

УДК 541.1+546.171.5

ХИМИЯ

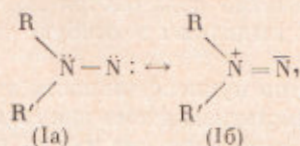
В. Я. БЕСПАЛОВ, Л. А. КАРЦОВА, В. И. БАРАНОВСКИЙ, Б. В. ИОФФЕ

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АМИНОНИТРЕНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 16 II 1971)

Быстрое развитие и выдающиеся успехи химии карбенов — реакционноспособных промежуточных соединений двухвалентного углерода — вызывают все больший интерес к аналогичным им частицам, содержащим атомы азота с секстетными электронными оболочками — нитренам (^{1, 2}) $R-\ddot{N}$. Весьма важной и интересной разновидностью нитренов являются аминонитрены (или N-нитрены) — производные изомерной динимиду ($H\ddot{N}=NH$) гипотетической частицы $H_2\ddot{N}-\ddot{N}$; образование которых предполагается теперь при многих реакциях органических производных гидразина (³). Возникновение и превращения аминонитренов, по-видимому, определяют ход таких важных реакций как окисление гидразинов и разложение гидразидов сульфокислот. Реакции карбенов, нитренов и их аналогов, содержащих секстет электронов, столь разнообразны и столь чувствительны к структурным влияниям, что одних только формальных аналогий, вызванных незавершенностью электронных оболочек, для понимания их поведения в реакционных смесях недостаточно. Интерпретация и прогнозы реакционной способности подобных нейтральных электронодефицитных частиц возможны лишь на основе более детальных сведений об их структуре, распределении электронной плотности и геометрии. В таких условиях приобретают особое значение квантовомеханические расчеты структуры, которые были выполнены для некоторых карбенов (⁴⁻⁶) и нитренов (⁷), но еще не предпринимались для аминонитренов, так что до сих пор неизвестна ни геометрия, ни распределение электронной плотности в аминонитрене.

В литературе N-нитрены изображают двумя резонансными формулами:



причем остается неясным вклад каждой из этих структур. Следует заметить, что увеличение вклада структуры Ib в волновую функцию основного состояния будет сопровождаться ростом порядка л-связи N—N и увеличением заселенности рл-орбитали секстетного атома азота.

Целью нашей работы было выяснение геометрии и распределения зарядов в простейшем N-нитрене $H_2\ddot{N}-\ddot{N}$; а также влияния заместителей на перераспределение электронной плотности и на реакционную способность его производных и аналогов. Мезомерия, подобная Ia и Ib, возможна у всех частиц, секстетный атом которых связан с гетероатомом, имеющим неподеленную электронную пару. Представляет интерес установить влияние природы этих атомов на вклады соответствующих мезомерных форм и рассмотреть, кроме аминонитренов, аминокарбен ($H_2\ddot{N}-\dot{C}H$), метилен ($\dot{C}H_2$), метилкарбен ($CH_2\dot{C}H$) и простейшие оксинитрены ($RO-\ddot{N}$).

При расчете использовался метод МО ЛКАО в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием с учетом всех валентных электронов (метод CNDO/2) ⁽⁸⁻¹⁰⁾. Вычисления производились с помощью системы программ, составленных одним из нас (В. Я. Беспаловым), на языке АЛГОЛ-60 и транслированных на альфа-трансляторе. Программа, реализующая решения уравнений самосогласованного поля итерационным методом Рутаана, использует для диагонализации вещественных симметричных матриц алгоритмы, недавно опубликованные Уилкинсоном и сотрудниками ^(11, 12), и обеспечивает значительное (в несколько раз) сокращение требуемого машинного времени по сравнению с классическим методом Якоби *. Расчеты выполнены на ЭВМ БЭСМ-3М в Вычислительном центре Ленинградского университета. Все вычисления проводили для основного синглетного состояния аминонитрена и его секстетных аналогов.

Для выяснения геометрии простейшего N-нитрена нами варьировалась длина связи азот — азот от 1,50 Å (с шагом 0,05) до 1,10 Å, а также углы HNN и HNH от 109 до 120° с шагом 3°. В результате расчета было установлено, что минимум энергии соответствует плоской конфигурации с углами 120° и длиной связи азот — азот 1,25 Å **. Данные об атомных заселенностях и зарядах на атомах в ряду N-нитренов (II—IV), карбенов (VII—IX), оксинитренов (X—XI) приведены в табл.1. Данные этой таблицы, вместе с полученными в расчете элементами матрицы порядков связей, позволяют следующим образом охарактеризовать электронную структуру атомов и связей в этих соединениях. Секстетный азотный атом в N-нитренах и оксинитренах имеет одну неподеленную электронную пару на p_x а.о. азота и вторую неподеленную пару на гибридной орбитали, представляющей собой $2s$ с примесью (25%) p_z а.о. азота. σ -Связь с соседним атомом азота или кислорода образована в основном за счет p_z а.о. азота. В π -связи, образованной секстетным атомом азота с соседним гетероатомом, электронная плотность сдвинута к последнему, причем это смещение несколько сильнее в оксинитренах.

Рассматривая приведенные в табл. 1 результаты по распределению зарядов на атомах и данные по атомным заселенностям, следует признать наиболее характерной особенностью структуры аминонитренов наличие существенной заселенности π -а.о. и довольно значительного отрицательного заряда на секстетном азоте. По своей величине ($\sim 0,2$) этот заряд на порядок превышает заряд секстетного углерода в простейших карбенах и несколько превышает отрицательный заряд в аминокарбене. Между тем аминокарбены весьма заметно отличаются по реакционной способности от обычных карбенов, и их выделяют в особую группу «нуклеофильных» карбенов ^(13, 14).

