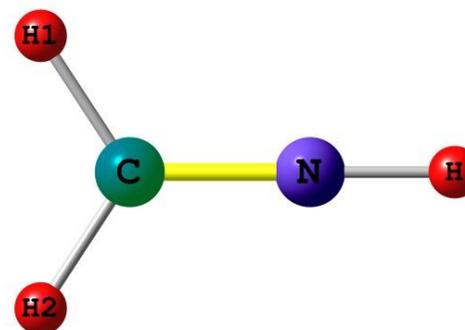
Приложение Б

Структуры и полные энергии основных и переходных состояний иминов 3.1–3.9



Основное состояние

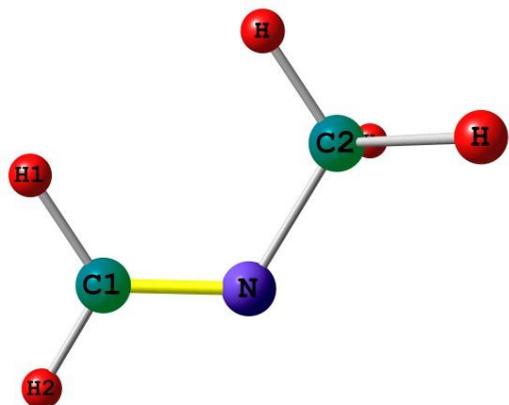
Полная энергия $-94,5486021$ Хартри



Переходное состояние

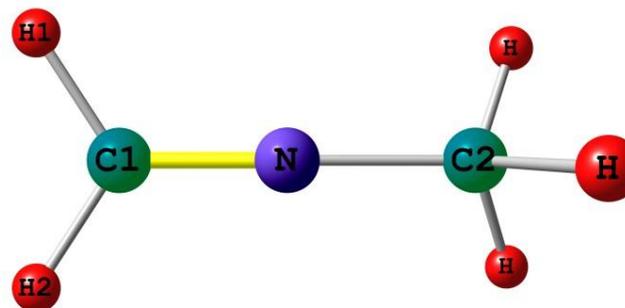
Полная энергия $-94,5486021$ Хартри; мнимая частота $-1186,7 \text{ см}^{-1}$

Рис. Б1. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имиона 3.1.



Основное состояние

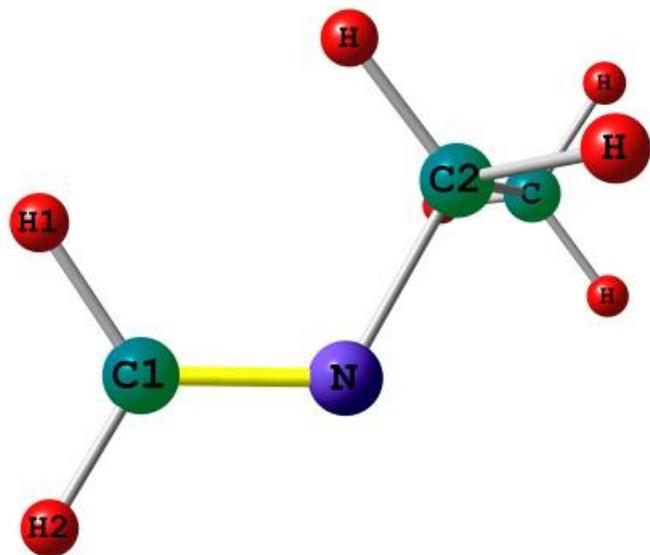
Полная энергия $-133,8175036$ Хартри



Переходное состояние

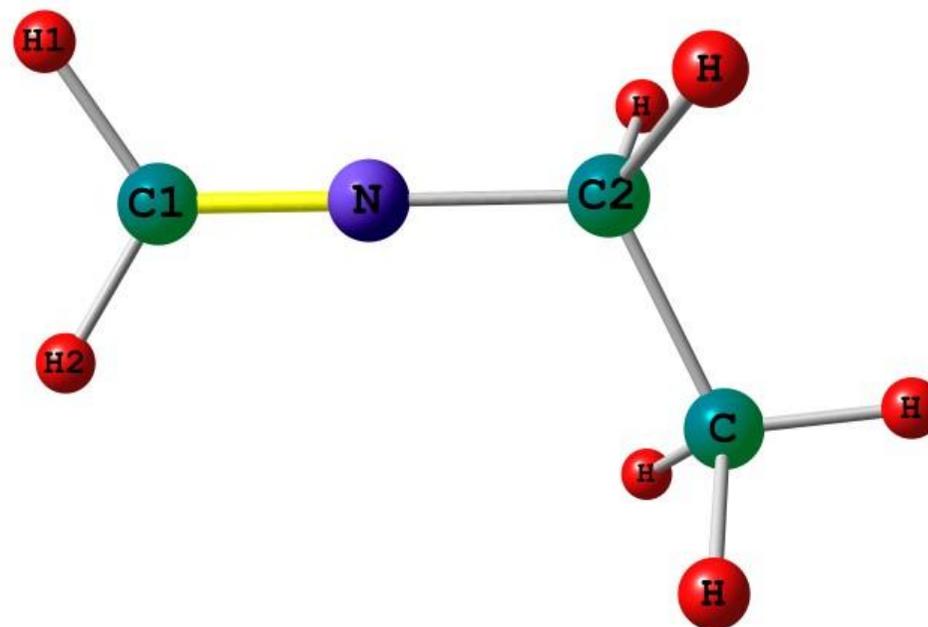
Полная энергия $-133,7733180$ Хартри; мнимая частота $-515,80 \text{ см}^{-1}$

Рис. Б2. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имиона 3.1



Основное состояние

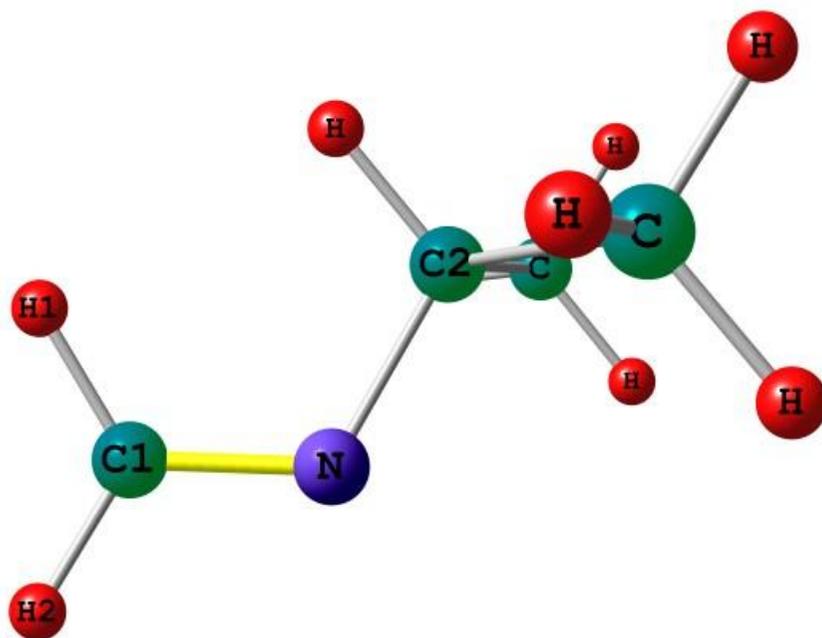
Полная энергия $-173,0912043$ Хартри



Переходное состояние

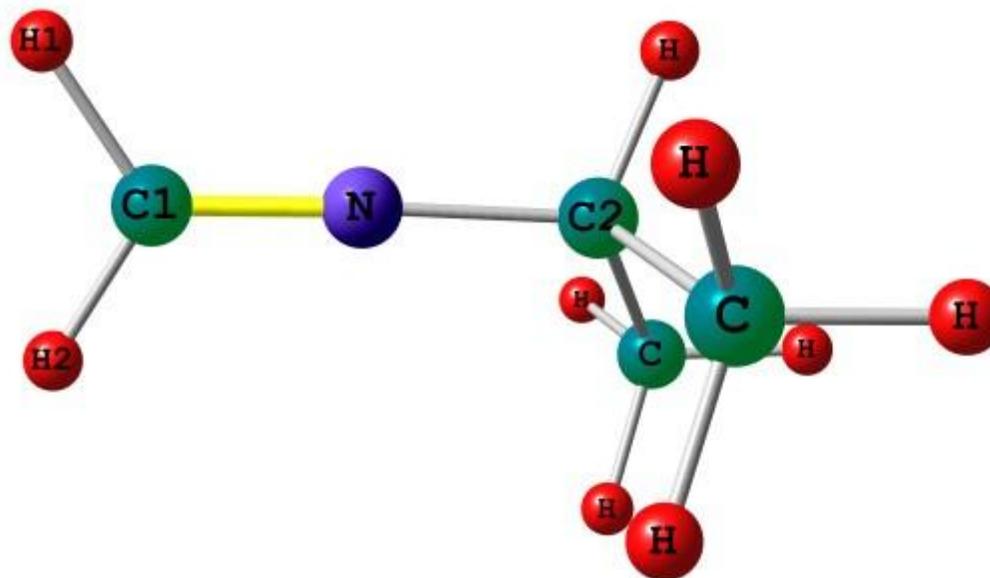
Полная энергия $-173,0482979$ Хартри; мнимая частота $-456,00 \text{ см}^{-1}$

Рис. Б3. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 3.3



Основное состояние

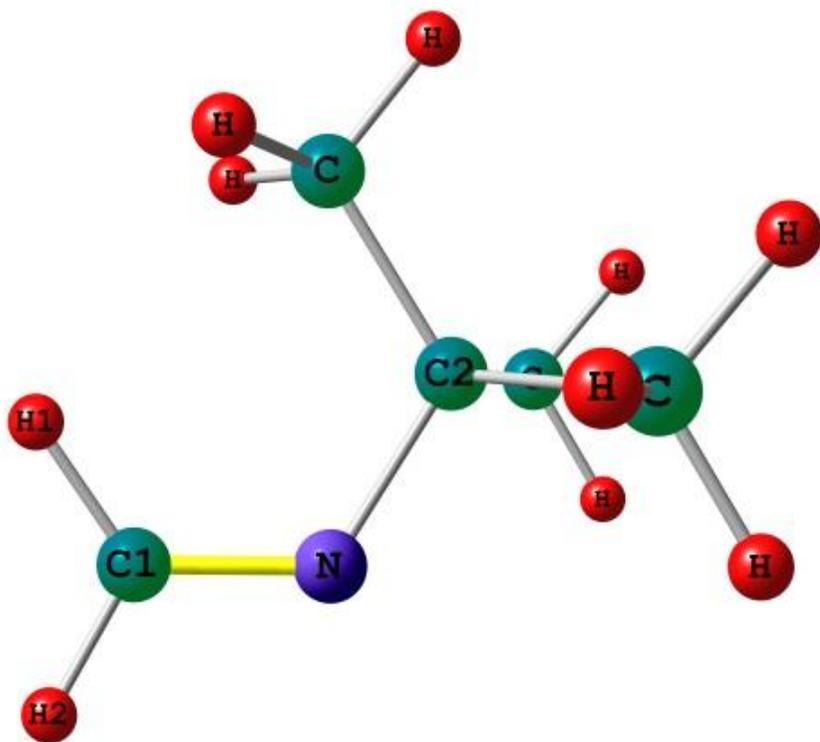
Полная энергия $-212,3656445$ Хартри



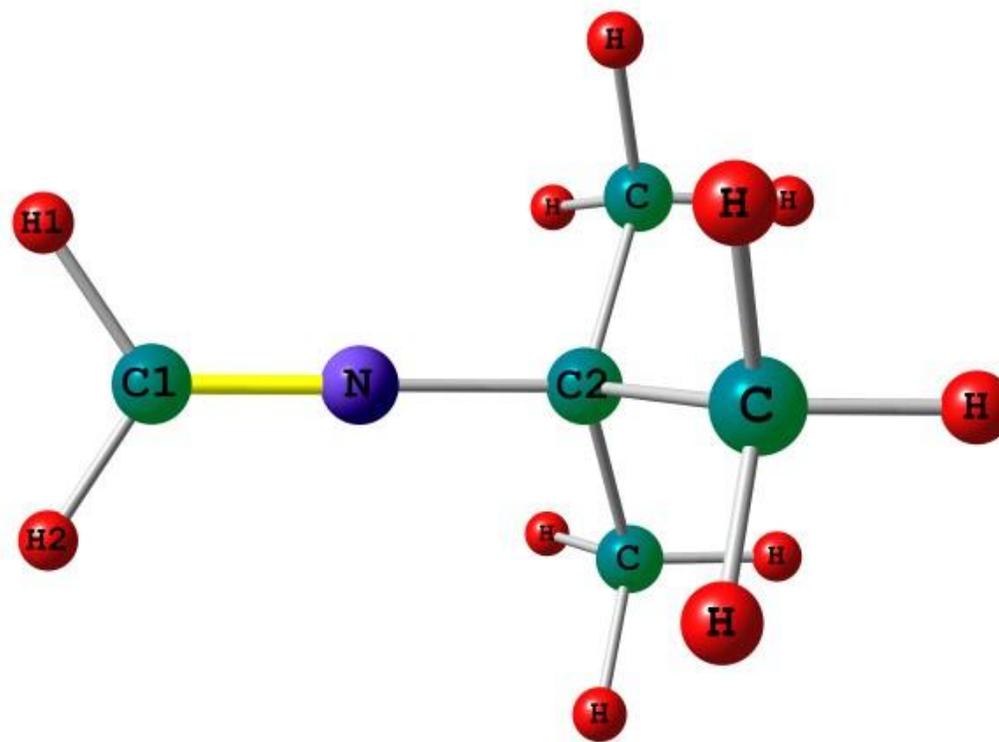
Переходное состояние

Полная энергия $-212,3217720$ Хартри; мнимая частота $-458,10 \text{ см}^{-1}$

Рис. Б4. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 3.4

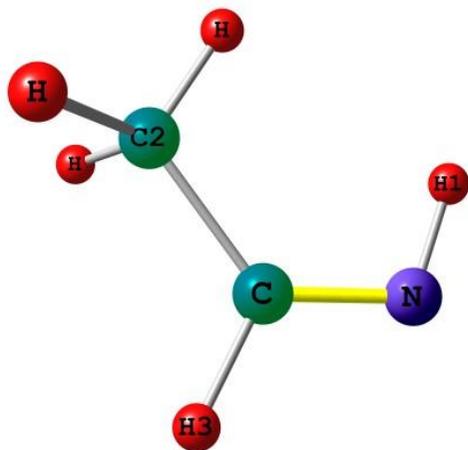


Основное состояние
 Полная энергия $-251,6352853$ Хартри

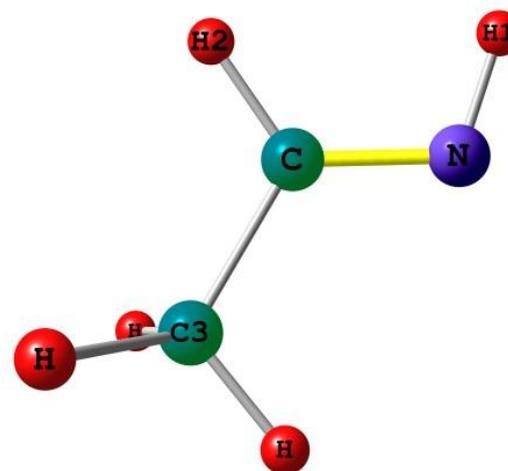


Переходное состояние
 Полная энергия $-251,5941692$ Хартри; мнимая частота $-450,20 \text{ см}^{-1}$

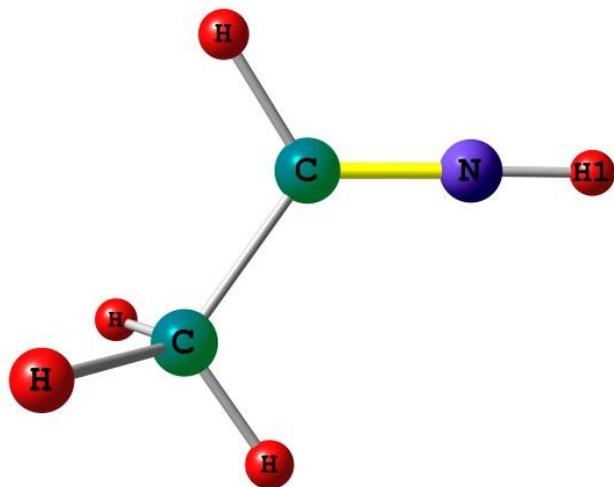
Рис. Б5. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 3.5



Основное состояние Z-изомер
Полная энергия $-133,8310207$ Хартри

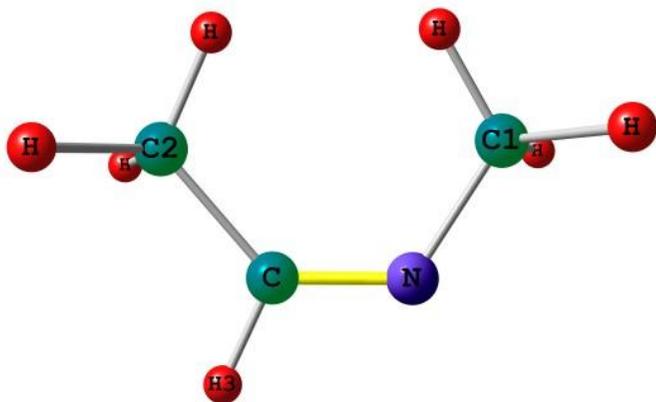


Основное состояние E-изомер
Полная энергия $-133,8321038$ Хартри

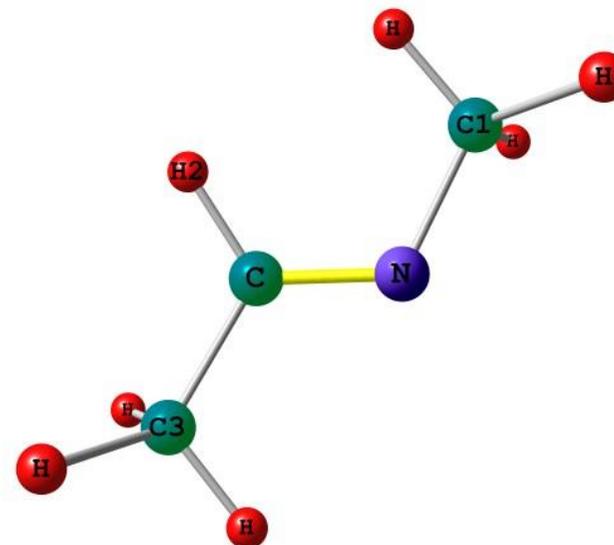


Переходное состояние
Полная энергия $-133,7882789$ Хартри; мнимая частота $-1169,60 \text{ cm}^{-1}$

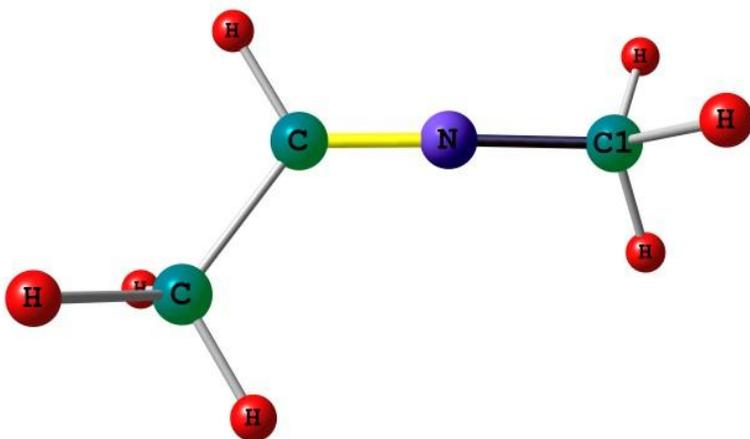
Рис. Б6. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии ими́на 3.6



Основное состояние Z-изомер
Полная энергия $-173,0937021$ Хартри

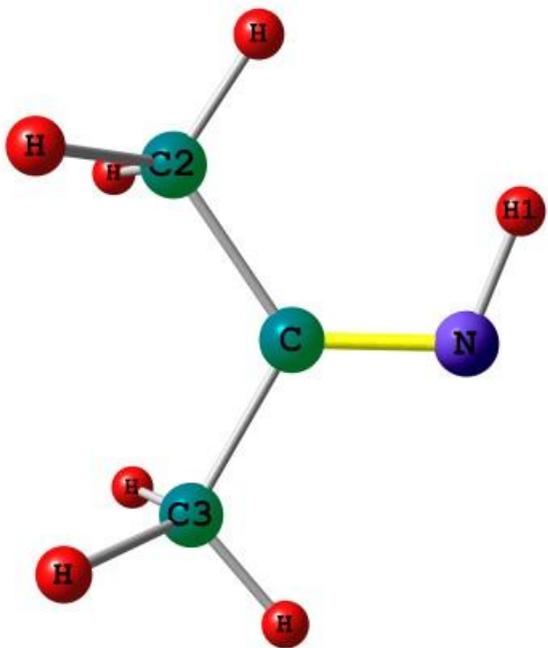


Основное состояние E-изомер
Полная энергия $-173,0996409$ Хартри



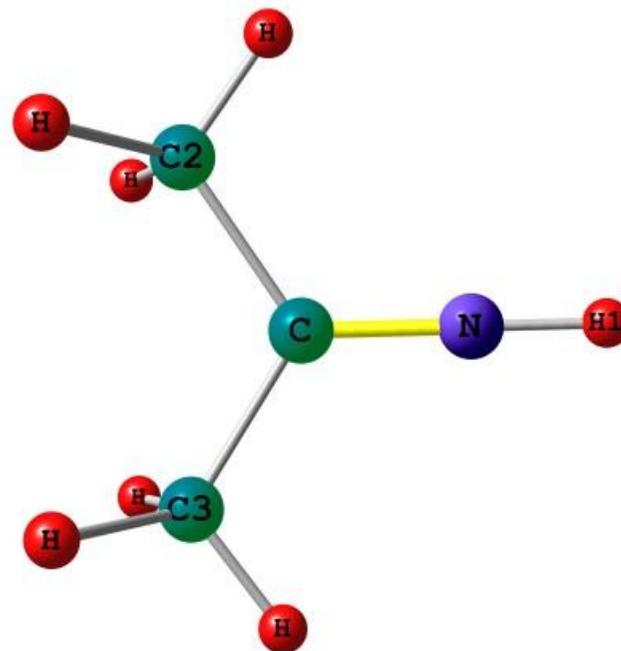
Переходное состояние
Полная энергия $-173,0550379$ Хартри; мнимая частота $-445,30 \text{ см}^{-1}$

