

УДК 547.569+485.1+284.3+288.1

*А.В. Просяник, Н.В. Куцик, Н.Ю. Кольцов, А.Г. Юхно, С.А. Коновалова,  
А.П. Авдеенко*

## **ТЕРМИЧЕСКАЯ Z,E-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ИМИНОВ. VII. N-АРИЛСУЛЬФЕНИЛИМИНЫ АЦЕТОНА, МЕЗОКСАЛЕВОГО ЭФИРА И ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ**

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск  
Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск**

Методом динамического ПМР определены барьеры топомеризации ряда N-арил-сульфенилиминов мезоксалевого эфира (I–III), ацетона (IV) и тетраметил-мочевины (V). Для иминов (I)–(IV) на основании анализа корреляций активационных параметров с  $\sigma$ -константами S- и C-заместителей и соответствия экспериментальных данных расчетным значениям барьеров инверсии доказан инверсионный механизм топомеризации. Подтвержден инверсионный механизм топомеризации исследованных ранее N-арилсульфенилиминов.

Термическая стереомутация, в простейшем случае вырожденная Z,E-изомеризация (топомеризация) N-сульфенилиминов, теоретически может осуществляться путём инверсии атома N или вращения вокруг связи C=N. Практически для всех исследованных ранее N-арил-сульфенилиминов, независимо от заместителей у атома S и иминного атома C, предложен инверсионный механизм топомеризации [1–9], который, однако, окончательно не доказан. Для его подтверждения использовано подобие во влиянии заместителей на

барьеры топомеризации ( $\Delta G_c^\ddagger$ ) N-сульфенилиминов и инверсии ( $\Delta G_i^\ddagger$ ) соответствующих азиридинов:

а) нечувствительность барьеров топомеризации к электронным эффектам заместителей в S-арильном кольце [1,10]: изменение  $\Delta G^\ddagger$  при замене *n*-MeO- на *n*-O<sub>2</sub>N-группу в N-арил-сульфенилпроизводных иминов *n,n'*-дитолилкетона [3] и 2,2-диметилазиридина [11] составляет <2 кДж/моль. Аналогичными свойствами обладают и *n*-замещённые N-арилтио-1,4-бензо-хино-

имины, независимо от 2,6-заместителей в хиноидном фрагменте (H, Me, *t*-Bu, Cl) [8].

б) значительное снижение барьеров топомеризации с увеличением  $\sigma$ -электроно-акцепторности С-заместителей: при переходе от *o*-нитрофенилсульфенилимина ацетона к соответствующему производному гексафторацетона [4]  $\Delta G_c^\ddagger$  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 [12,13]  $\Delta G_i^\ddagger$  понижается на 21,5 кДж/моль. Изменение  $\Delta G^\ddagger$  объяснено отрицательным сверхсопряжением неподелённой электронной пары (НЭП) атома N с разрыхляющими орбиталями  $\sigma$ -связей C—C= (взаимодействие  $nN-\sigma_{C-C}^*$ ), более эффективным в переходном состоянии (ПС) инверсии, чем в основном (ОС) [3].

в) существенное снижение барьеров топомеризации с увеличением  $\sigma$ -электроно-акцепторности S-заместителей: при замене Me- на  $CCl_3$ -группу в N-метилсульфенилиimine *n,n'*-дитолилкетона [4] и N-метилсульфенил-2,2-диметилазиридине [14,15]  $\Delta G^\ddagger$  понижается на 15,5 и 17,2 кДж/моль, соответственно. Этот факт объяснен взаимодействием  $nN-\sigma_{S-C}^*$ , более эффективным в ПС инверсии [3,14].

г) уменьшение барьеров топомеризации с увеличением объёма S-заместителей: замена Me на *t*-Bu-группу в N-алкилсульфенилпроизводных иминов *n,n'*-дитолилкетона и 2,2-ди-метилазиридина снижает  $\Delta G^\ddagger$  на 2 [3] и 4 кДж/моль [15], соответственно. Аналогичное явление наблюдается для S-замещённых N-сульфенилиминов *n,n'*-дитолилкетона — замена  $C_6H_5CH_2S-$  на  $(C_6H_5)_3CS-$  группу приводит к снижению  $\Delta G_c^\ddagger$  на 2,9 кДж/моль [3].