В свете наших расчетов нуклеофильность аминокарбенов следует связывать с наличием на секстетном атоме значительного отрицательного заряда и, следовательно, аминонитрены также должны проявлять нуклеофильность. Таким образом, становится понятной безрезультатность попыток присоединения диметиламинонитрена к двойной углерод-углеродной связи ⁽¹⁵⁾. Положительный индуктивный эффект метильных заместителей приводит, как и следовало ожидать, к увеличению отрицательного заряда на концевом атоме азота метил- и диметиламинонитренов. Однако это увеличение невелико, (0,03) и едва ли существенно отразится на поведении этих аминонитренов. Обратный эффект, оказываемый включением центрального атома азота в цепь сопряжения в 1-пиррилинитрене и фенилинитрене, столь же незначителен и выражается в уменьшении отрицательного заряда на 0,02—0,03. Различия же в порядках π -связи атома азота и заселенности π -а.о. концевых атомов более значительны. По-видимо-

* Если полный цикл метода Рутаана по этой программе для базиса из 33 орбиталей требует 40 сек, то при использовании диагонализации по Якоби — около 5 мин.

** Длина связи N—N принималась равной 1,009 Å.

му, способность некоторых аминонитренов, содержащих сложную цепь сопряжения, присоединяться к двойным связям (¹⁶) может быть в какой-то степени обусловлена заметным уменьшением π -электронной плотности азота.

Все полученные нами расчетные данные говорят в пользу большего вклада структуры Ia в аминонитренах V и VI в отличие от II—IV.

Любопытно, что сам факт наличия рядом с секстетным атомом гетероатомов с неподделенными электронными парами еще не достаточное условие для оттягивания их к атому с незавершенной оболочкой и для появления на нем значительного отрицательного заряда. Решающую роль здесь играет природа соседнего гетероатома.

Таблица 1

Заряды и порядки π -связей в простейших аминонитренах, карбенах и оксинитренах

$\begin{array}{c} \text{R}-\text{X}-\ddot{\text{Y}}: \\ \text{R}' \end{array}$	Заряд на атоме Y	Заряд на атоме X	Заселенность π -а. о. атома Y	Порядок π -связи X—Y
II. $\begin{array}{c} \text{H} > \ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}: \\ \text{H} \end{array}$	-0,217	+0,070	0,470	0,814
III. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}: \\ \text{H} \end{array}$	-0,240	+0,104	0,488	0,839
IV. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}: \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-0,260	+0,121	0,490	0,838
V. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 > \ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}: \\ \text{H} \end{array}$	-0,213	+0,140	0,420	0,760
VI. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 > \ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}: \\ \text{H} \end{array}$	-0,204	+0,061	0,429	0,803
VII. $\begin{array}{c} \text{H} > \ddot{\text{N}}-\dot{\text{C}} \\ \text{H} \end{array} \quad \text{H}$	-0,157	-0,080	0,372	0,660
VIII. CH_2	-0,021	—	—	—
IX. $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}$	-0,044	-0,043	0,112	—
X. $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}:$	-0,010	-0,140	0,180	0,574
XI. $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}:$	-0,034	-0,098	0,200	0,594

В связи с этим интересен расчет структуры простейших оксинитренов, экспериментальное изучение которых только начинается. Оксинитрен и метоксинитрен оказываются гораздо менее полярными, чем аминонитрены (табл. 1). Атом азота в них несет столь же малый отрицательный заряд, как и секстетный углерод типичных карбенов. Поэтому следует ожидать, что в химических свойствах оксинитренов будет проявляться гораздо больше аналогий с химией карбенов, чем с поведением их азотных аналогов.

Появившиеся во время наших расчетов экспериментальные данные Бройса (¹⁷) полностью соответствуют такой оценке. Окислением метоксинамина тетраацетатом свинца в среде тетраметилэтилена удалось синтезировать тетраметилметоксиазирин, что следует трактовать как результат присоединения промежуточно образующегося метоксинитрена по двойной связи углерод—углерод, вполне аналогичного хорошо известным реакциям карбенов с олефинами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Horner, A. Christman, *Angew. Chem.*, **75**, 707 (1963).
- ² R. A. Abramovitch, B. A. Devis, *Chem. Rev.*, **64**, 149 (1964).
- ³ Ч. Дж. Овербергер, Ж.-П. Анселм, Дж. Г. Ломбардино, *Органические соединения со связями азот — азот*, Л., 1970, стр. 104.
- ⁴ R. Hoffmann, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 5457 (1968).
- ⁵ J. F. Harrison, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 807 (1969).
- ⁶ R. Hoffmann, A. D. Zeiss, A. W. Van Diene, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1485 (1968).
- ⁷ R. Gleiter, R. Hoffmann, *Tetrahedron*, **24**, 5899 (1968).
- ⁸ J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, s. 129 (1965).
- ⁹ J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, s. 136 (1965).
- ¹⁰ J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1969).
- ¹¹ R. S. Martin, J. H. Wilkinson, *Numer. Mat.*, **11**, 181 (1968).
- ¹² H. Bowdler, R. S. Martin, J. H. Wilkinson, *Numer. Mat.*, **11**, 293 (1968).
- ¹³ H. W. Wanzlick, H.-I. Kleiner, *Angew. Chem.*, **75**, 1204 (1963).
- ¹⁴ H. I. Schoner, H. W. Wanzlick, *Ann.*, **731**, 176 (1970).
- ¹⁵ W. H. Urry, H. W. Kruse, W. R. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6568 (1957).
- ¹⁶ R. S. Atkinson, C. W. Rees, *Chem. Commun.*, 1230 (1967).
- ¹⁷ S. J. Brois, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1079 (1970).