Рис. Б7. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 3.7



Основное состояние

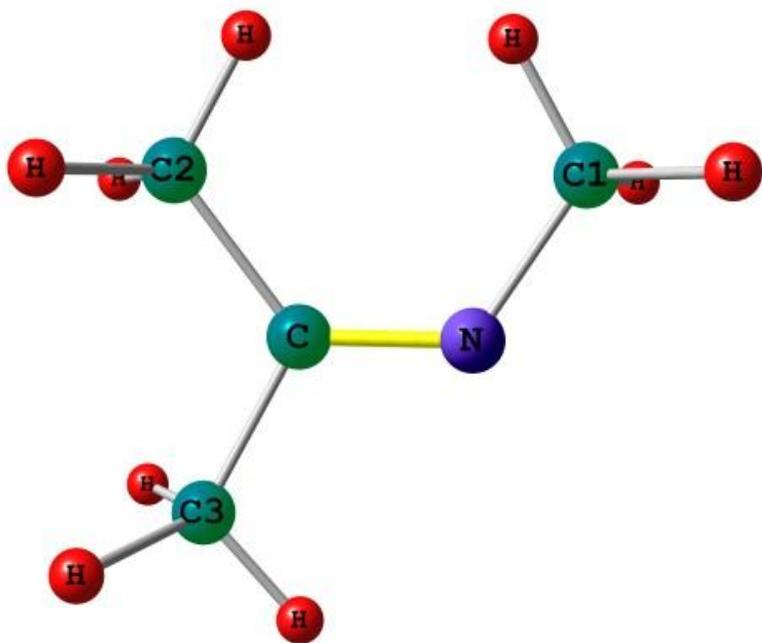
Полная энергия $-173,0937021$ Хартри



Переходное состояние

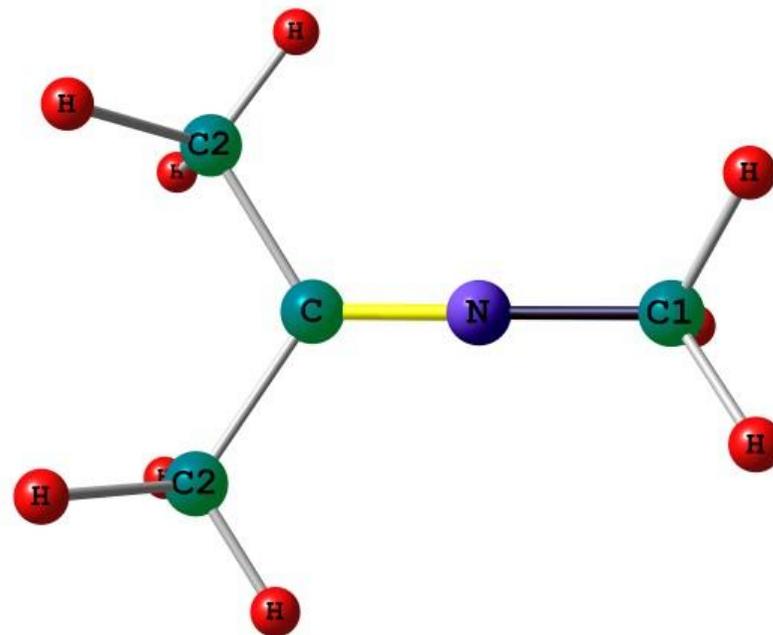
Полная энергия $-173,0550379$ Хартри; мнимая частота $-1178,2 \text{ см}^{-1}$

Рис. Б8. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 3.8



Основное состояние

Полная энергия $-212,3735210$ Хартри



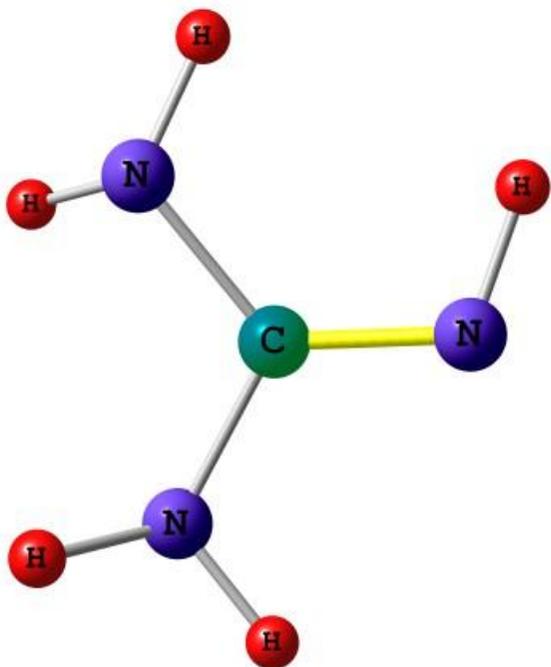
Переходное состояние

Полная энергия $-212,3328911$ Хартри; мнимая частота $-421,90 \text{ см}^{-1}$

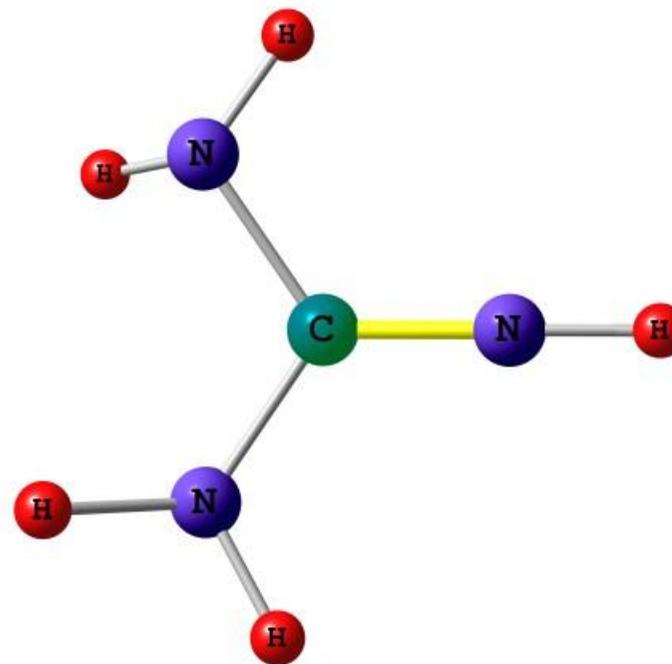
Рис. Б9. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 3.9

Приложение В

Структуры и полные энергии основных и переходных состояний иминов 4.1–4.11, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25

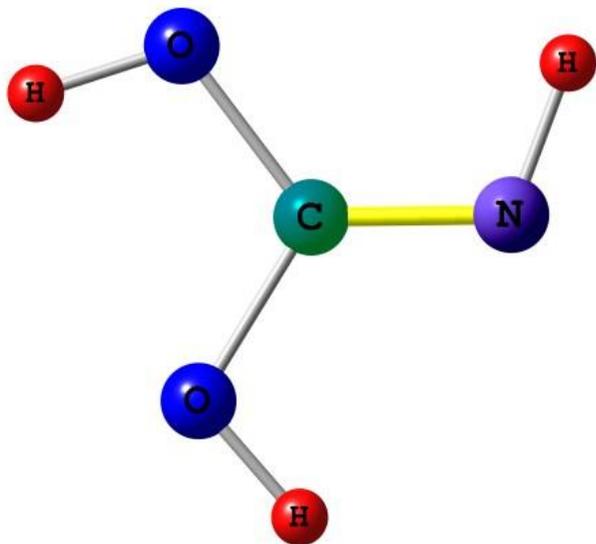


Основное состояние
Полная энергия $-205,3964588$ Хартри

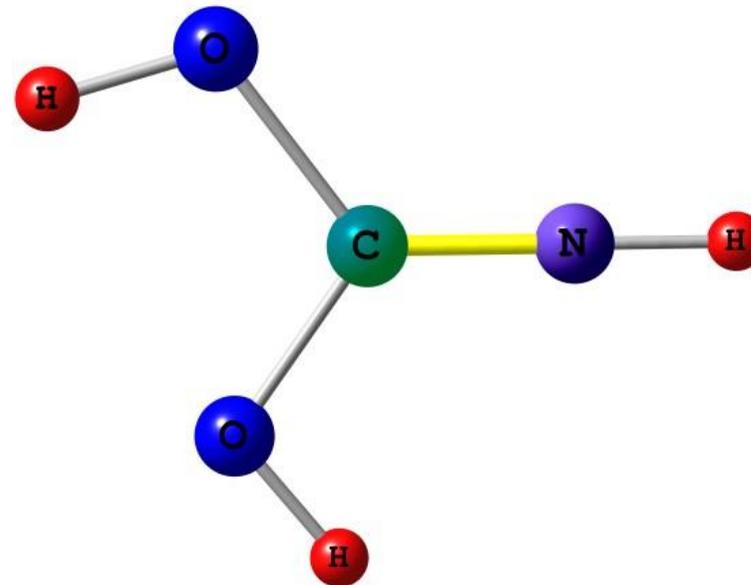


Переходное состояние 1
Полная энергия $-205,3605598$ Хартри

Рис. В1. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имиона 4.1

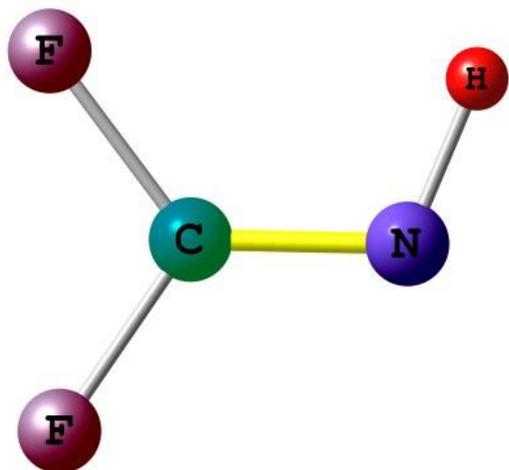


Основное состояние
Полная энергия $-245,1298773$ Хартри



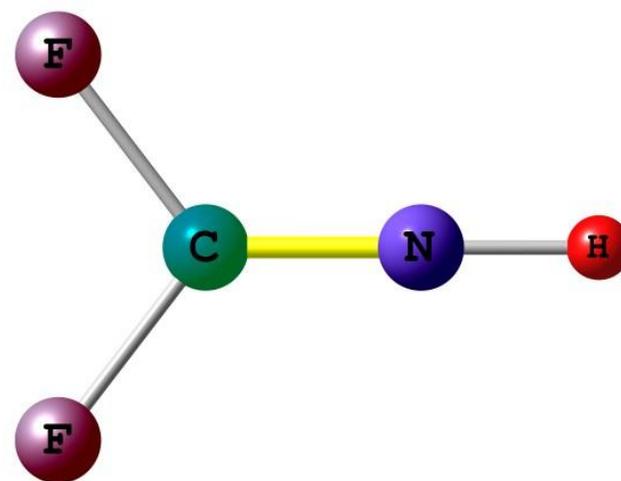
Переходное состояние 1
Полная энергия $-245,0944206$ Хартри

Рис. В2. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.2



Основное состояние

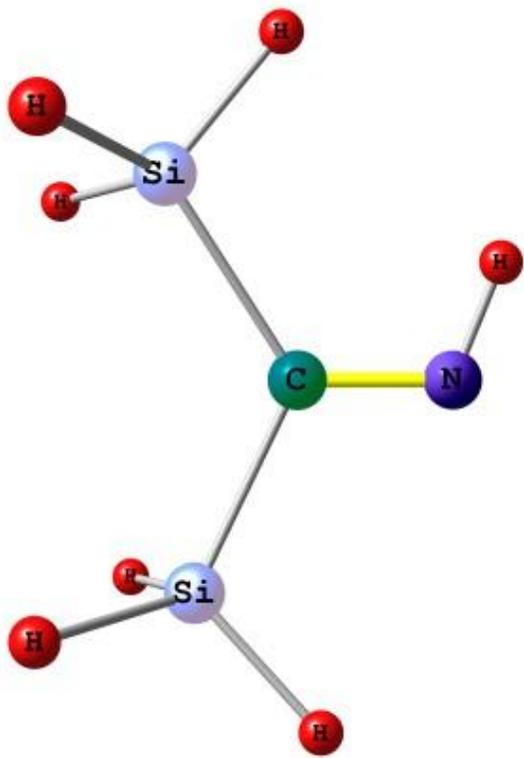
Полная энергия $-293,1414530$ Хартри



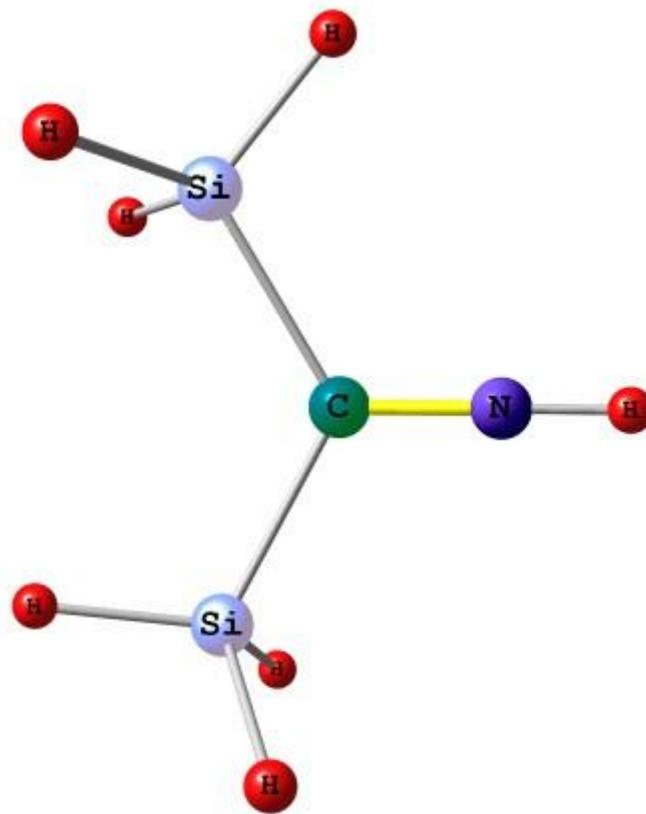
Переходное состояние

Полная энергия $-293,1147532$ Хартри; мнимая частота $-870,52 \text{ см}^{-1}$

Рис. В3. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.3

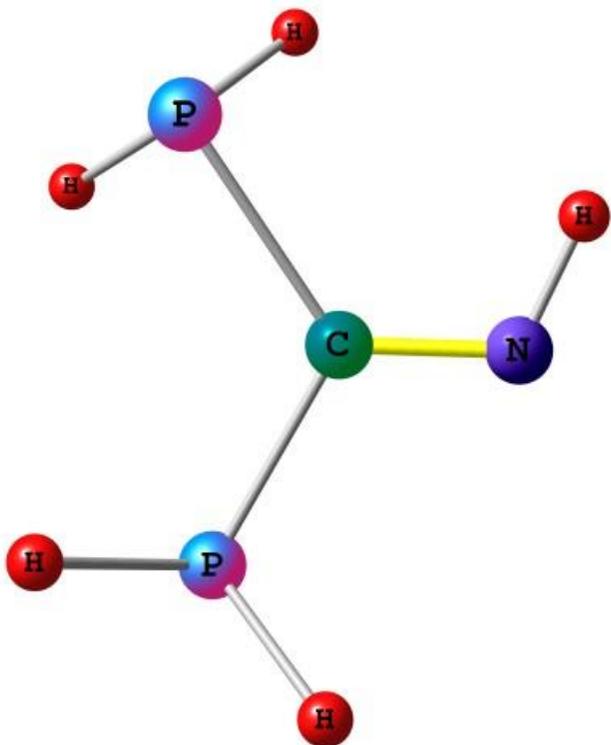


Основное состояние
Полная энергия $-676,0276244$ Хартри



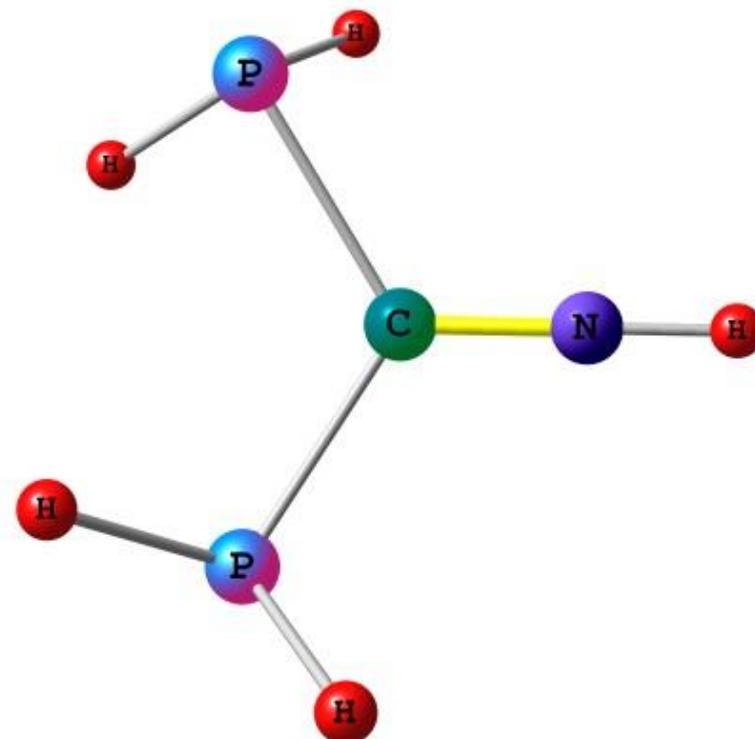
Переходное состояние
Полная энергия $-675,9819749$ Хартри; мнимая частота $-1198,22 \text{ см}^{-1}$

Рис. В4. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 4.4



Основное состояние

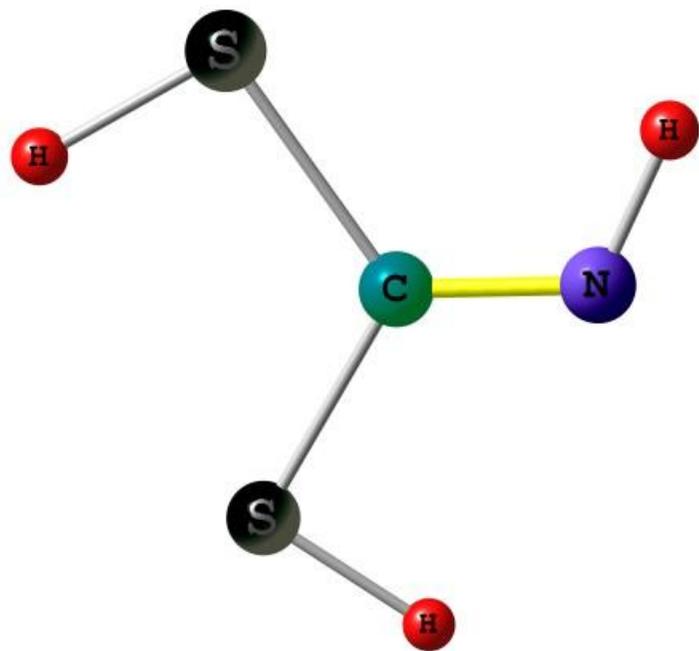
Полная энергия $-778,5377342$ Хартри



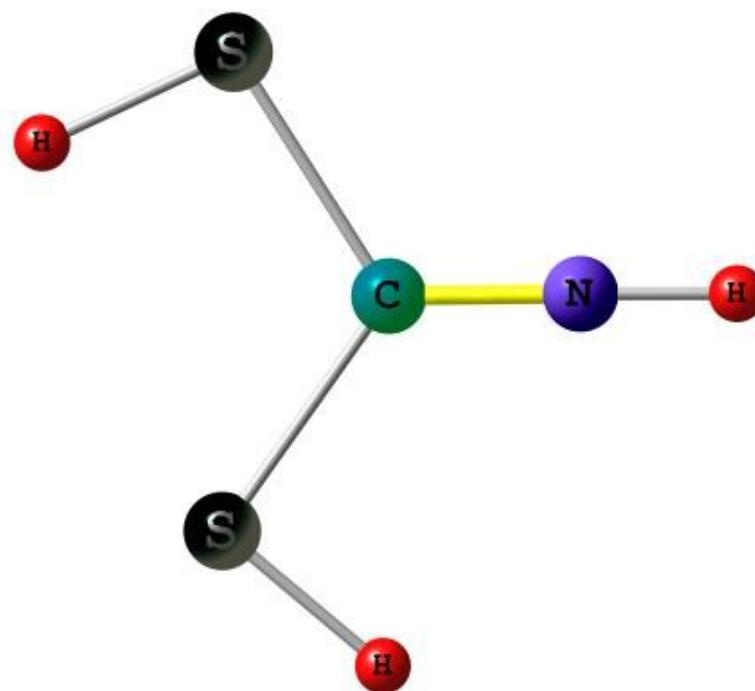
Переходное состояние

Полная энергия -778.5009012 Хартри; мнимая частота $-1072,62 \text{ см}^{-1}$

Рис. В5. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.5

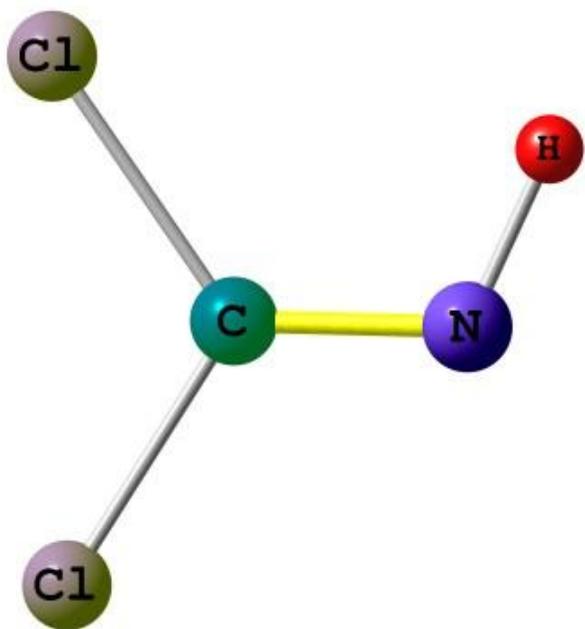


Основное состояние
Полная энергия $-891,0325116$ Хартри



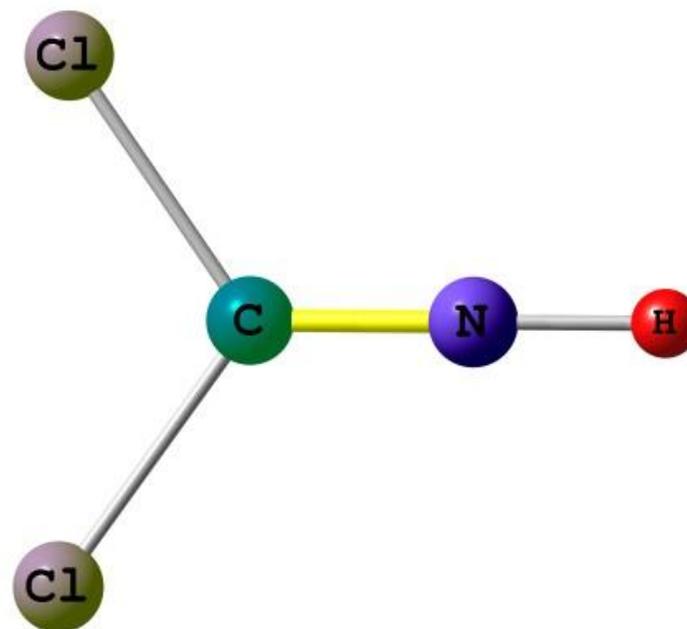
Переходное состояние
Полная энергия $-891,0014693$ Хартри; мнимая частота $-950,74 \text{ см}^{-1}$