Наблюдающееся уменьшение величин  $\Delta G_c^\ddagger$  N-сульфенилиминов с увеличением объёма С-заместителей также согласуется с инверсионным механизмом изомеризации [5]. Для бензильных эфиров *o*-нитрофенилтиоимидов алкилтиомуравьиной кислоты в ряду  $Me < Et < i-Pr < t-Bu$   $\Delta G_c^\ddagger$  снижается с 70,8 до 66,0 кДж/моль [6]; при переходе от *o*-нитрофенилсульфенилимина 4,4'-диметилдифенилкетона [4] к его 2,2',4,4',6,6'-гексаметилпроизводному [5]  $\Delta G_c^\ddagger$  уменьшается с 76,4 до 70,9 кДж/моль. На инверсионный механизм изомеризации бензильного эфира *o*-нитрофенилтиоимида тиобензойной кислоты указывает увеличение барьера с ростом диэлектрической проницаемости растворителя (при переходе от  $C_6H_6$  ( $\epsilon^{20}$  2,284 [16]) к DMSO ( $\epsilon^{20}$  48,9 [16])  $\Delta G_c^\ddagger$  возрастает с 68,7 до 71,6 кДж/моль) [6]. Аналогичная замена растворителей увеличивает барьер топомеризации N-2',4'-динитрофенилсульфенил-2,6-дипрот-бутил-1,4-бензохинонимина на 2,5 кДж/моль [7].

Инверсионный механизм топомеризации 2,6-дизамещённых N-арилсульфенил-1,4-бензохинони-

минов доказан не только хорошим соответствием экспериментальных значений  $\Delta G_{298}^\ddagger$  и расчётных величин барьеров инверсии, но и симбатностью их изменения в зависимости от заместителей в арилтиогруппе и хиноидном ядре [8].

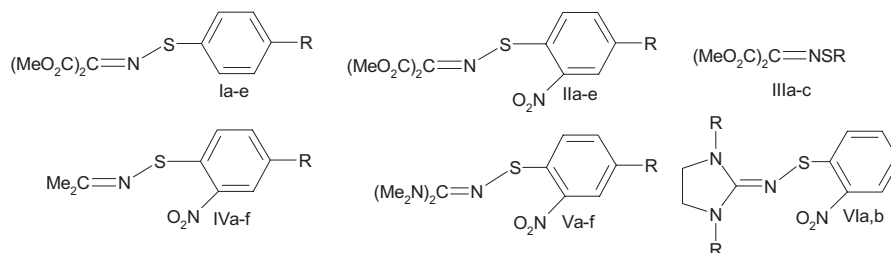
В целом, все вышеприведенные данные указывают на то, что термическая стереомутация, по крайней мере, рассмотренных N-сульфенилиминов осуществляется по механизму инверсии атома N.

Однако это утверждение не совсем корректно, так как инверсионный механизм топомеризации N-сульфенилиминов следует из рассмотрения совокупности экспериментальных данных для различных классов соединений, то есть, авторами, как правило, аргюги предполагается, что механизм топомеризации не зависит от типа N- и С-заместителей (пп а–г). В то же время известно, что для N-*n*-X-фенилсульфенил-3,5-ди-метил-1,4-бензохинонимининов наблюдаемый барьер топомеризации может быть обусловлен как затруднённым вращением вокруг связи S—N (X=MeO), так и медленной инверсией атома N (X=O<sub>2</sub>N), а для N-арилсульфенил-3,5-дихлор-1,4-бензохинонимининов экспериментальные значения  $\Delta G_{298}^\ddagger$  вообще соответствуют лишь расчётным барьерам вращения вокруг связи S—N [8]. Более того, установлено, что при термической топомеризации анилов ацетона с увеличением  $\pi$ -электронодонорности *n*-заместителя механизм изменяется с инверсии атома N на вращение вокруг связи C=N [17]. Следовательно, если процесс топомеризации даже для одного класса иминов может осуществляться по альтернативным механизмам инверсии или вращения, они, тем более, могут быть различны для иминов с С-заместителями, резко отличающимися по своей  $\sigma$ - или  $\pi$ -электроноакцепторной способности, а наблюдающаяся близость изменений значений  $\Delta G^\ddagger$  (пп а–г) может быть случайным совпадением.