Рис. В6. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии ими́на 4.6



Основное состояние

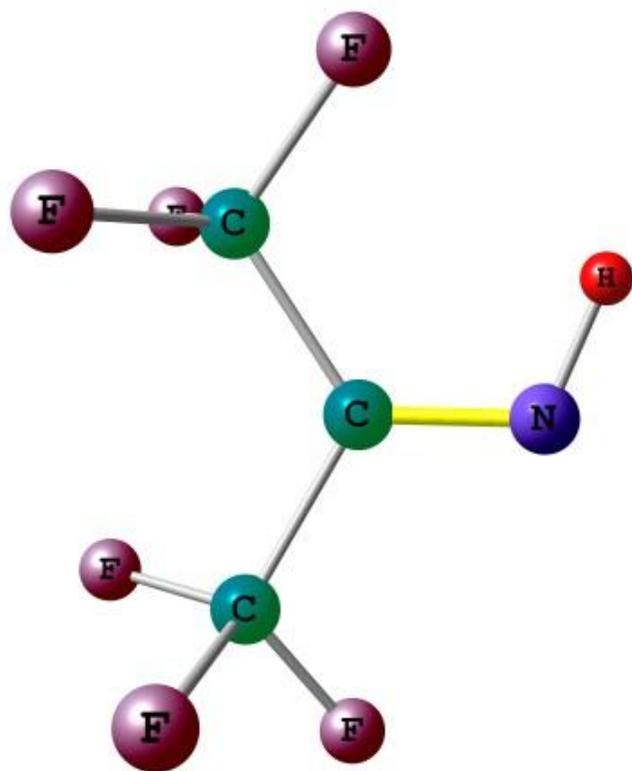
Полная энергия $-1013,8375008$ Хартри



Переходное состояние

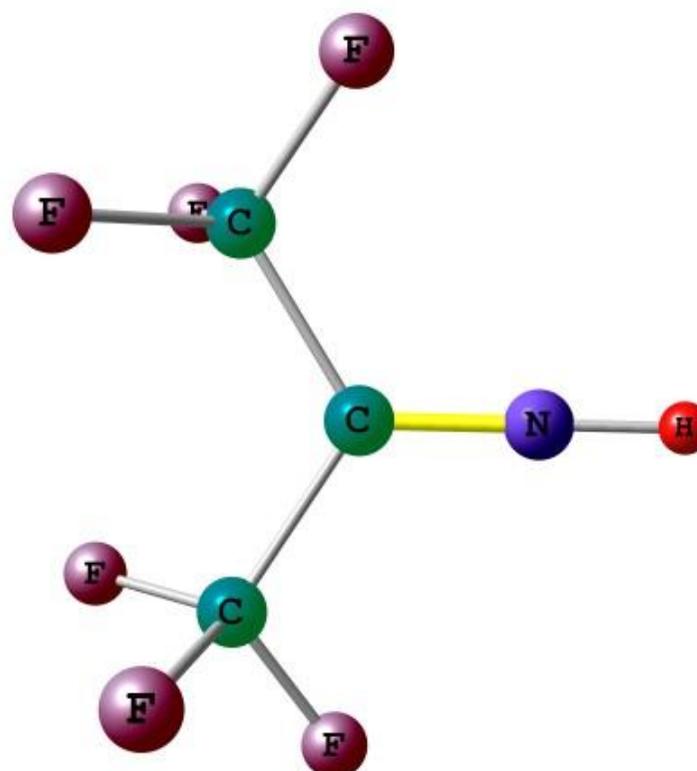
Полная энергия $-1013,8112087$ Хартри; мнимая частота $-862,69 \text{ см}^{-1}$

Рис. В7. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.7



Основное состояние

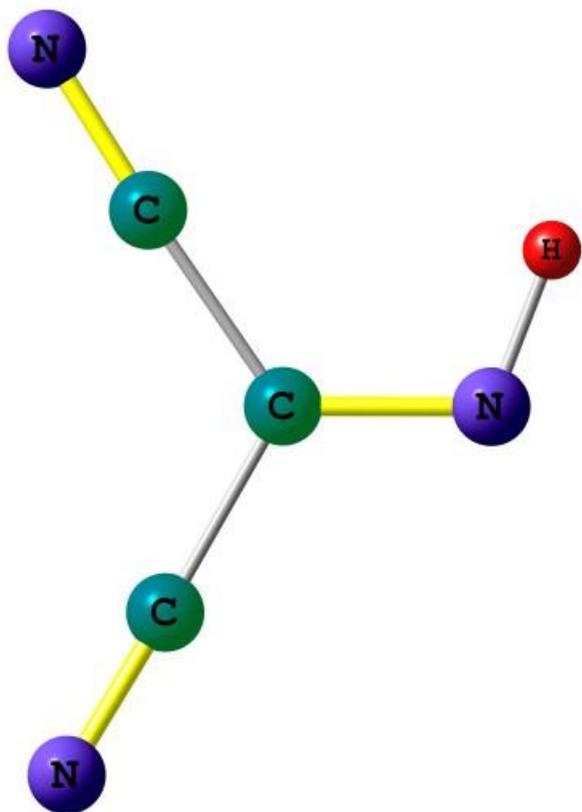
Полная энергия $-768,7452213$ Хартри



Переходное состояние

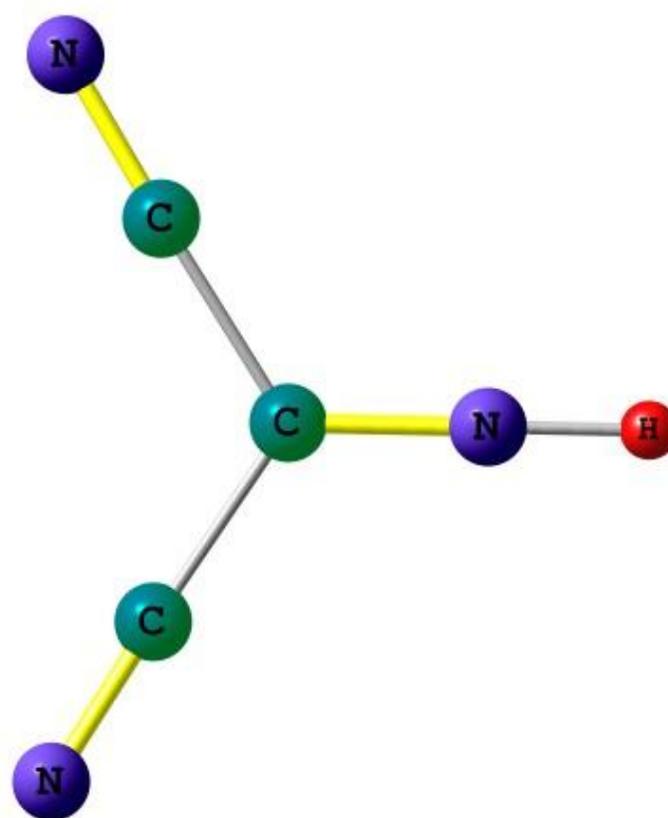
Полная энергия $-768,7074221$ Хартри; мнимая частота $-1053,19 \text{ см}^{-1}$

Рис. В8. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.8



Основное состояние

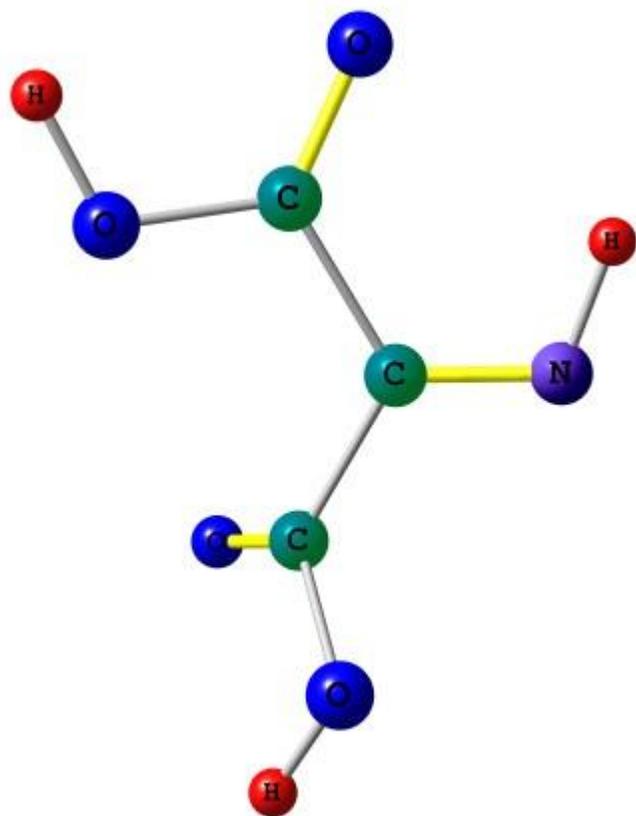
Полная энергия $-279,1084679$ Хартри



Переходное состояние

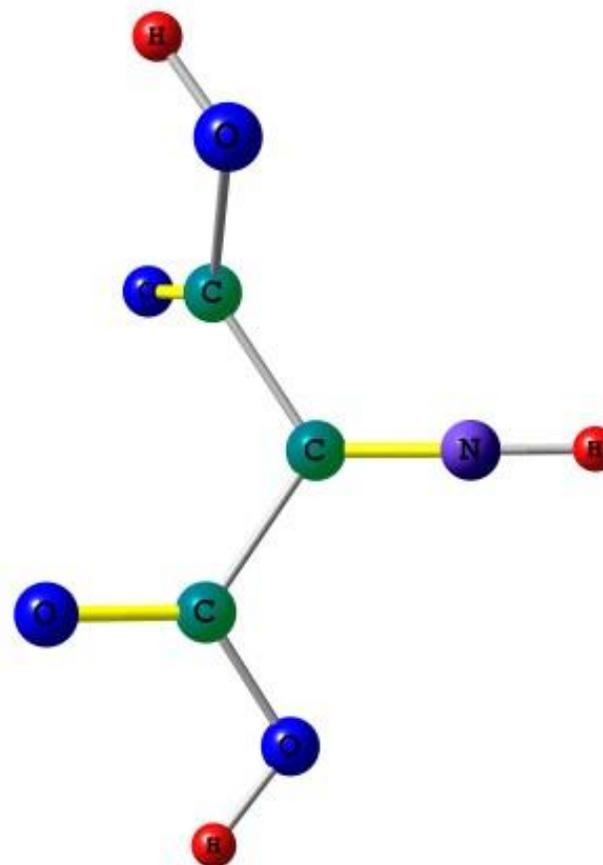
Полная энергия $-279,0687278$ Хартри; мнимая частота $-1071,67 \text{ см}^{-1}$

Рис. В9. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.9



Основное состояние

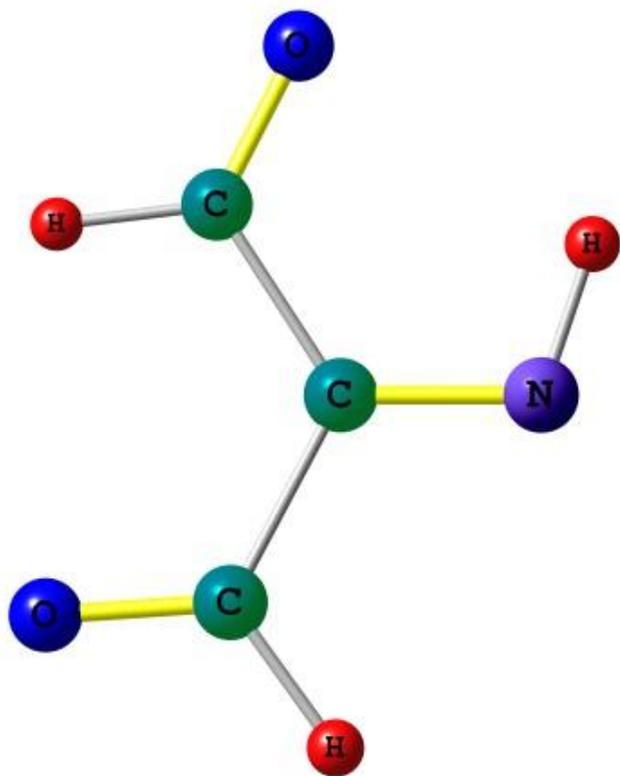
Полная энергия $-471,7978066$ Хартри



Переходное состояние

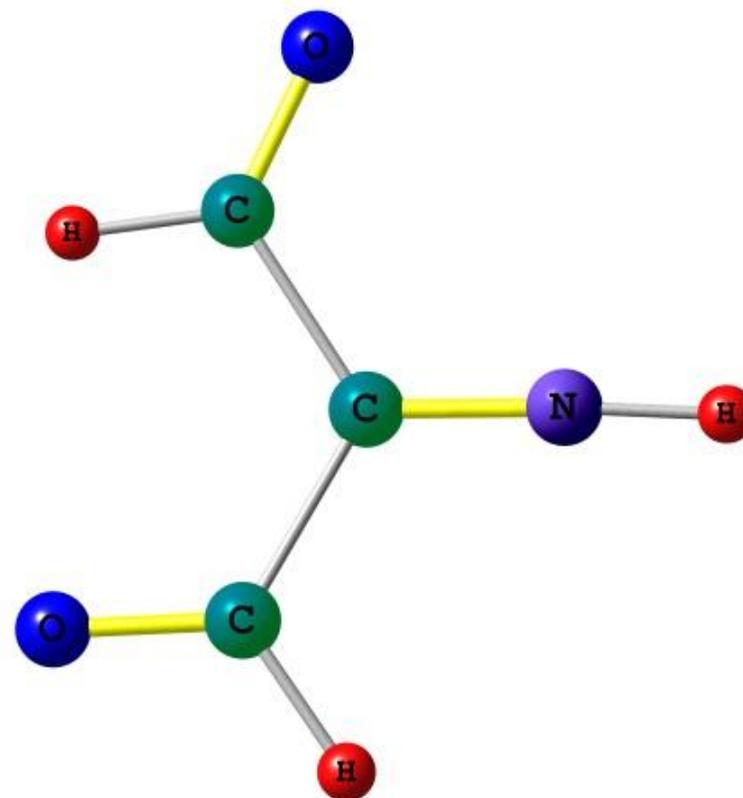
Полная энергия $-471,7546944$ Хартри; мнимая частота $-1092,12 \text{ см}^{-1}$

Рис. В10. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.10



Основное состояние

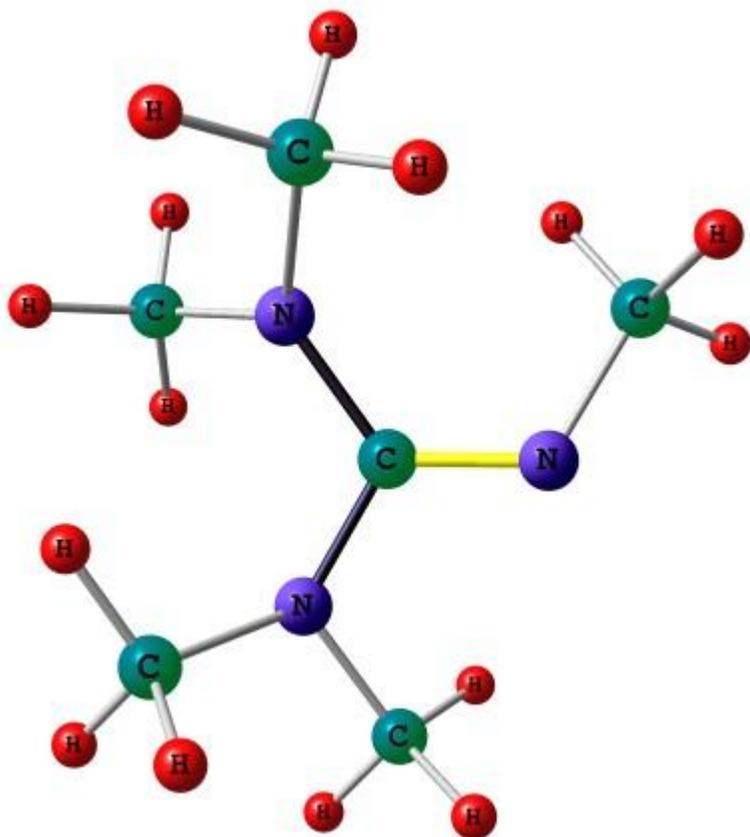
Полная энергия $-321,2897630$ Хартри



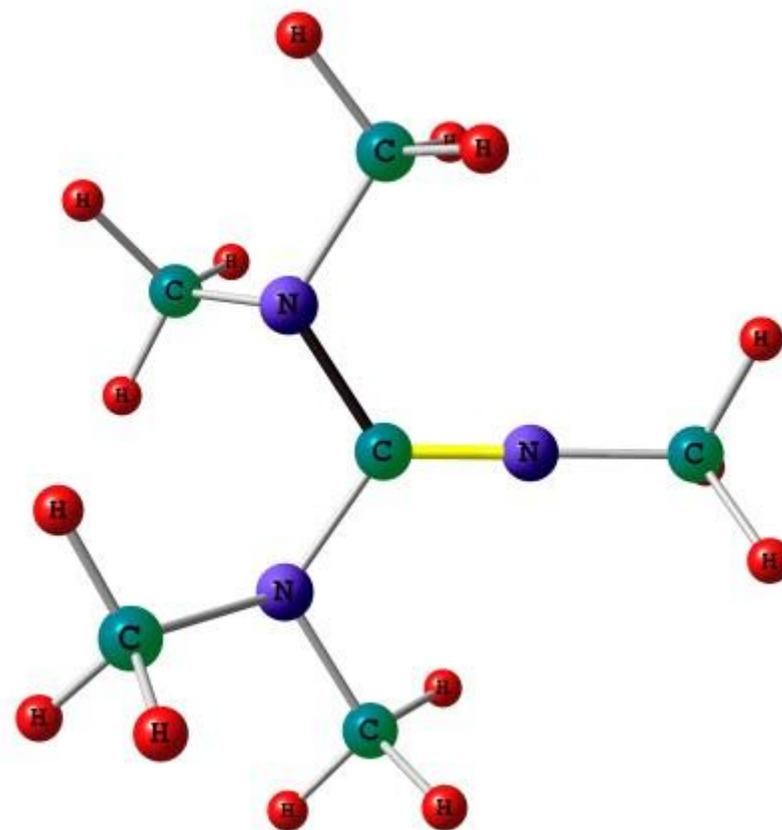
Переходное состояние

Полная энергия $-321,2426816$ Хартри; мнимая частота $-1105,38 \text{ см}^{-1}$

Рис. В11. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.11

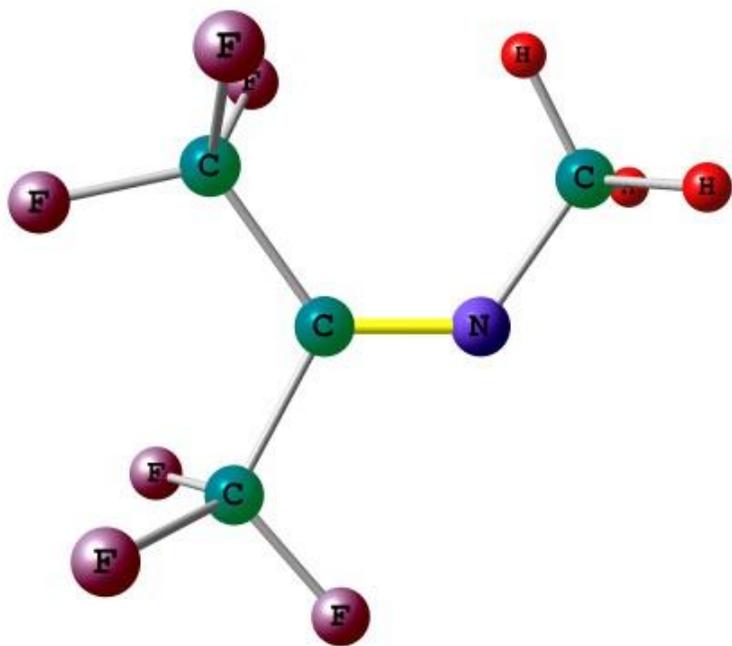


Основное состояние
 Полная энергия $-401,9260069$ Хартри



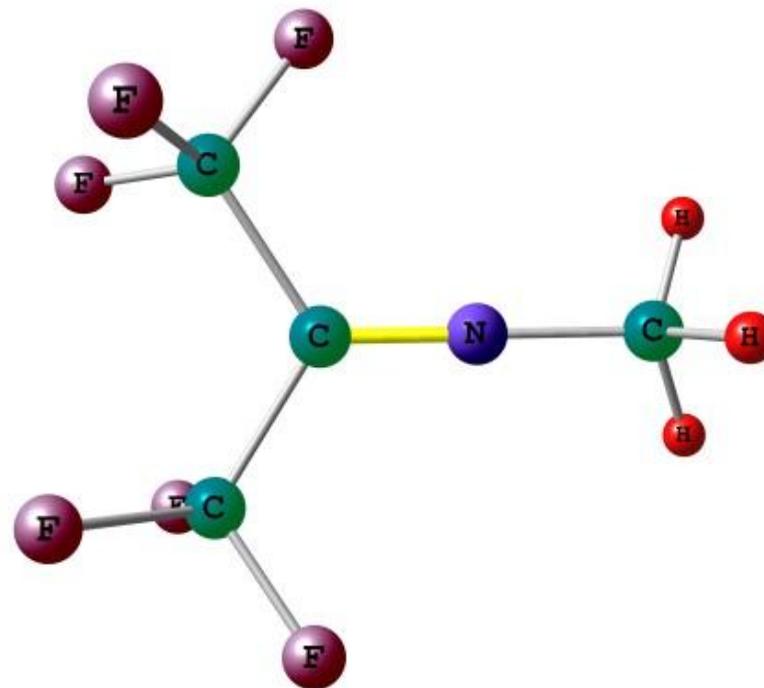
Переходное состояние
 Полная энергия $-401,8955431$ Хартри; мнимая частота $-328,65 \text{ см}^{-1}$

Рис. В12. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 4.15



Основное состояние

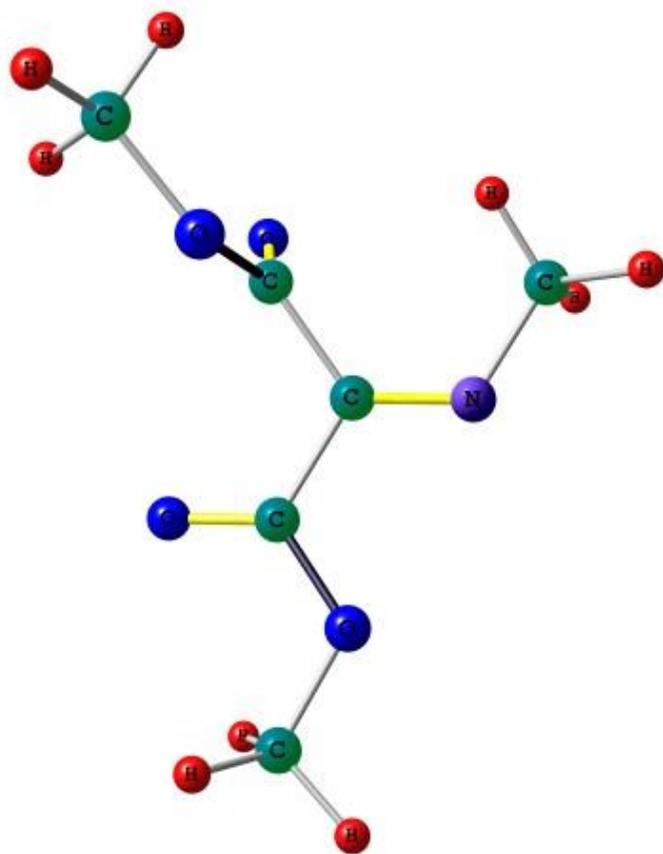
Полная энергия $-808,0561261$ Хартри



Переходное состояние

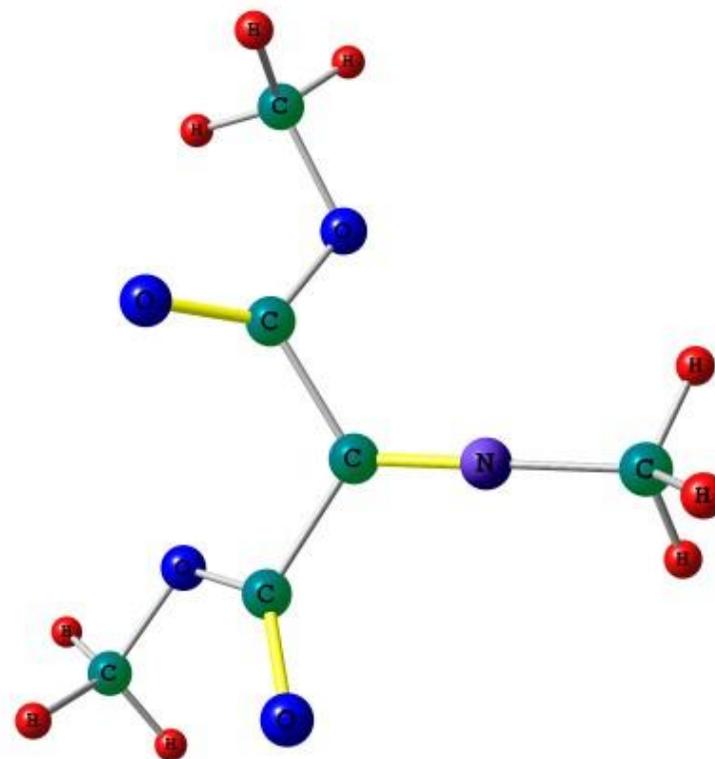
Полная энергия $-808,0264179$ Хартри; мнимая частота $-335,12 \text{ см}^{-1}$

Рис. В13. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.17



Основное состояние

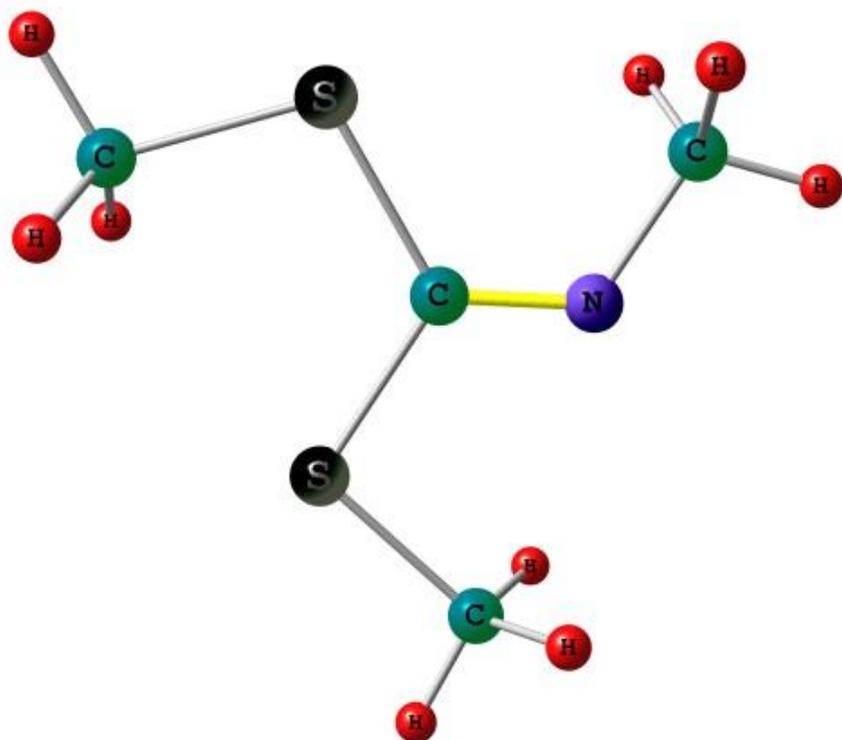
Полная энергия $-589,7193991$ Хартри



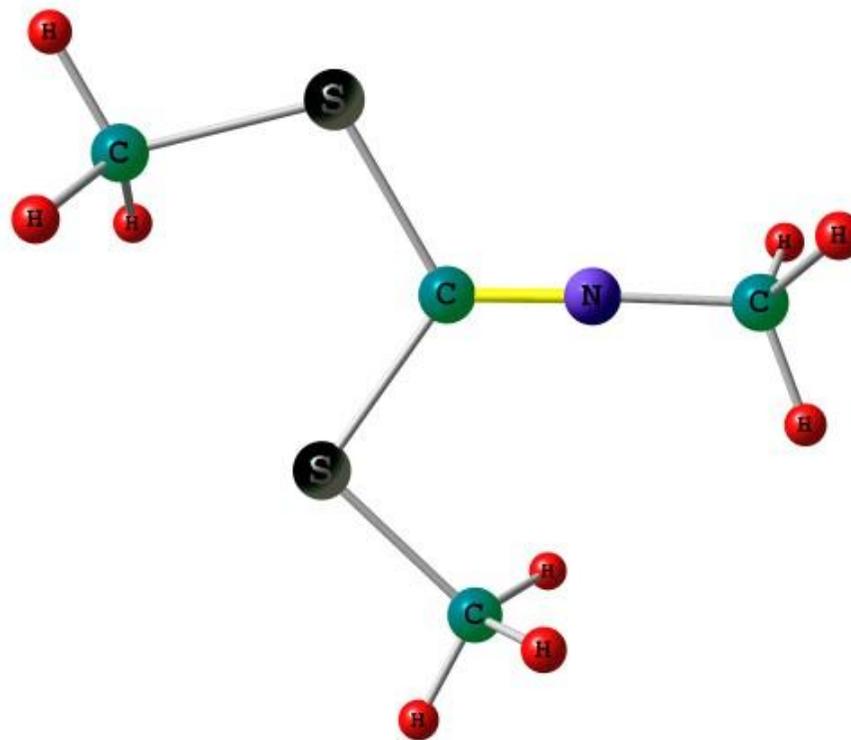
Переходное состояние

Полная энергия $-589,6827892$ Хартри; мнимая частота $-364,96 \text{ см}^{-1}$

Рис. В14. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.19

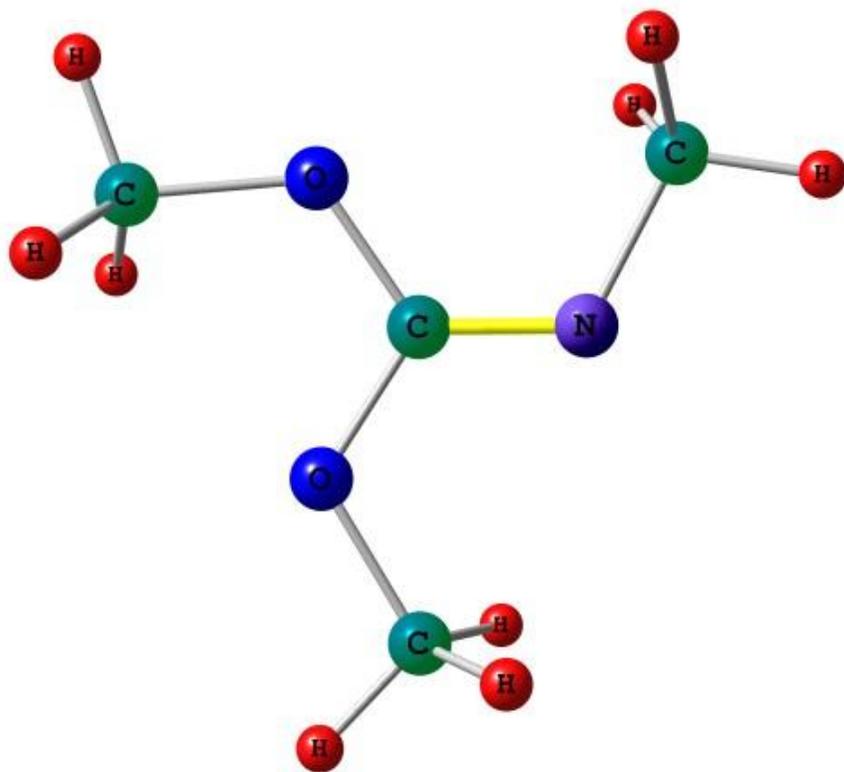


Основное состояние
 Полная энергия $-1008,9810148$ Хартри

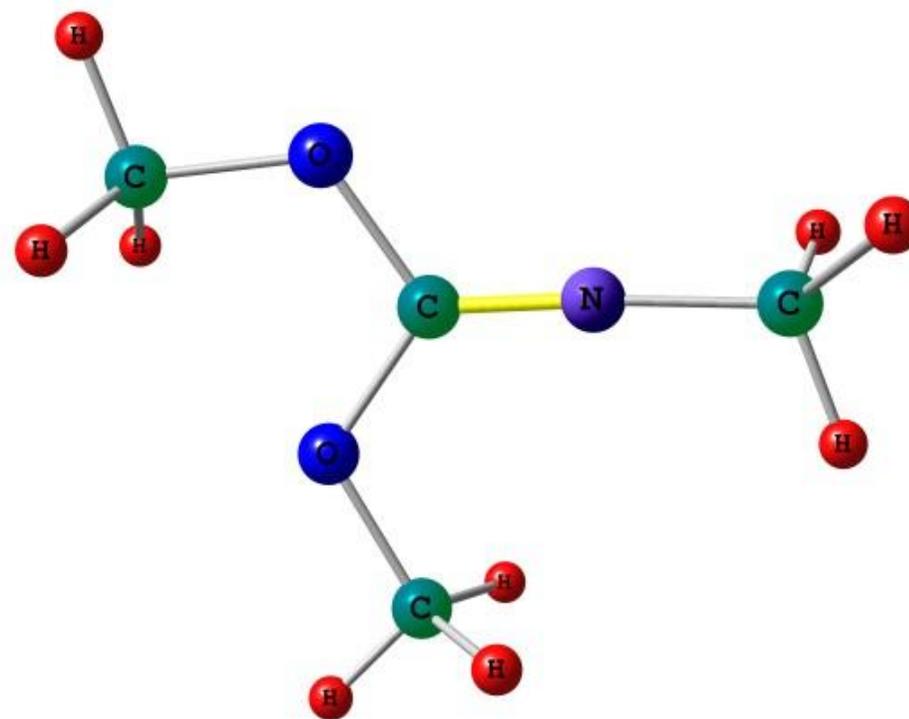


Переходное состояние
 Полная энергия $-1008,9511602$ Хартри; мнимая частота $-285,19 \text{ см}^{-1}$

Рис. В15. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.21

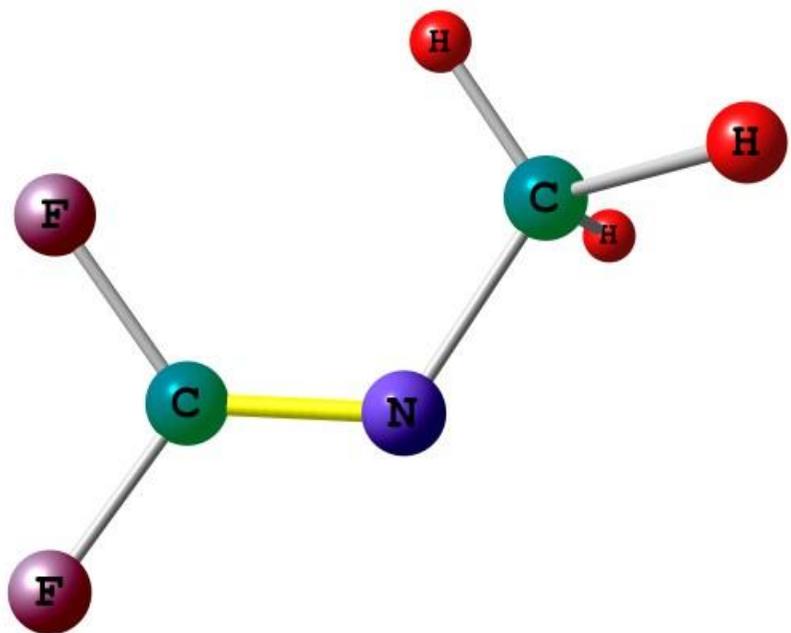


Основное состояние
 Полная энергия $-363,0425531$ Хартри



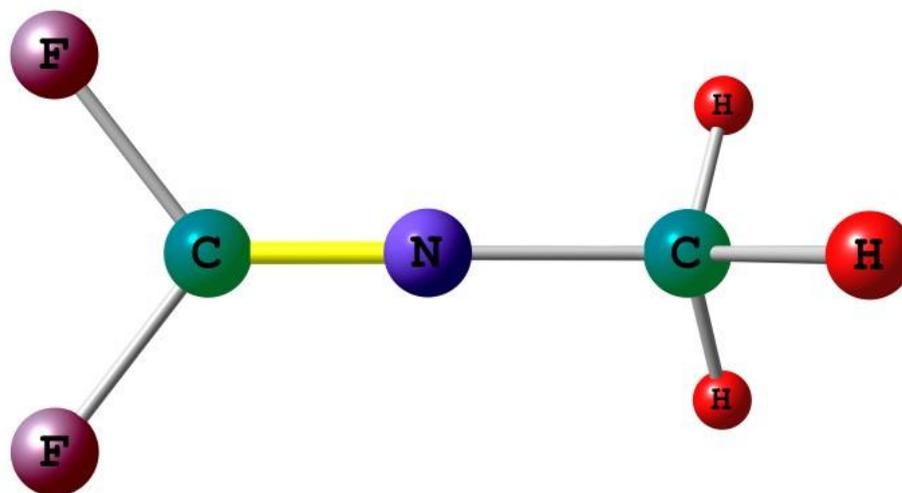
Переходное состояние
 Полная энергия $-363,0085665$ Хартри; мнимая частота $-280,19 \text{ см}^{-1}$

Рис. В16. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.22



Основное состояние

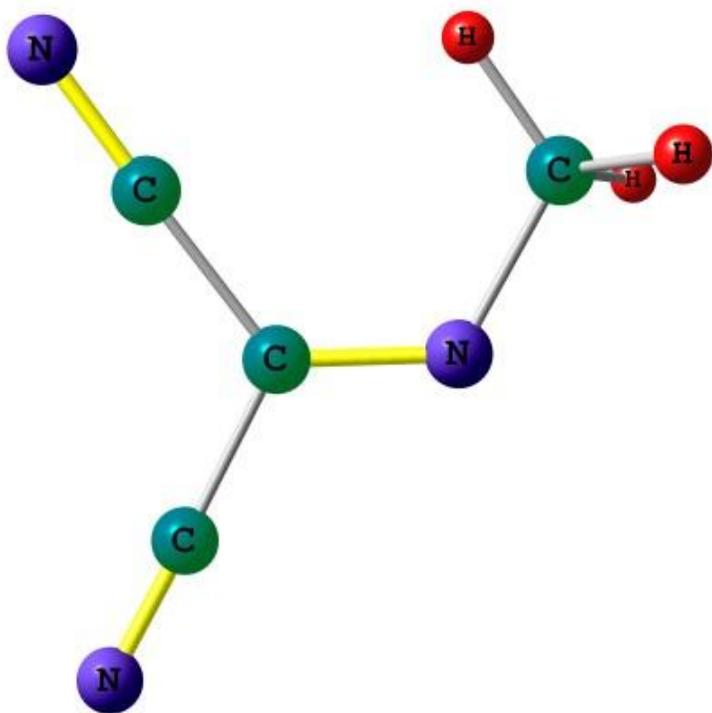
Полная энергия $-332,4522938$ Хартри



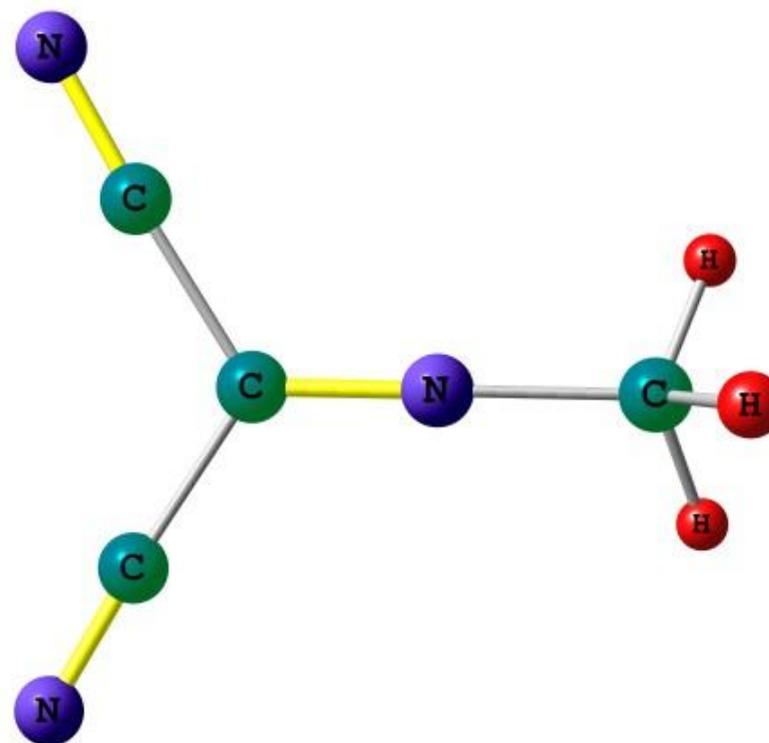
Переходное состояние

Полная энергия $-332,4296127$ Хартри; мнимая частота $-262,48 \text{ см}^{-1}$

Рис. В17. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.23

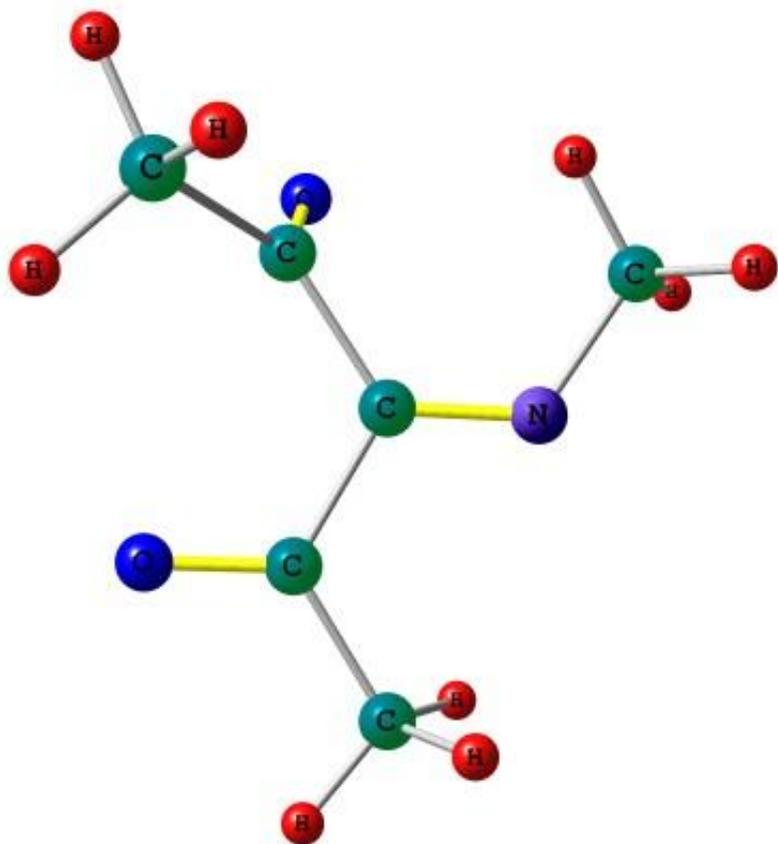


Основное состояние
 Полная энергия $-318,4263053$ Хартри



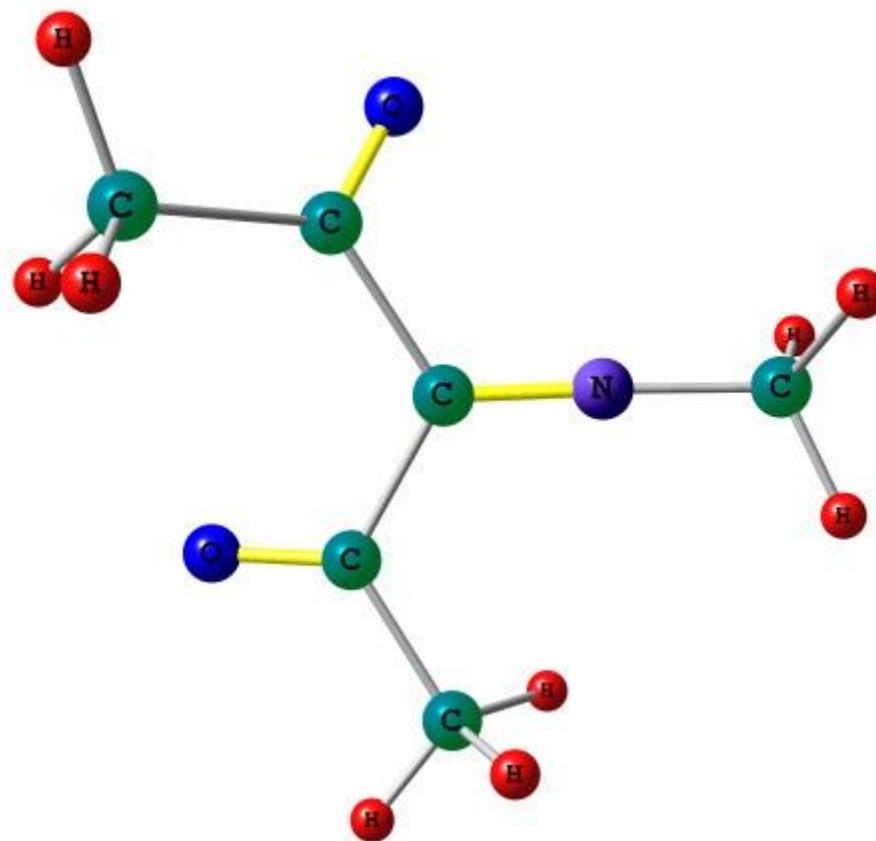
Переходное состояние
 Полная энергия $-318,3886801$ Хартри; мнимая частота $-377,89 \text{ см}^{-1}$