С целью изучения электронного и стерического влияния N- и С-заместителей на активационные параметры топомеризации N-арилсульфенилиминов и установления её механизма в настоящей работе определены барьеры термической топомеризации производных, содержащих у иминового атома С один из наиболее сильных  $\sigma$ - и  $\pi$ -электроно-акцепторных заместителей —  $MeO_2C$ -группу (имины мезоксалевого эфира (Ia–e), (IIa–e), (IIIa–c)), слабый  $\sigma$ -донорный заместитель — Me-группу (имины ацетона (IVa–f)) или сильный  $\rho$ -электронодонорный заместитель —  $Me_2N$ -группу (N,N,N',N'-тетраметилуанидины (Va–f)) (табл. 1). Таким образом, нами исследован практически максимально возможный диапазон изменения электроноакцепторности С-заместителей в N-арилсульфенилиминах.

Из данных табл. 1 видно, что, независимо от типа С-заместителя, изменение электроноакцепторности *n*-заместителей в S-арильном кольце не

Активационные параметры термической тополимеризации N-сульфенилиминов

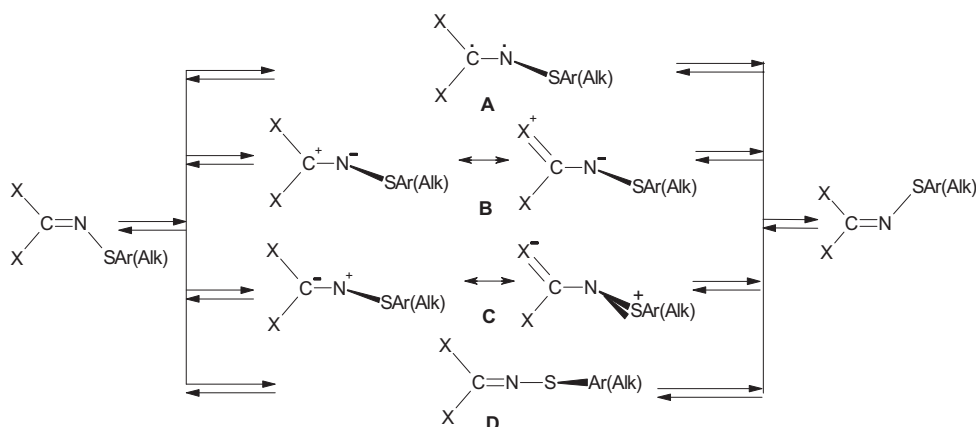


Соединение	R	Растворитель <sup>a</sup>	$\Delta n^b$ , Гц	$T_c$ , К	$k_c^b$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta G_c^{\neq b}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\neq b}$ , кДж/моль	$\lg k_{298}^b$
Ia	MeO	CDCl <sub>3</sub>	4,0	296,0	8,88	67,4	67,4	1,03
		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,9	299,0	8,66	67,9	67,9	0,89
Ib	Me	CDCl <sub>3</sub>	3,2	294,0	7,11	67,2	67,2	1,02
		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,9	297,0	6,44	68,2	68,2	0,85
Ic	H	CDCl <sub>3</sub>	2,9	294,0	6,44	67,5	67,4	0,98
		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,8	297,0	6,22	68,3	68,3	0,84
Id	Cl	CDCl <sub>3</sub>	2,6	296,0	5,77	68,2	68,2	0,85
		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,5	297,0	5,55	68,5	68,5	0,79
Ie	O <sub>2</sub> N	CDCl <sub>3</sub>	1,5	299,0	3,33	70,3	70,3	0,48
		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,8	301,0	4,00	70,3	70,3	0,47
IIa	EtO	CDCl <sub>3</sub>	2,5	294,0	5,55	67,9	67,8	0,91
IIb	Me	CDCl <sub>3</sub>	2,2	293,5	4,89	67,9	67,9	0,90
IIc	H	CDCl <sub>3</sub>	2,2	295,5	4,89	68,4	68,4	0,82
IId	Cl	CDCl <sub>3</sub>	2,2	299,0	4,89	69,3	69,3	0,64
IIe	O <sub>2</sub> N	CDCl <sub>3</sub>	2,0	309,0	4,44	72,0	72,1	0,16
IIIa	Me	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0	288,0	4,40	66,9	66,8	1,08
IIIb	Et	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,8	279,0	4,00	65,0	64,9	1,43
IIIc	<i>i</i> -Pr	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,9	277,0	4,20	64,4	64,2	1,54
IVa	EtO	PhBr	5,0	373,5	11,10	85,2	85,8	-2,23
IVb	Me	PhBr	5,0	376,5	11,10	85,4	86,1	-2,29
IVc	H	PhBr	5,2	379,0	11,55	85,9	86,5	-2,36
IVd	Cl	PhBr	6,0	380,5	13,32	85,8	86,5	-2,36
IVe	MeO <sub>2</sub> C	PhBr	5,2	381,5	11,55	86,5	87,2	-2,48
IVf	O <sub>2</sub> N	PhBr	5,4	387,5	11,99	87,7	88,5	-2,71
IVg	- <sup>r</sup>	PhBr	8,5	337,5	18,90	74,7	75,0	-0,35
Va	EtO	CHCl <sub>3</sub>	5,5	283,5	12,21	63,4	63,3	1,70
Vb	Me	CHCl <sub>3</sub>	3,5	281,0	7,77	63,9	63,8	1,62
Vc	H	CHCl <sub>3</sub>	3,5	275,0	7,77	62,5	62,3	1,87
Vd	Cl	CHCl <sub>3</sub>	3,5	274,0	7,77	62,2	62,0	1,92
Ve	MeO <sub>2</sub> C	CHCl <sub>3</sub>	2,3	262,5	5,11	60,5	60,2	2,25
Vf	O <sub>2</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	1,5	249,0	3,33	58,1	57,7	2,68
VIa	Me	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15,0	193,0	33,30	40,9	40,0	5,78
VIb	<i>t</i> -Bu	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,5	283,0	7,80	64,4	64,3	1,52