Рис. В18. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии ими́на 4.24



Основное состояние

Полная энергия $-439,2582390$ Хартри



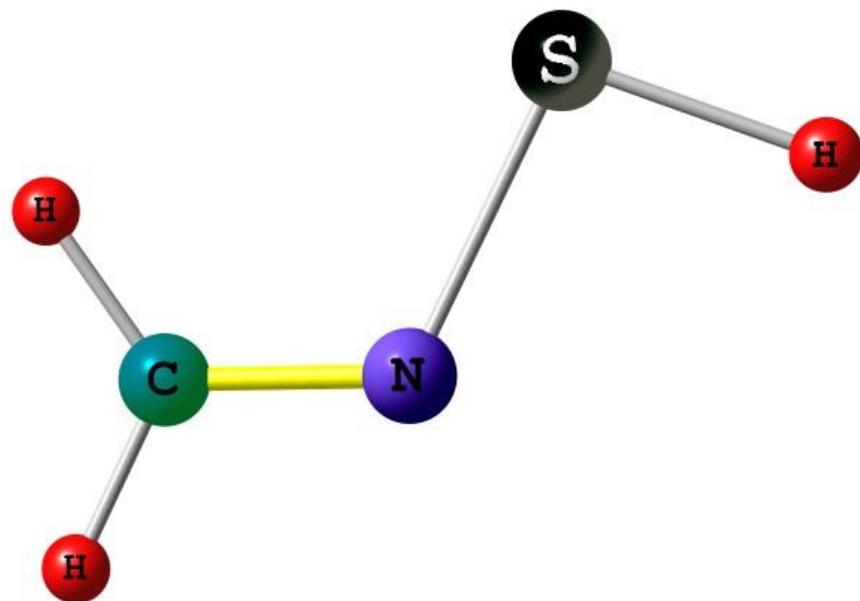
Переходное состояние

Полная энергия $-439,2178185$ Хартри; мнимая частота $-372,85 \text{ см}^{-1}$

Рис. В19. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 4.25

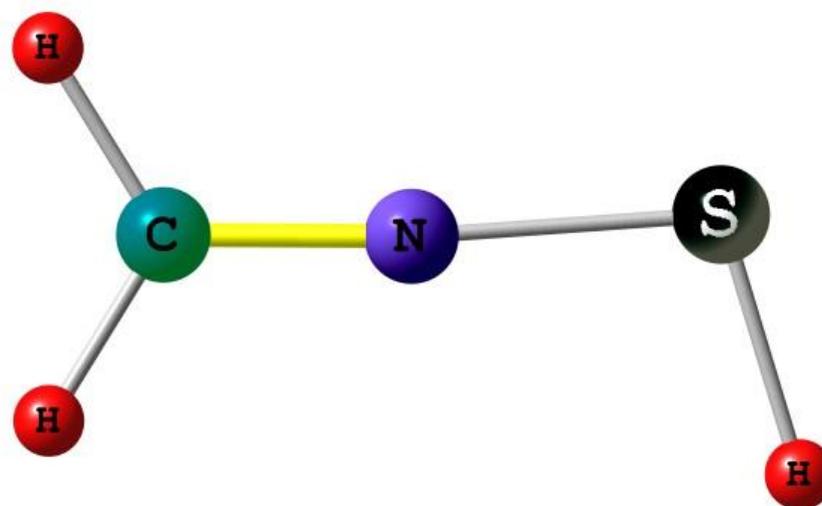
Приложение Г

Структуры и полные энергии основных и переходных состояний иминов 5.1–5.26



Основное состояние

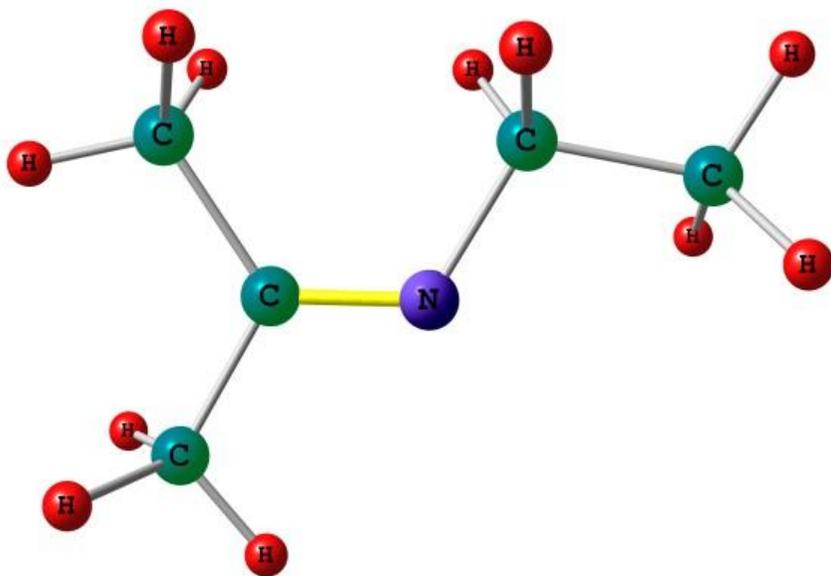
Полная энергия $-492,8174370$ Хартри



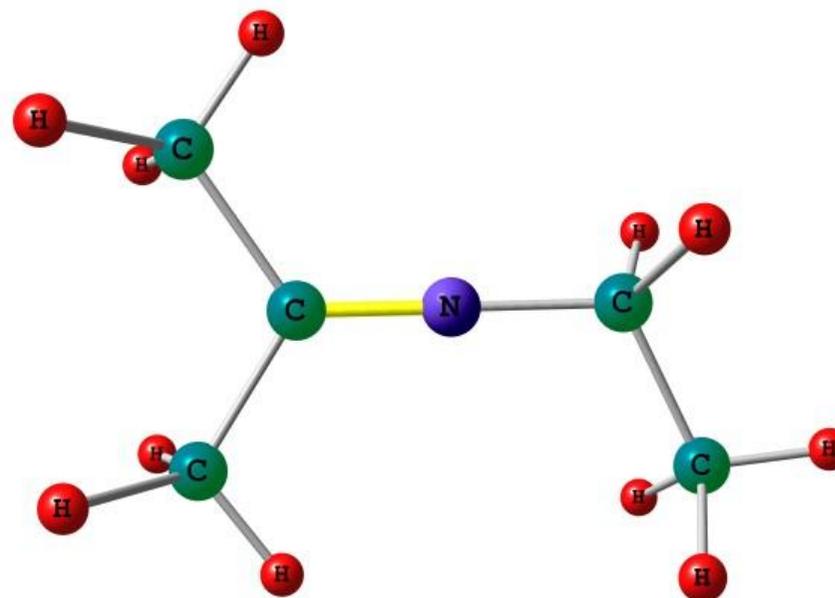
Переходное состояние

Полная энергия $-492,7832454$ Хартри; мнимая частота $-410,42 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г1. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имиона 5.1

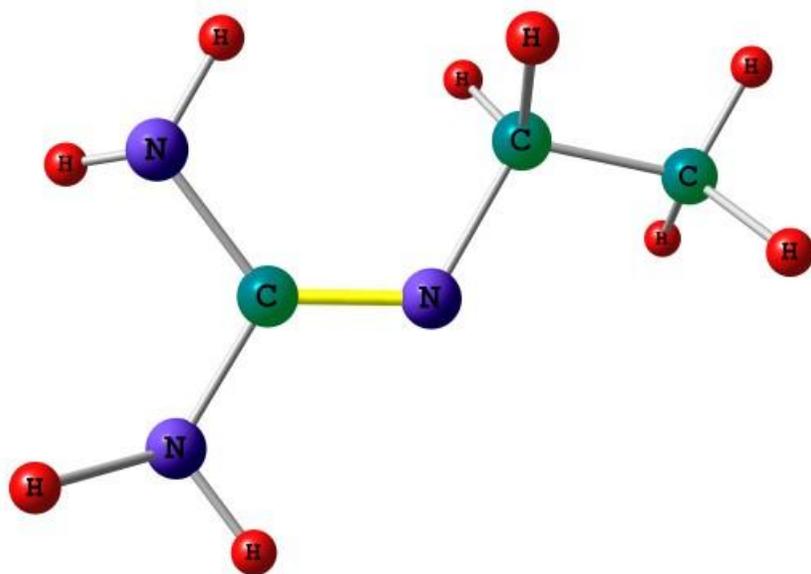


Основное состояние
 Полная энергия $-251,9237959$ Хартри

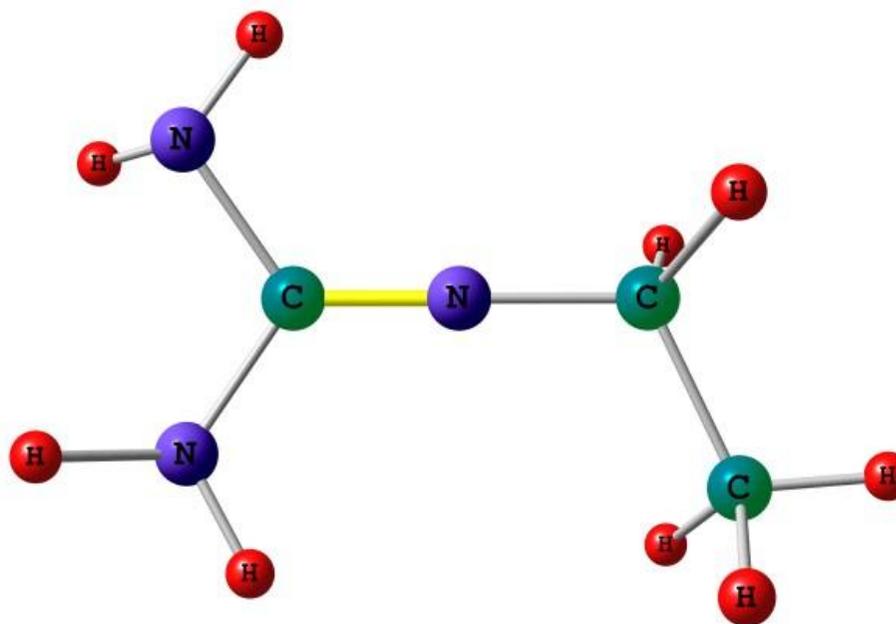


Переходное состояние
 Полная энергия $-251,8838002$ Хартри; мнимая частота $-334,60 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г2. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.2

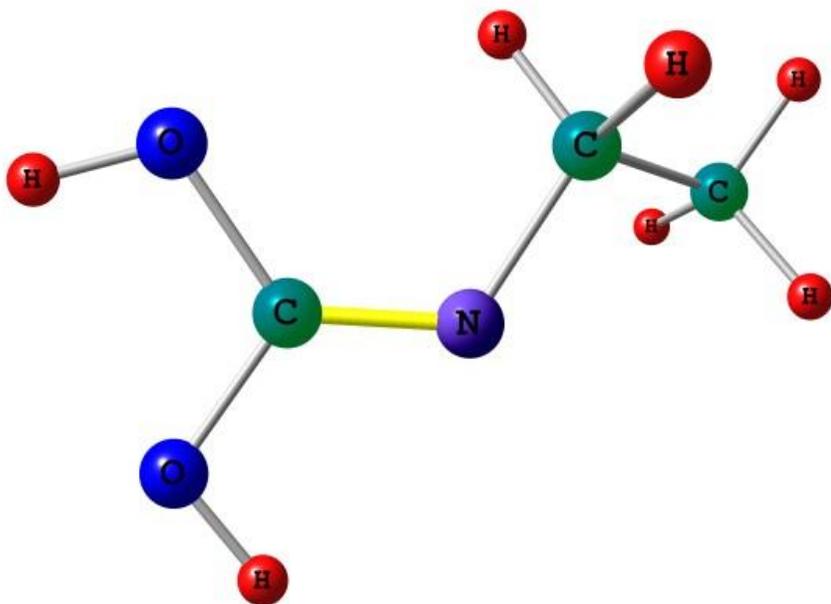


Основное состояние
 Полная энергия $-284,0255625$ Хартри

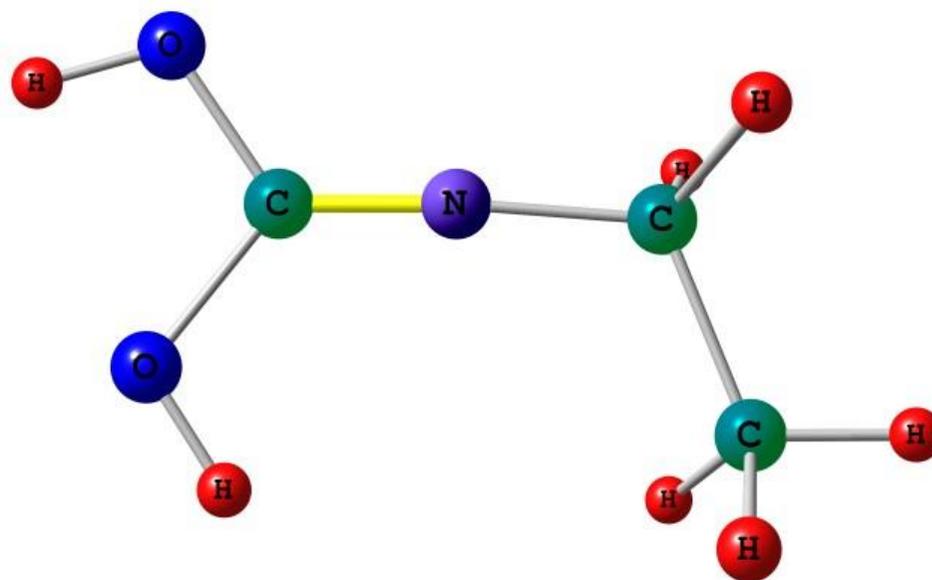


Переходное состояние
 Полная энергия $-283,9899960$ Хартри

Рис. Г3. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.3

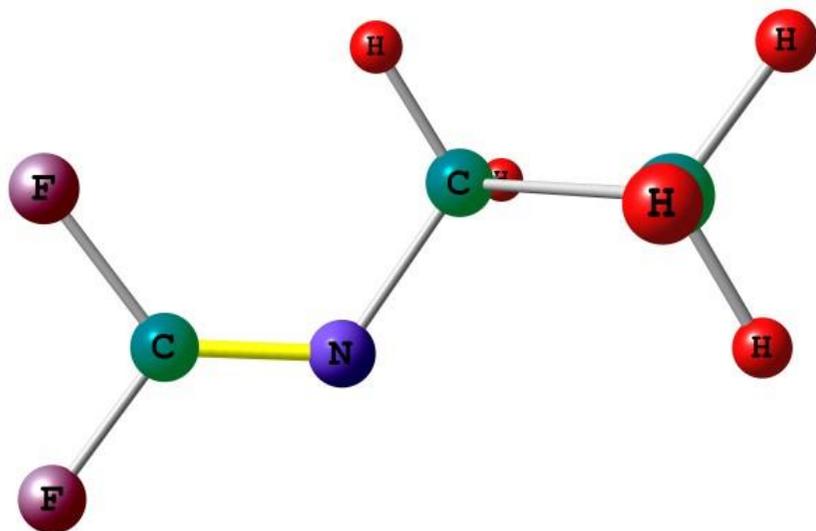


Основное состояние
 Полная энергия $-323,7585364$ Хартри

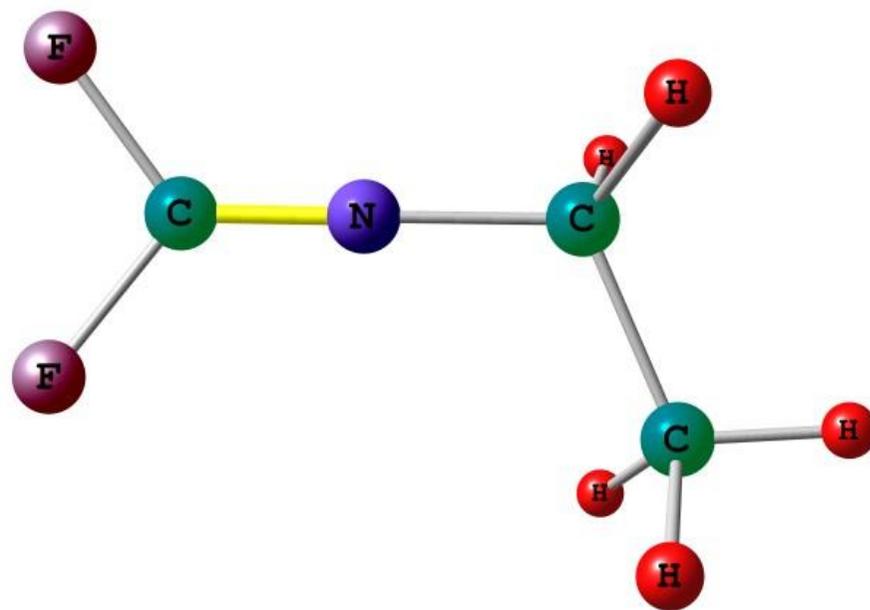


Переходное состояние
 Полная энергия $-323,7256267$ Хартри; мнимая частота $-233,17 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г4. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии ими́на 5.4

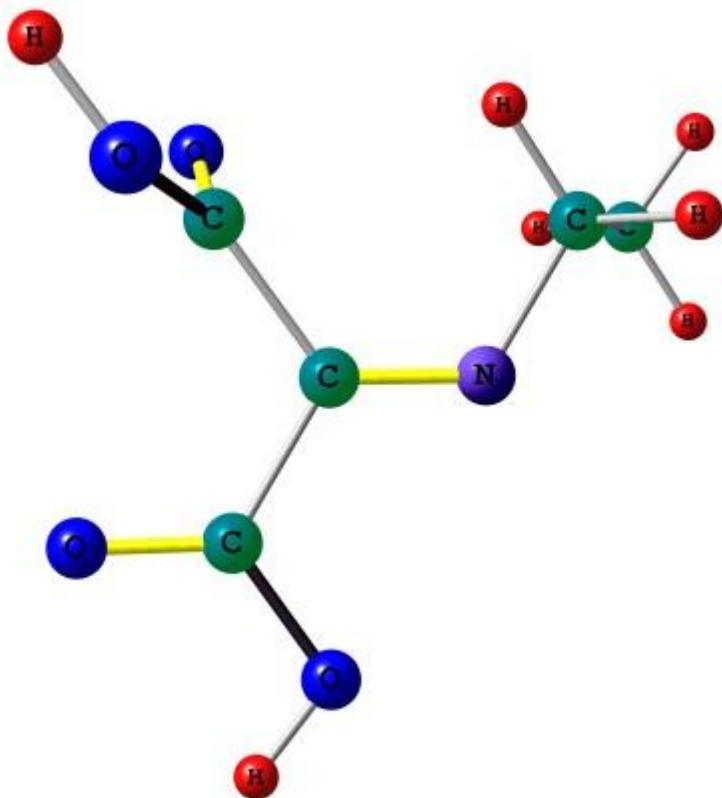


Основное состояние
 Полная энергия $-371,7727183$ Хартри

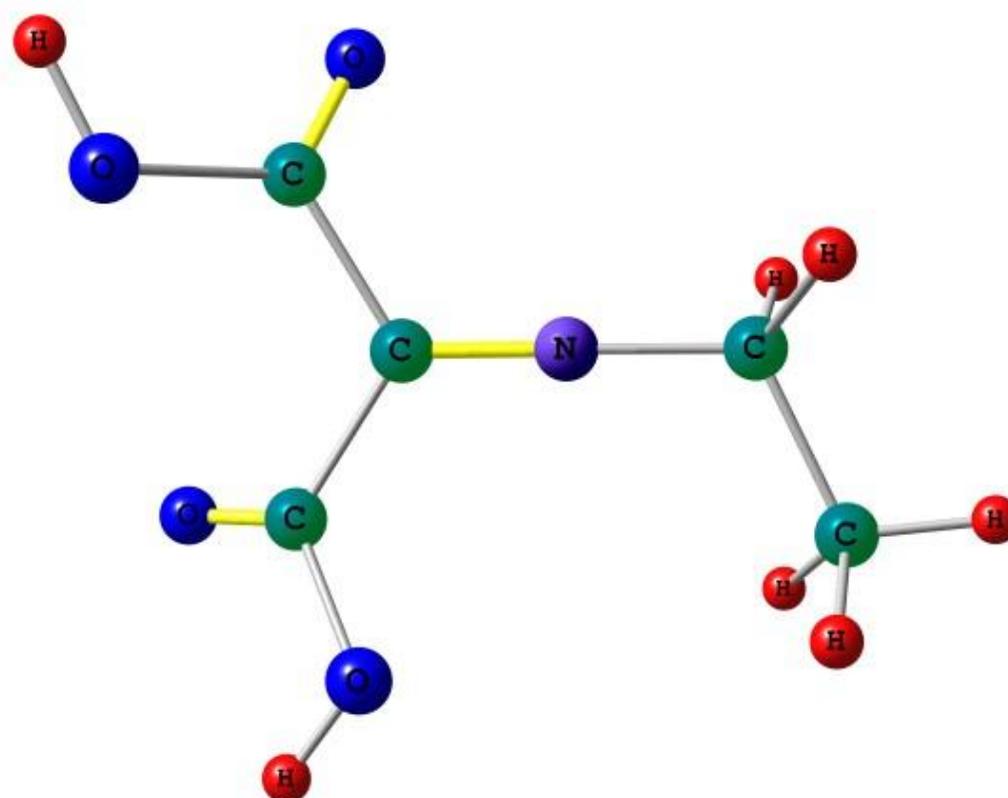


Переходное состояние
 Полная энергия $-371,7506241$ Хартри; мнимая частота $-192,29 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г5. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.5

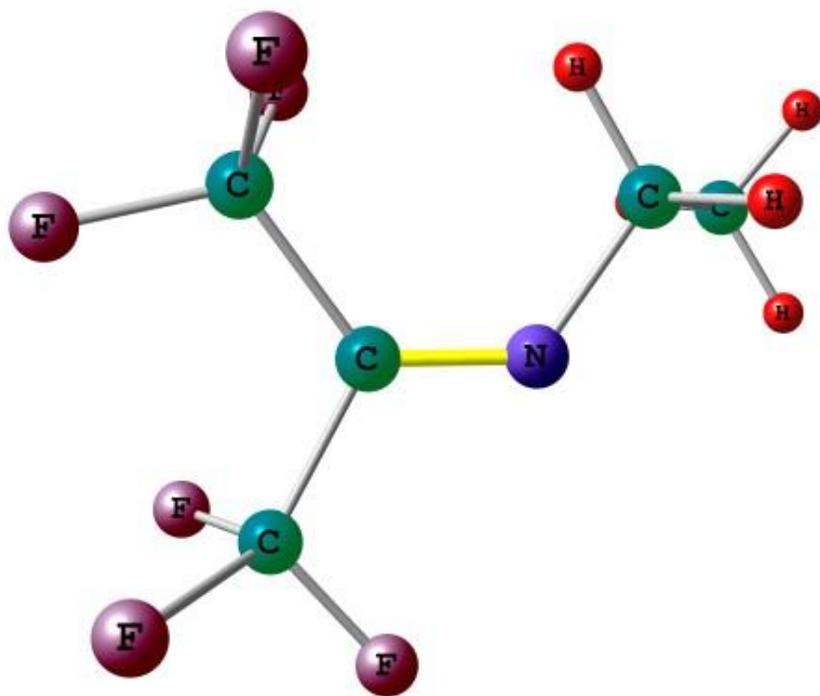


Основное состояние
 Полная энергия $-550,4291892$ Хартри

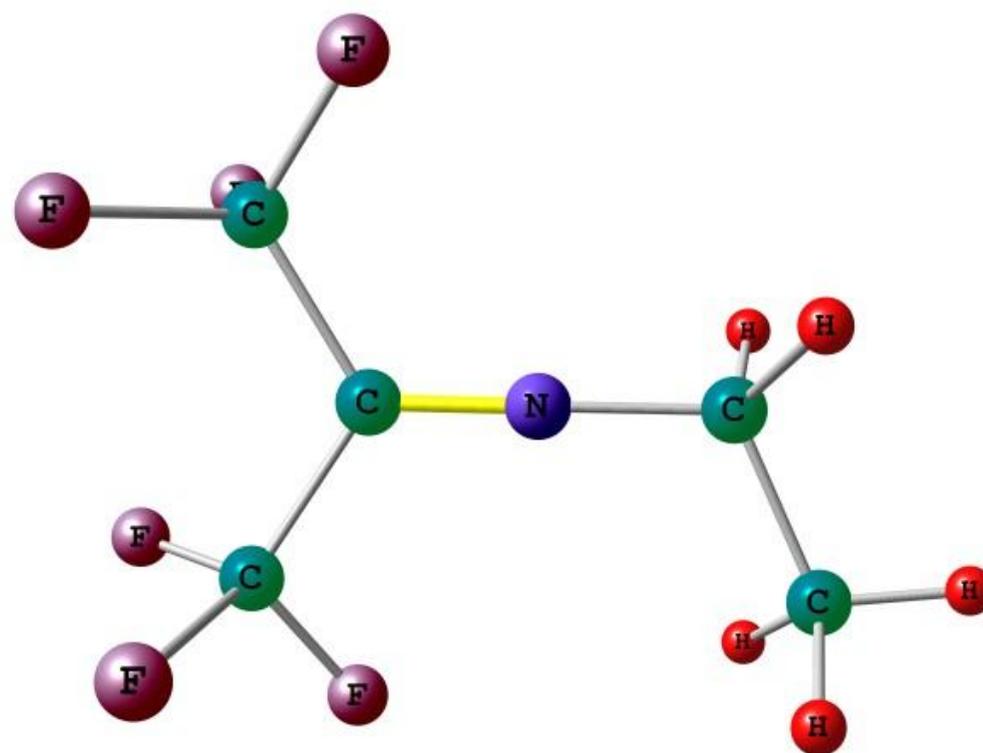


Переходное состояние
 Полная энергия $-550,3939248$ Хартри; мнимая частота $-270,58 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г6. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.6

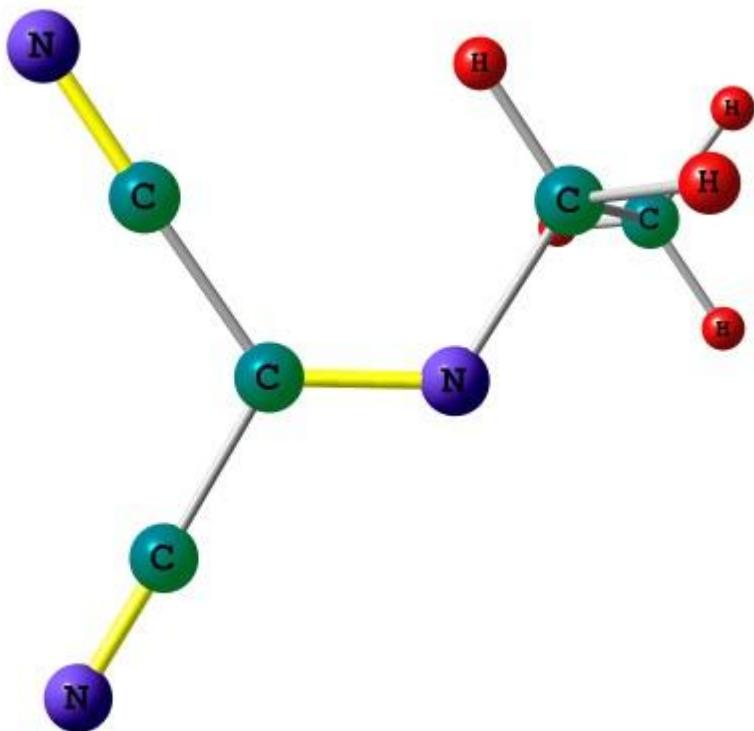


Основное состояние
 Полная энергия $-847,3765143$ Хартри

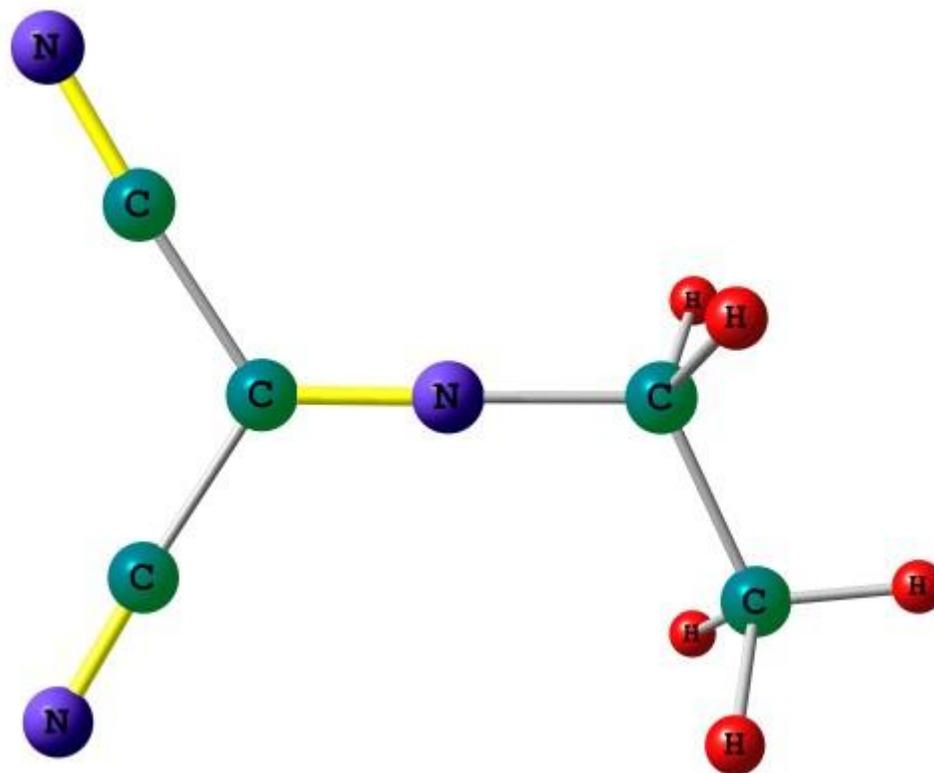


Переходное состояние
 Полная энергия $-847,3477761$ Хартри; мнимая частота $-239,25 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г7. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.7

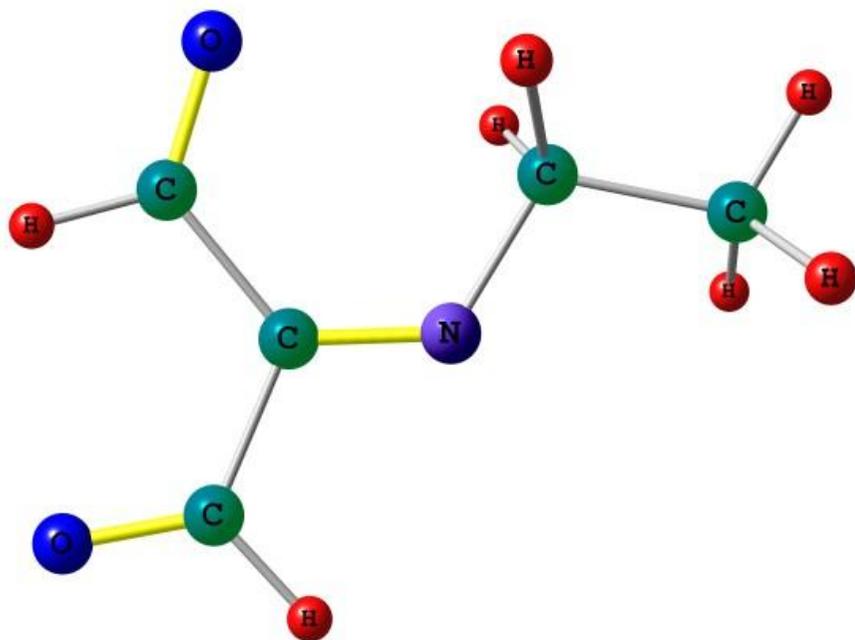


Основное состояние
 Полная энергия $-357,7468430$ Хартри



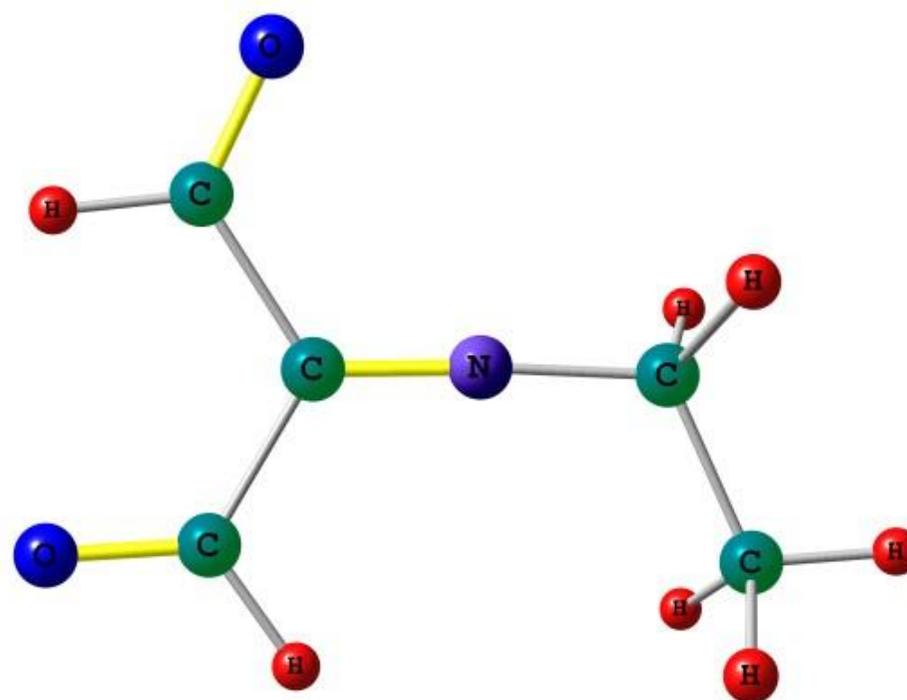
Переходное состояние
 Полная энергия $-357,7102885$ Хартри; мнимая частота $-297,13 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г8. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 5.8



Основное состояние

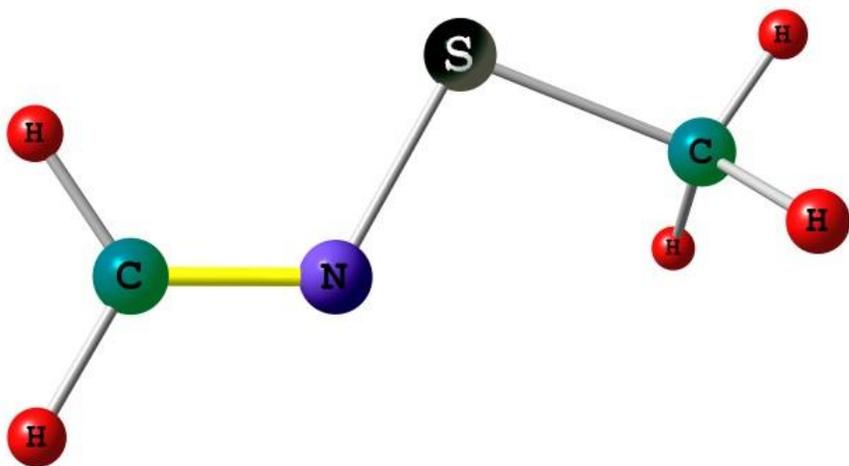
Полная энергия $-399,9205175$ Хартри



Переходное состояние

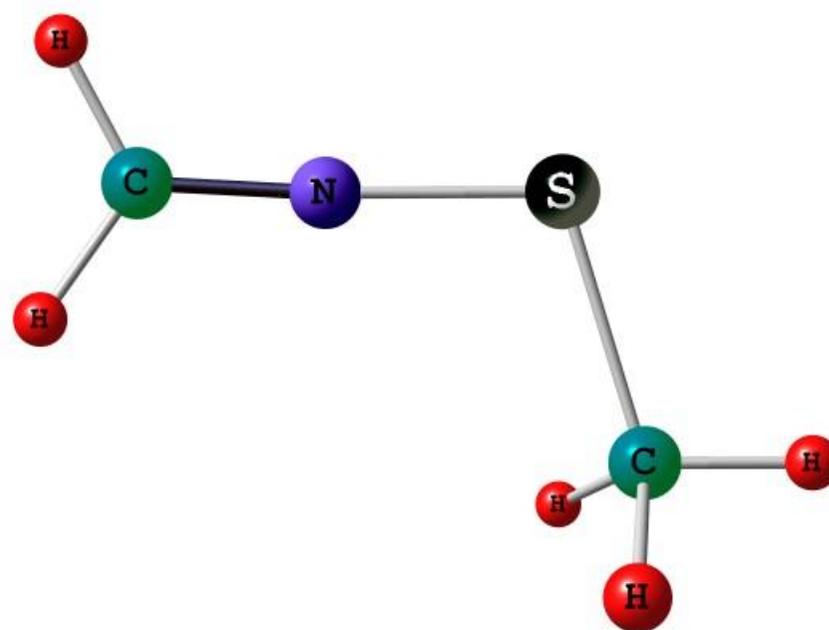
Полная энергия $-399,8827077$ Хартри; мнимая частота $-294,69 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г9. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.9



Основное состояние

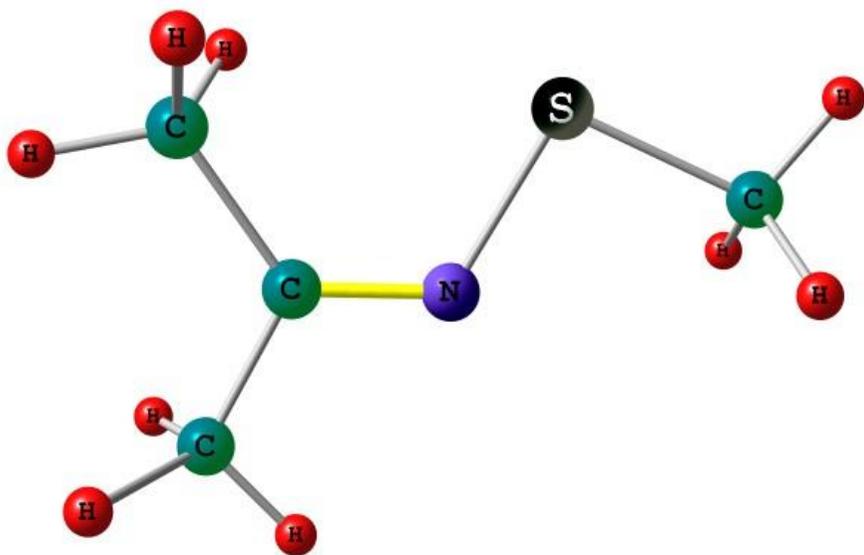
Полная энергия $-532,1389992$ Хартри



Переходное состояние

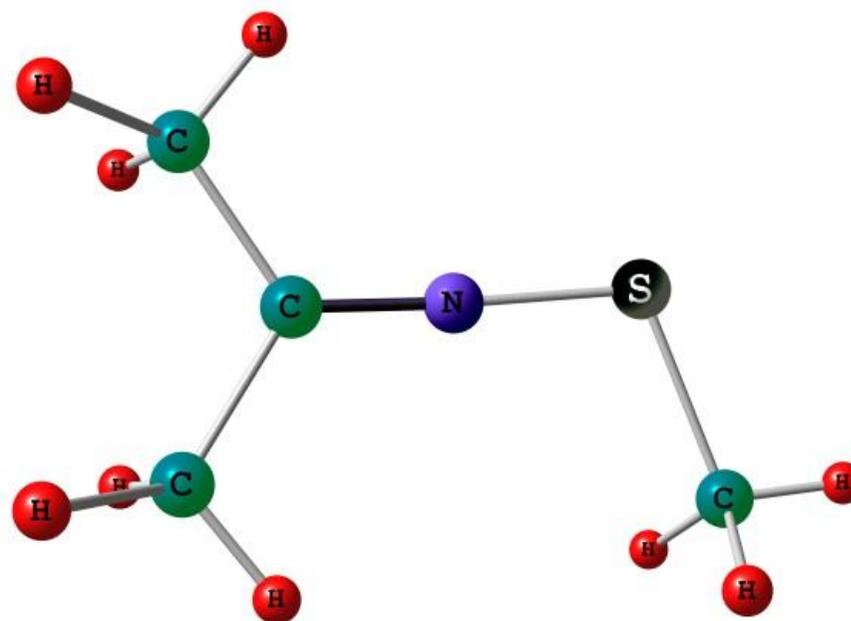
Полная энергия $-532,1081513$ Хартри; мнимая частота $-380,19 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г10. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.10



Основное состояние

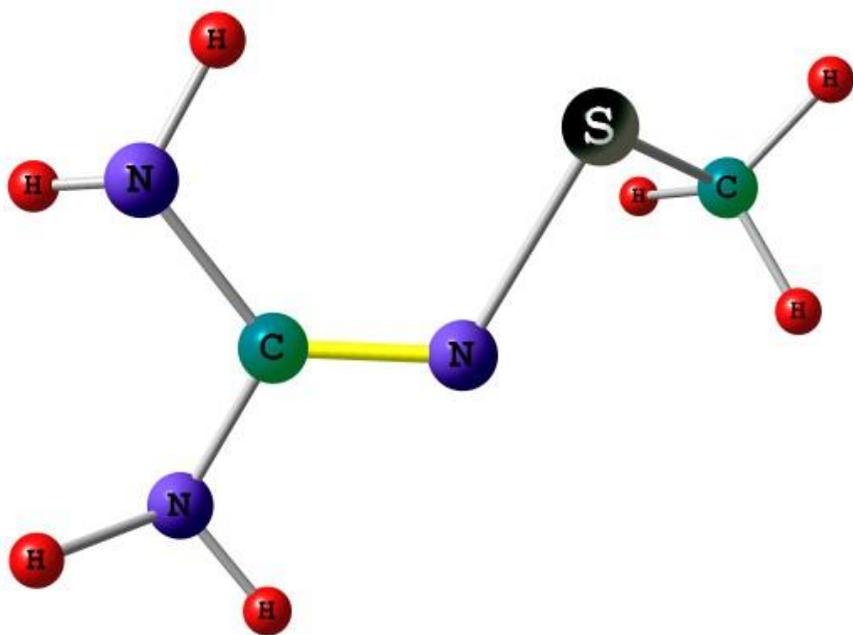
Полная энергия $-610,7916055$ Хартри



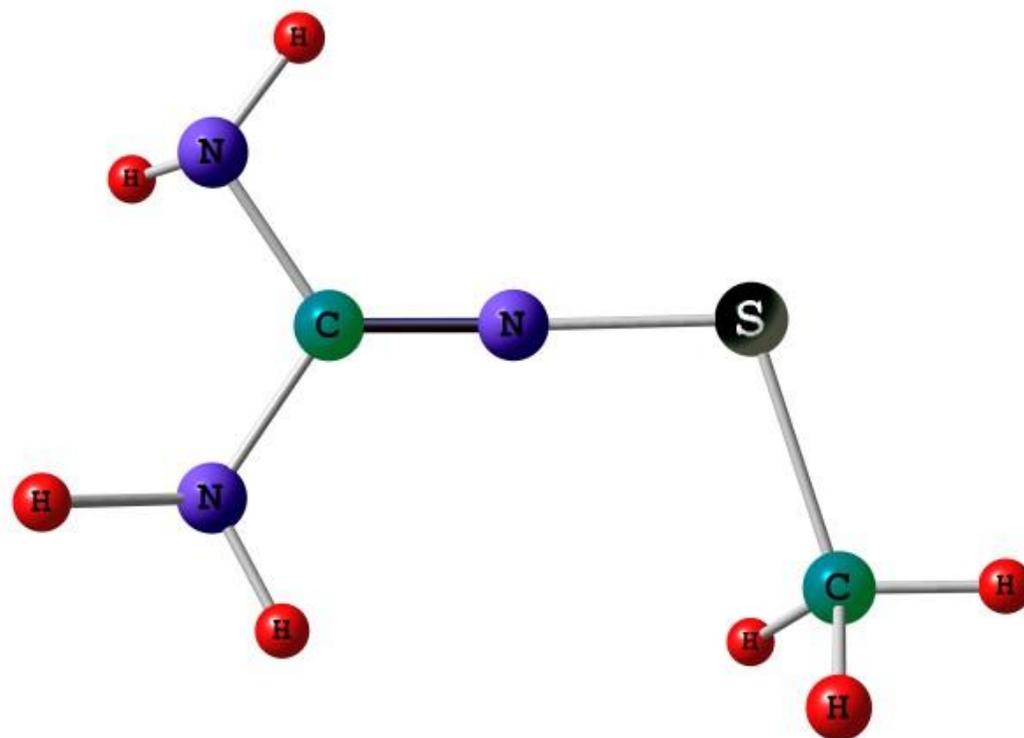
Переходное состояние

Полная энергия $-610,7586270$ Хартри; мнимая частота $-266,95 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г11. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 5.11

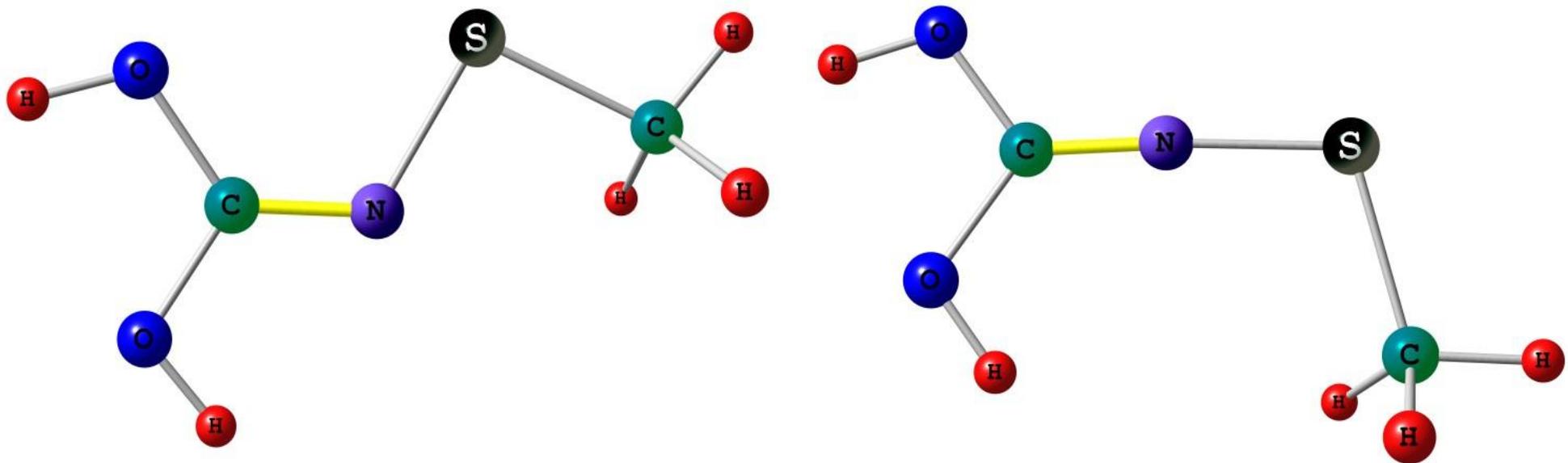


Основное состояние
 Полная энергия $-642,8892583$ Хартри



Переходное состояние
 Полная энергия $-642,8573439$ Хартри; мнимая частота $-237,17 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г12. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.12



Основное состояние

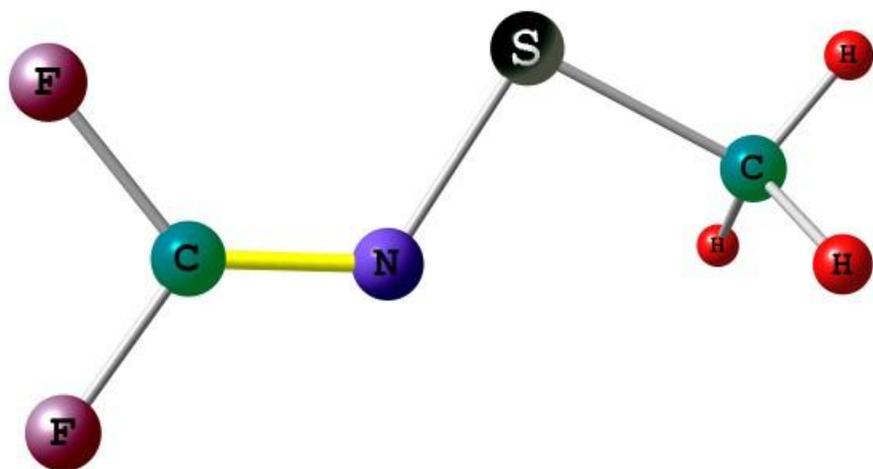
Полная энергия $-682,6172419$ Хартри

Переходное состояние

Полная энергия $-682,5877802$ Хартри;

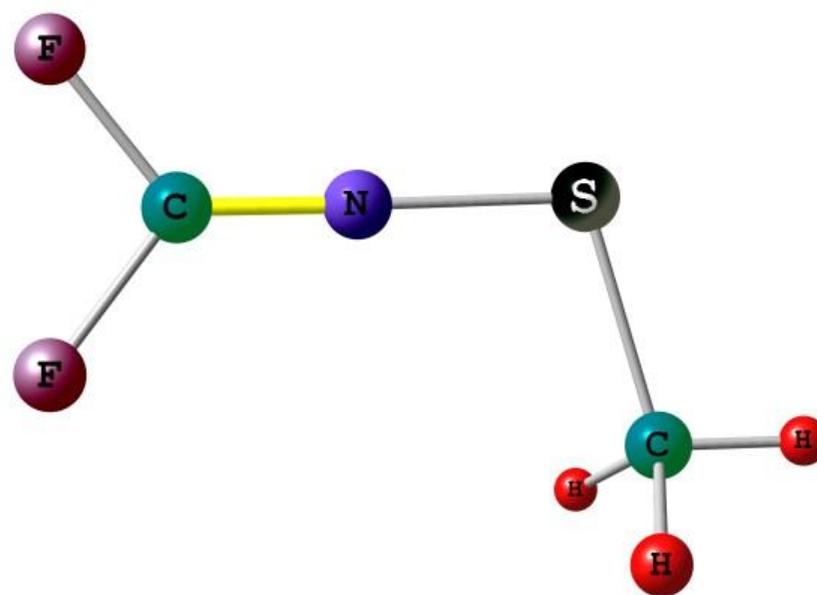
мнимая частота $-192,48 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г13. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.13



Основное состояние

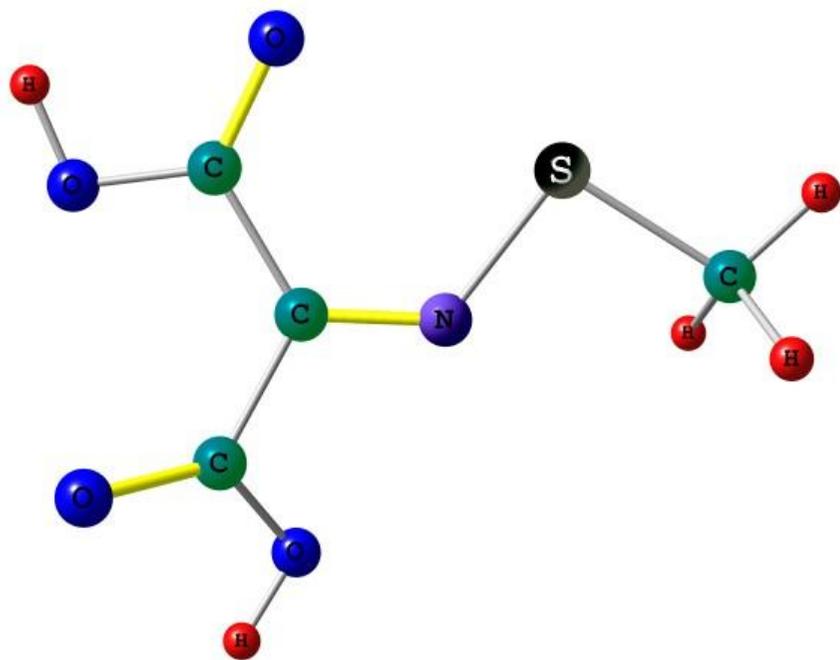
Полная энергия $-730,6298745$ Хартри



Переходное состояние

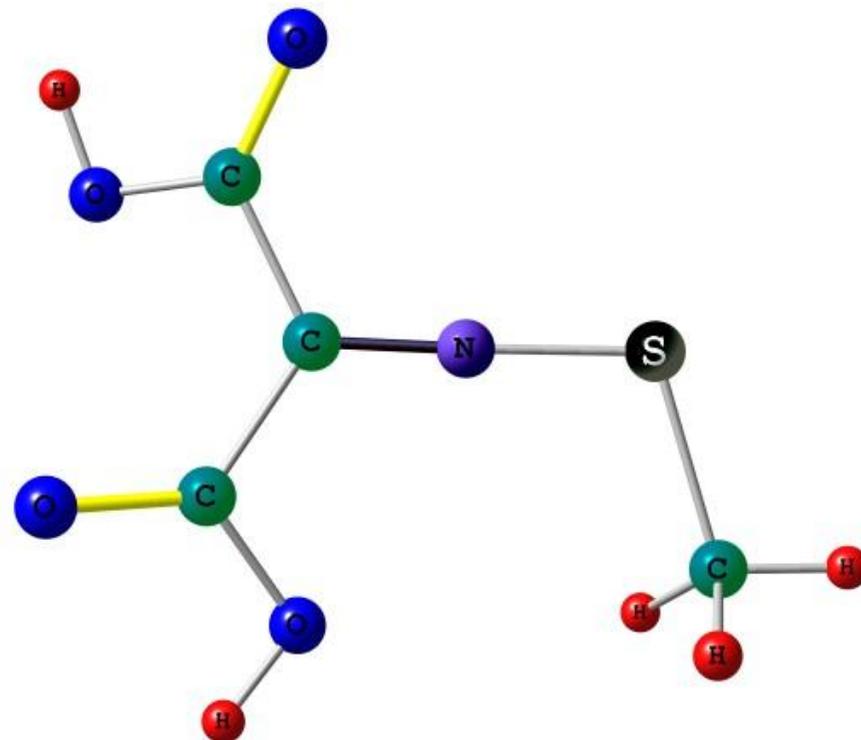
Полная энергия $-730,6113038$ Хартри; мнимая частота $-164,40 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г14. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.14



Основное состояние

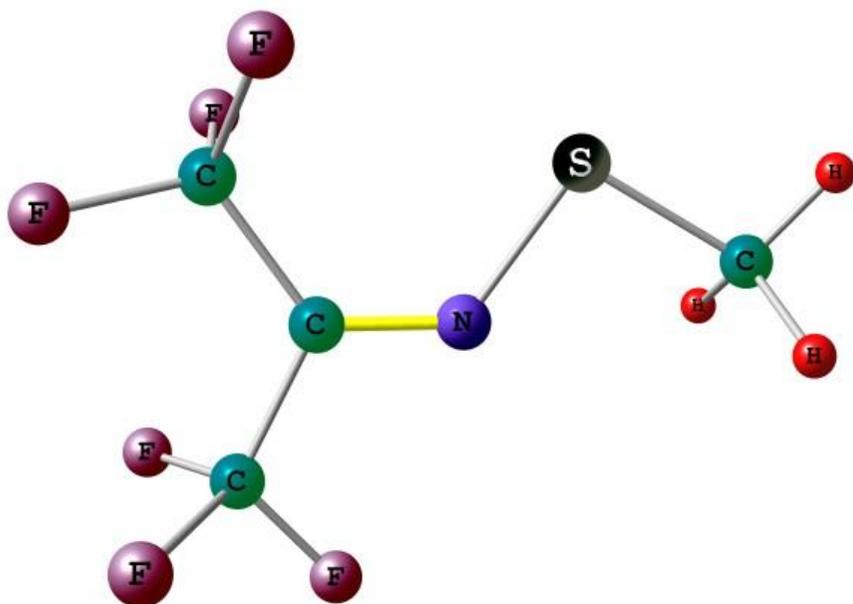
Полная энергия $-909,2977634$ Хартри



Переходное состояние

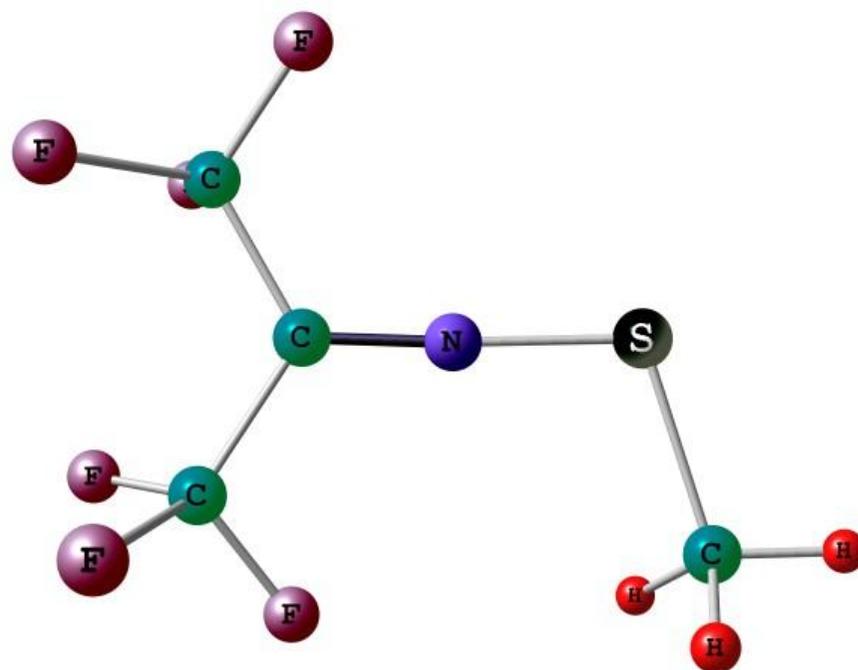
Полная энергия $-909,2724938$ Хартри; мнимая частота $-173,38 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г15. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.15



Основное состояние

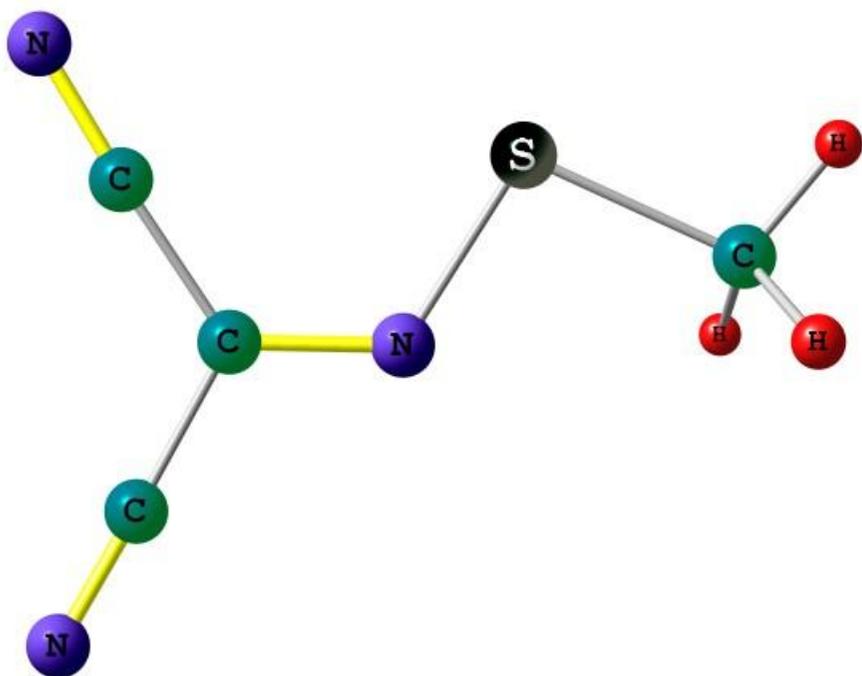
Полная энергия $-1206,2412597$ Хартри



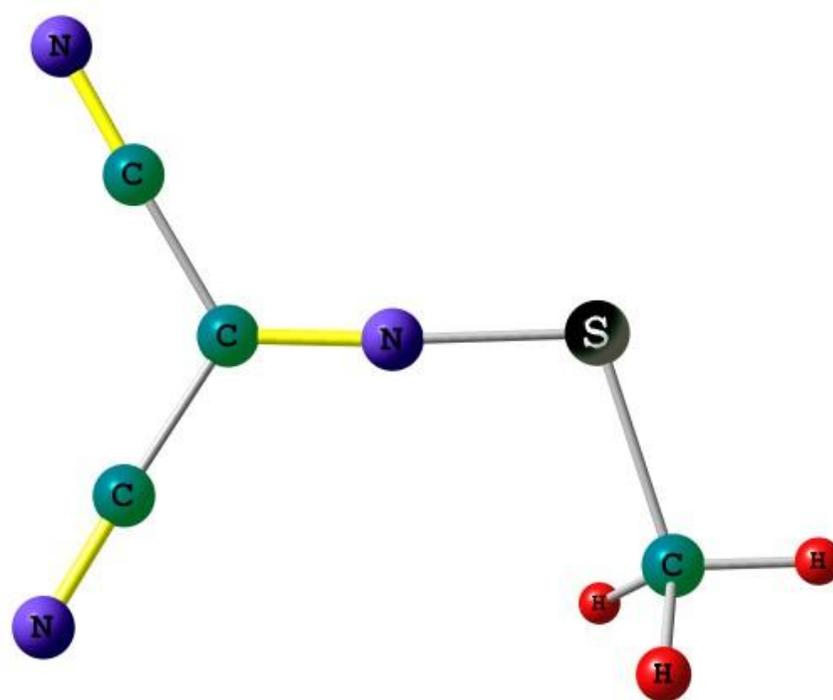
Переходное состояние

Полная энергия $-1206,2223542$ Хартри; мнимая частота $-164,84 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г16. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 5.16

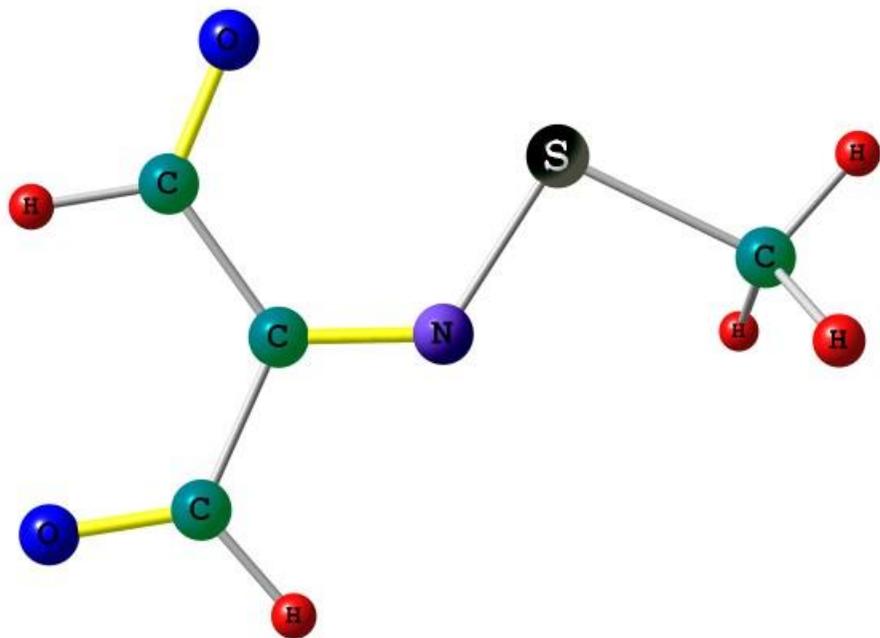


Основное состояние
 Полная энергия $-716,6133792$ Хартри

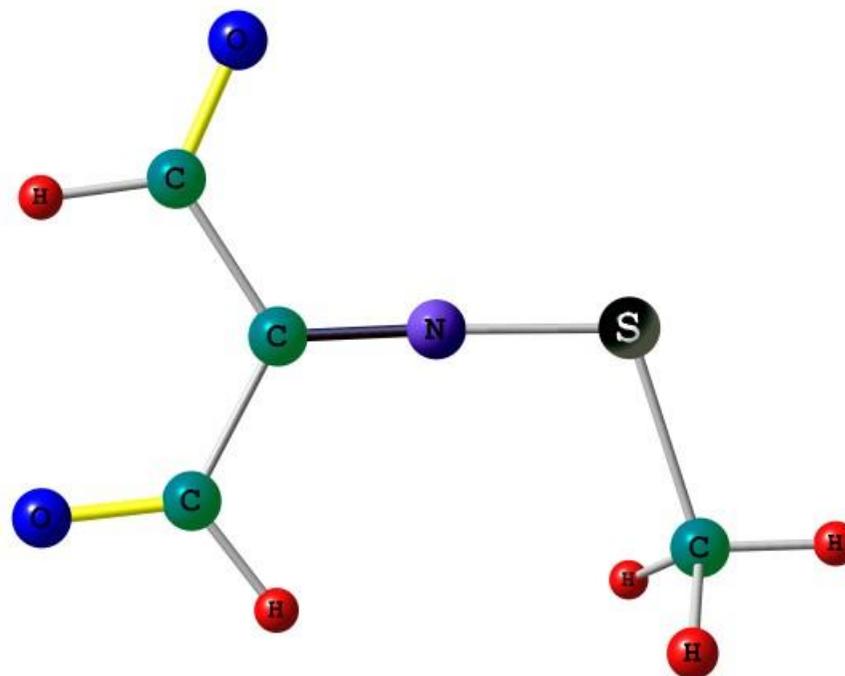


Переходное состояние
 Полная энергия $-716,5882694$ Хартри; мнимая частота $-222,59 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г17. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.17

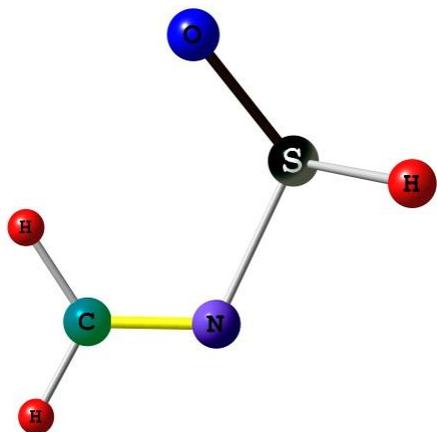


Основное состояние
 Полная энергия $-758,7959983$ Хартри



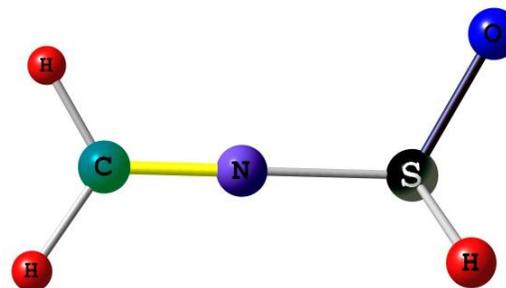
Переходное состояние
 Полная энергия $-758,7649398$ Хартри; мнимая частота $-200,14 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г18. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 5.18



Основное состояние

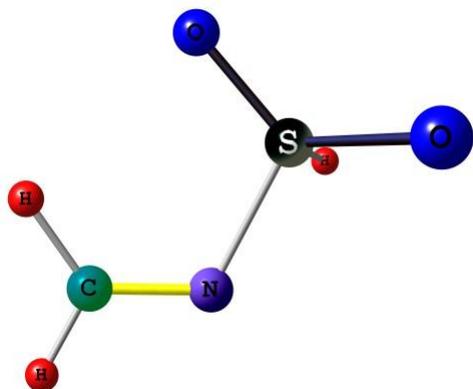
Полная энергия $-568,0008659$ Хартри



Переходное состояние

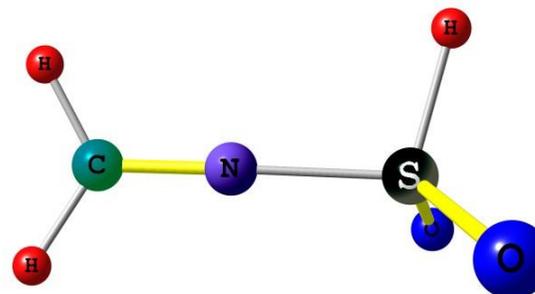
Полная энергия $-567,9619230$ Хартри; мнимая частота $-370,72 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г19. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 5.19



Основное состояние

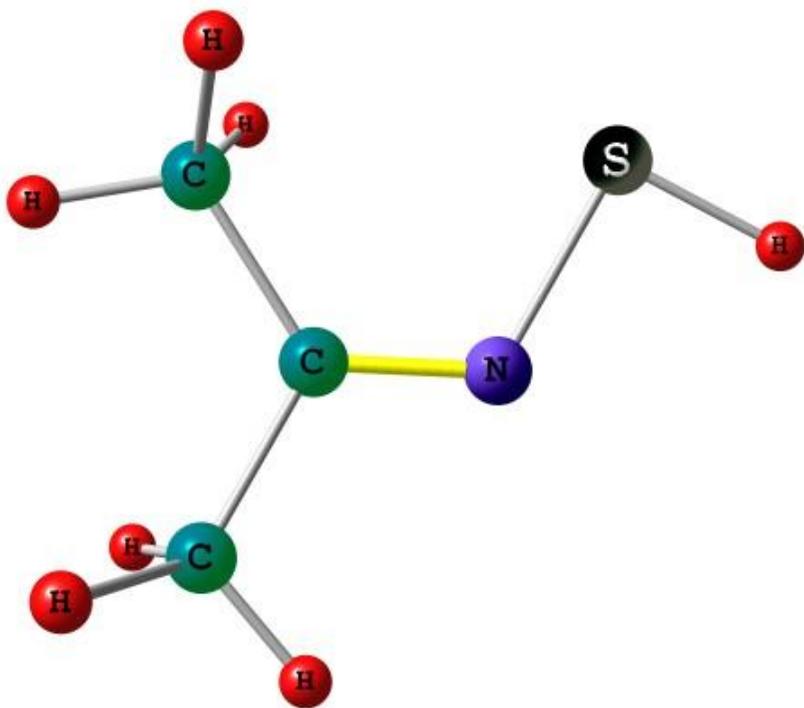
Полная энергия $-643,2038225$ Хартри



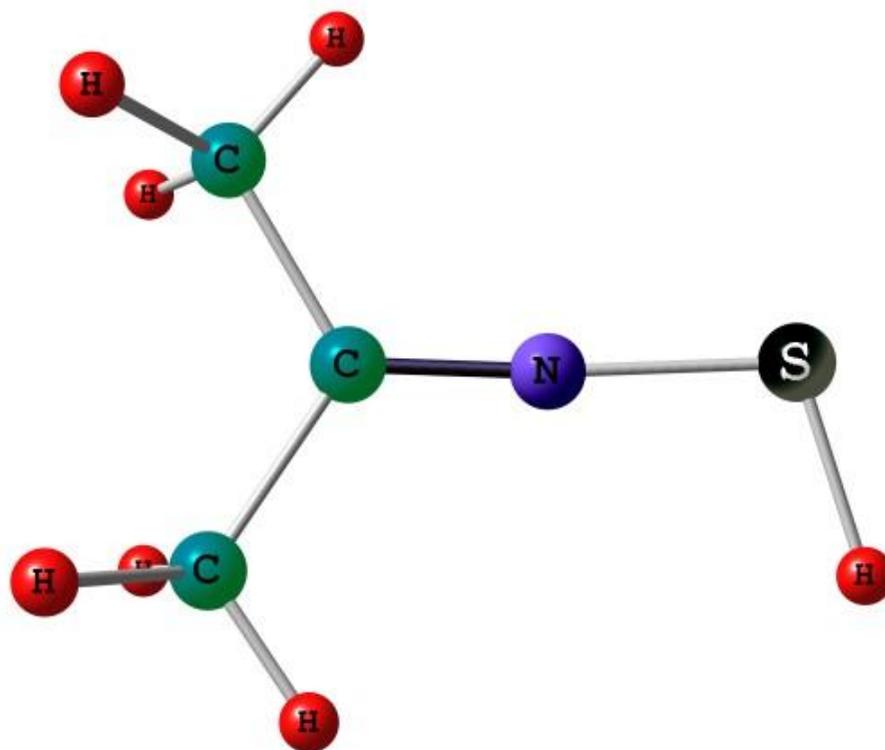
Переходное состояние

Полная энергия $-643,1685750$ Хартри; мнимая частота $-360,99 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г20. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имина 5.20

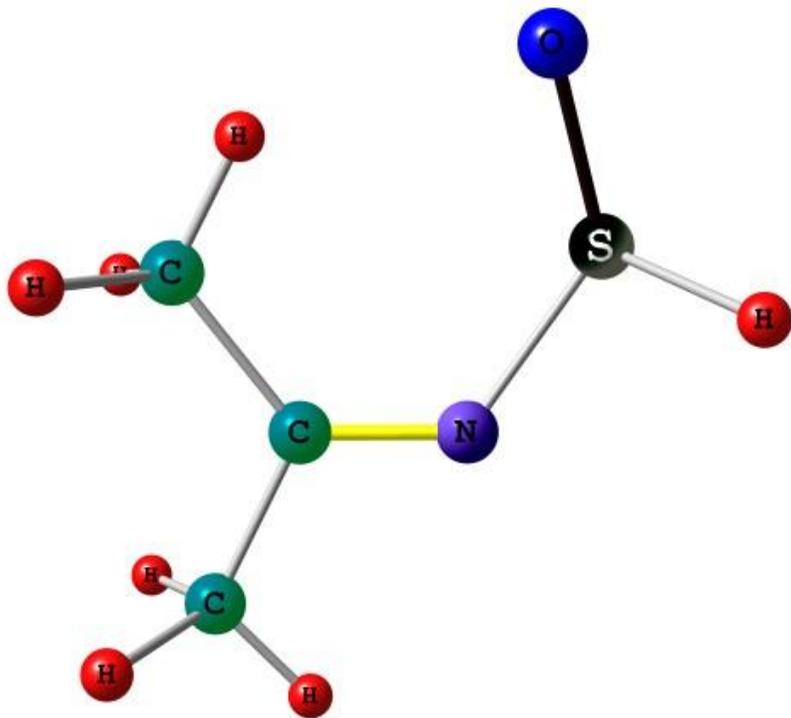


Основное состояние
 Полная энергия $-571,4705598$ Хартри



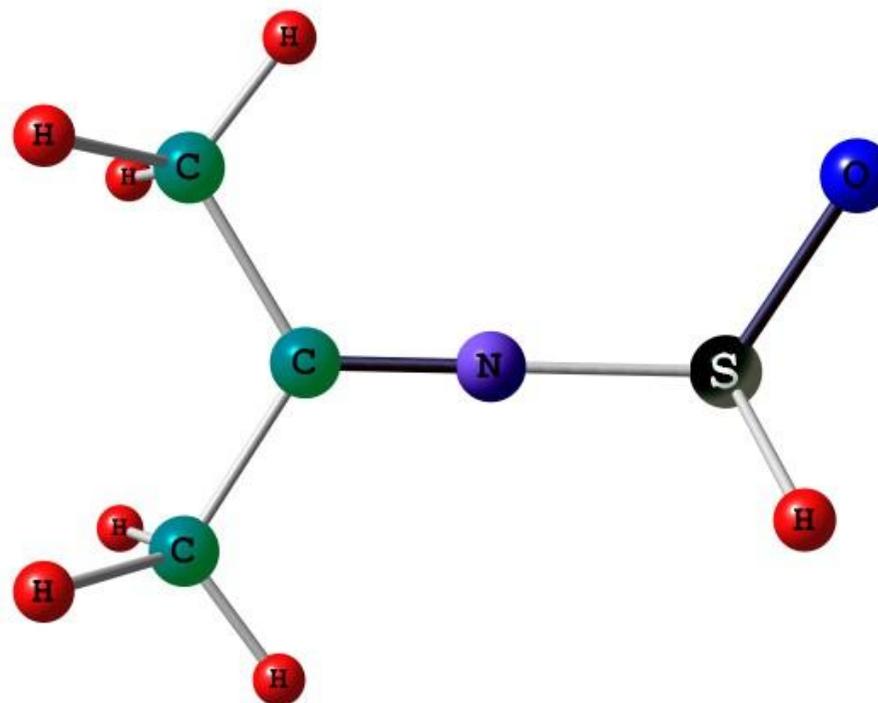
Переходное состояние
 Полная энергия $-571,4345577$ Хартри; мнимая частота $-312,56 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г21. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии ими́на 5.21



Основное состояние

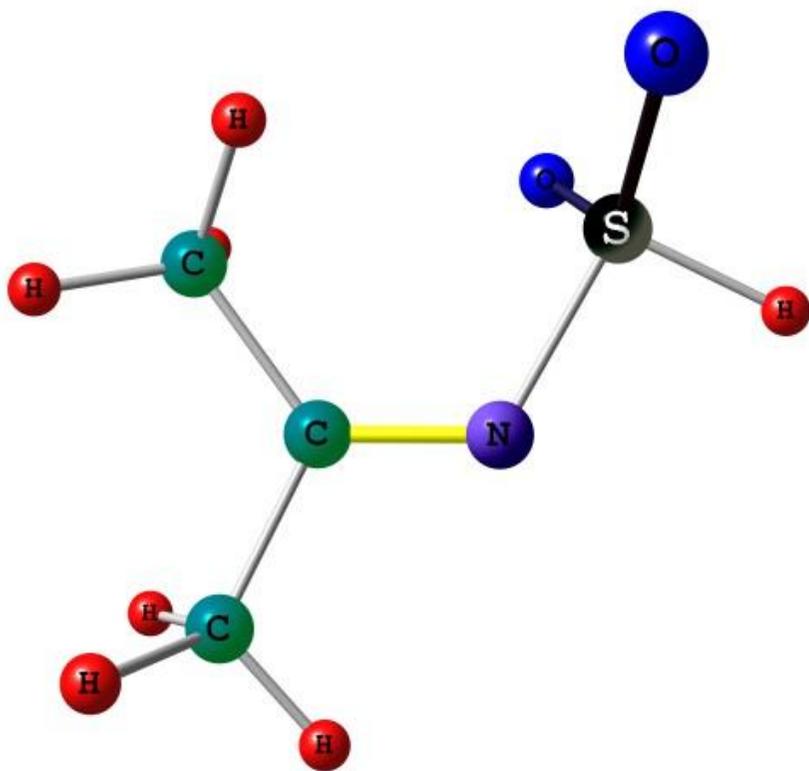
Полная энергия $-646,6496382$ Хартри



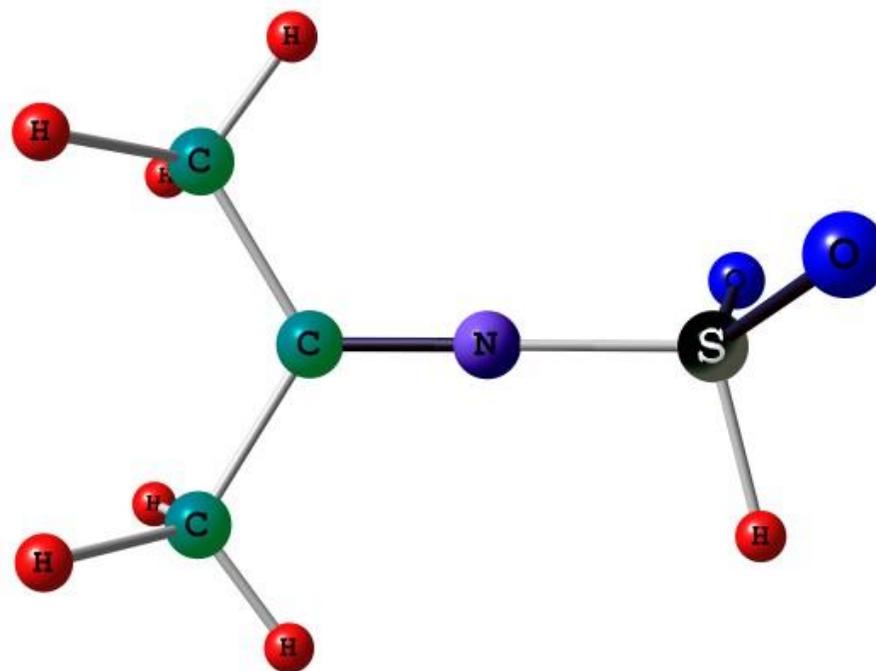
Переходное состояние

Полная энергия $-646,6182284$ Хартри; мнимая частота $-253,39 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г22. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.22

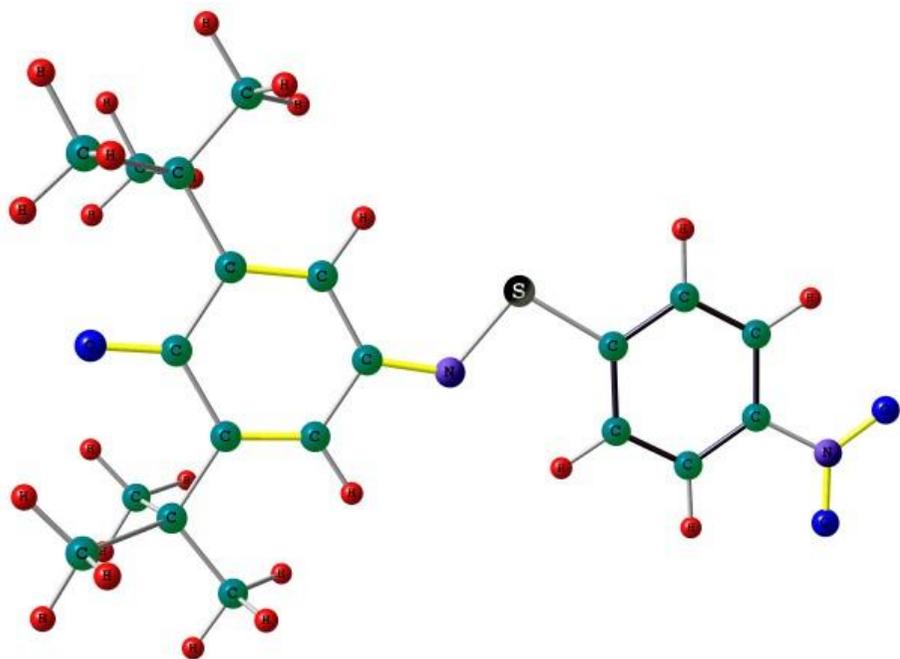


Основное состояние
 Полная энергия $-721,8596162$ Хартри

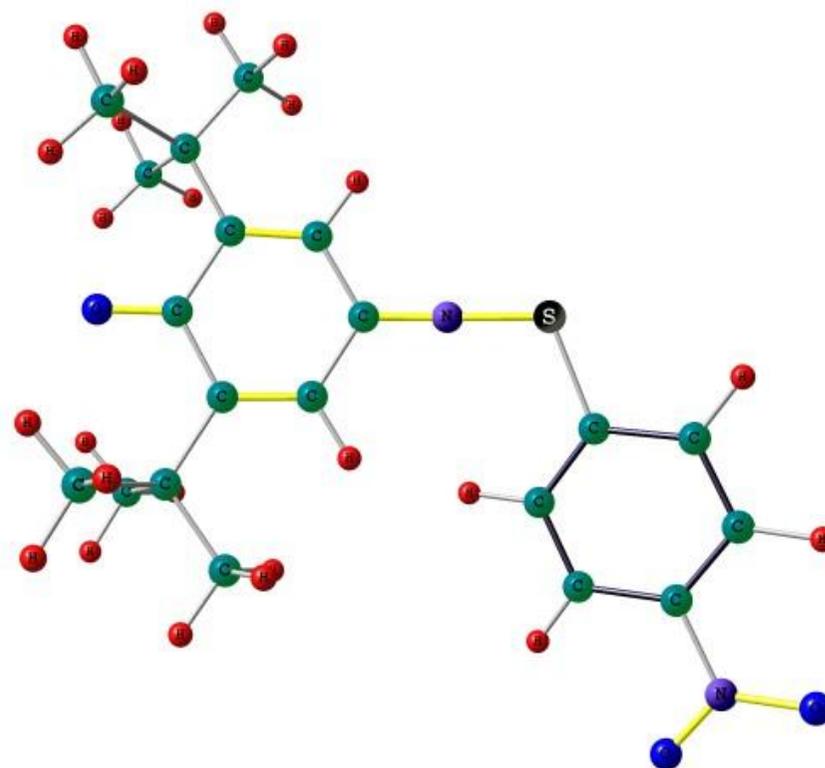


Переходное состояние
 Полная энергия $-721,8284611$ Хартри; мнимая частота $-238,71 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г23. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.23

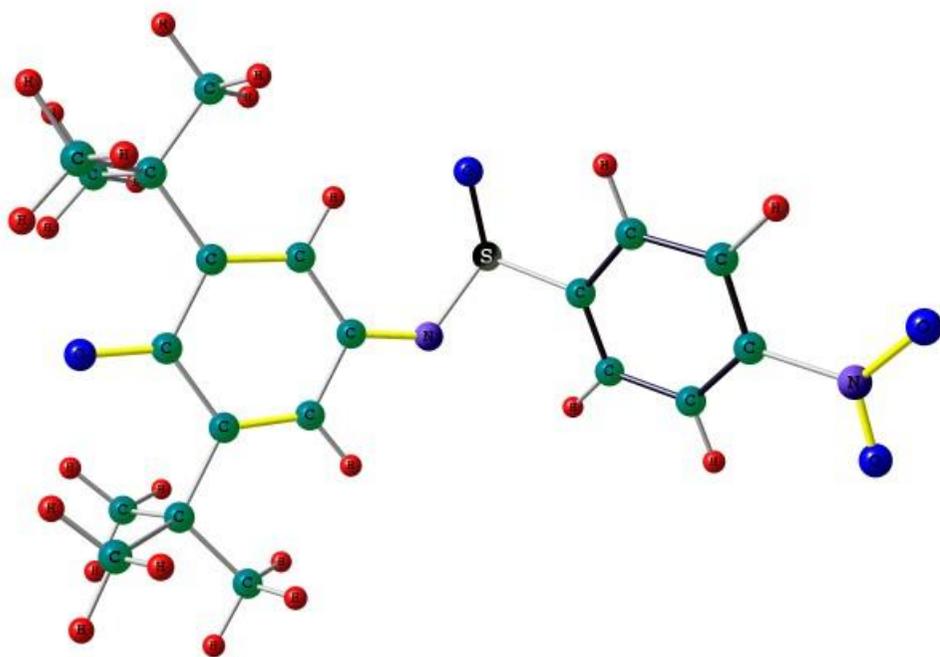


Основное состояние
 Полная энергия $-1509,8654259$ Хартри

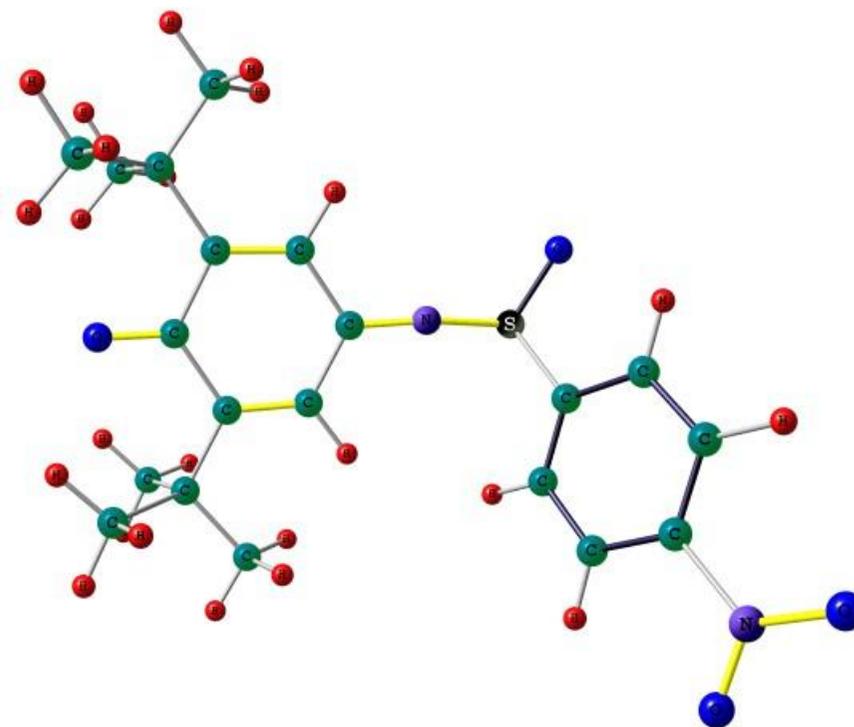


Переходное состояние
 Полная энергия $-1509,8351017$ Хартри;
 мнимая частота $-184,14 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г24. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.24

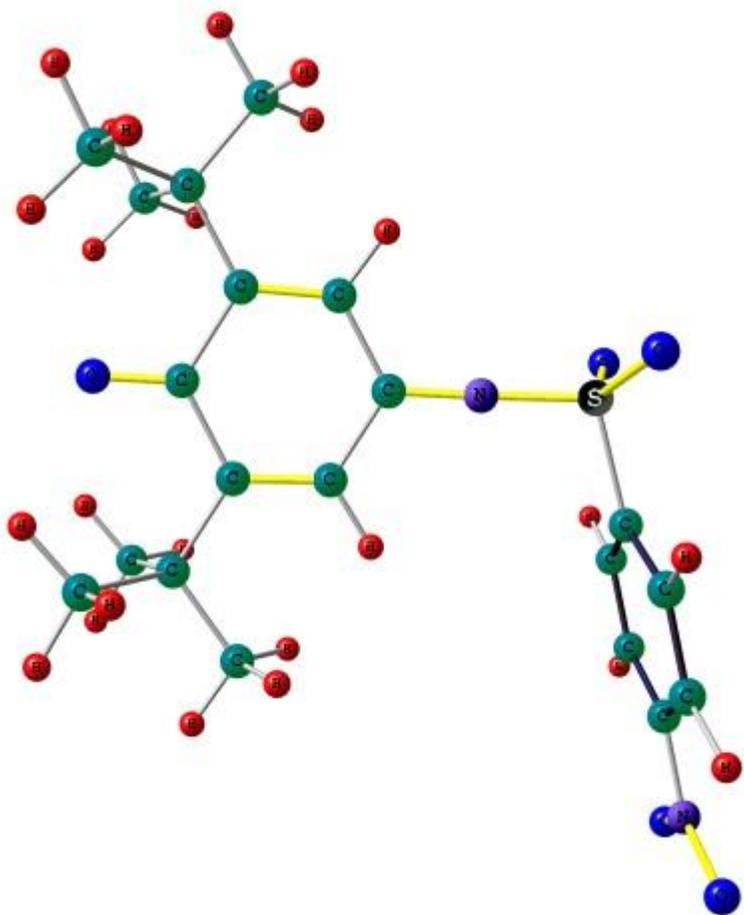


Основное состояние
 Полная энергия $-1585,0451696$ Хартри



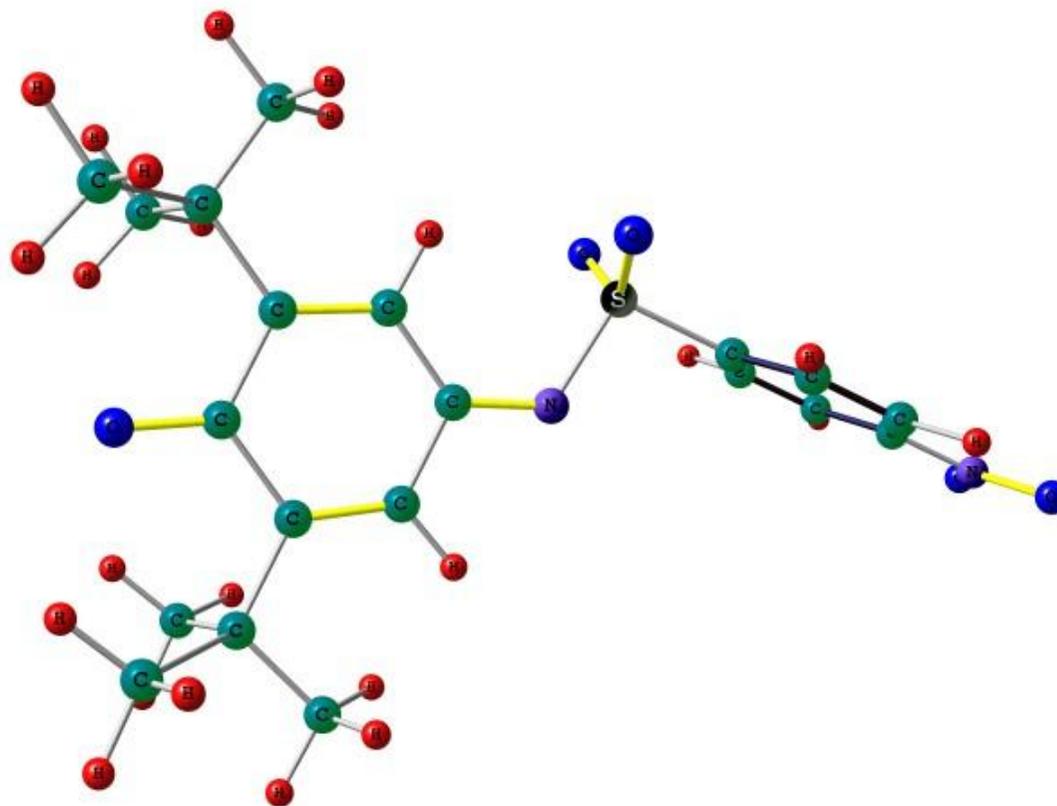
Переходное состояние
 Полная энергия $-1585,0150606$ Хартри;
 мнимая частота $-186,49 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г25. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.25



Основное состояние

Полная энергия $-1660,2522770$ Хартри



Переходное состояние

Полная энергия $-1660,2224699$ Хартри; мнимая частота $-170,28 \text{ см}^{-1}$

Рис. Г26. Структуры и энергии ОС и ПС инверсии имида 5.26