Примечание: <sup>a</sup> – 5 мол. % растворы; <sup>b</sup> – при 273 К для соединений (Ia–e), (IIa–e), (IVa–g), при 233 К для соединений (IIIa–c), (Va–f), (VIb), при 185 К для соединения (VIa); <sup>c</sup> – рассчитаны по формулам, приведенным в экспериментальной части; <sup>r</sup> – *o*-нитро-фенилсульфенилимин ди-*tert*-бутилкетона.

оказывает существенного влияния на барьеры тополимеризации –  $\Delta G_c^{\neq}$  иминов (Ia–e, IIa–e, IVa–f, Va–f) изменяются на 2,0–5,8 кДж/моль; однако если с увеличением электроноакцепторности *p*-заместителей значения  $\Delta G_c^{\neq}$  для иминов мезоксалевого эфира и ацетона возрастают на 2,4–4,1 кДж/моль, то для тетраметилгуанидинов, на-

против, уменьшаются на 5,8 кДж/моль. Увеличение же  $\pi$ -электроноакцепторной (MeO<sub>2</sub>C) или  $\pi$ -электронодонорной (Me<sub>2</sub>N) способности C-заместителей по сравнению с Me-группой приводит к резкому (на 17–30 кДж/моль) снижению  $\Delta G_c^{\neq}$  N-арилсульфенилиминов (IIa–e), (Va–f) по сравнению с соответствующими производными ацето-



Схема

на (IVa–f).

Термическая топомеризация N-сульфенилиминов теоретически может осуществляться через четыре переходных состояния (схема) — вращения вокруг связи C=N (ПС A–C) и инверсии атома N (ПС D), реализации которых способствуют различное электронное и стерическое влияние N- и C-заместителей.

Бирадикальное ПС A, образующееся при гомолизе поляризованной p-связи C=N, наименее вероятно, так как в этом случае изменение электроноакцепторности n-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, Me<sub>2</sub>N (ПС B) или σ,π-электроно-акцепторных — MeO<sub>2</sub>C (ПС C) C-заместителей.

В N-арилсульфенилиминах ацетона (IVa–f) положительные индукционные эффекты Me-групп дестабилизируют ПС вращения C и, напротив, благоприятствуют реализации ПС B. Но тогда увеличение s-электроноакцепторности ArS-заместителей должно стабилизировать ПС B и, соответственно, снижать барьеры топомеризации, что противоречит экспериментальным данным. Вероятно, топомеризация иминов (IVa–f) происходит по альтернативному механизму инверсии через ПС D в соответствии с известным увеличением ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> с ростом электроотрицательности N-заместителей [18,19]. Инверсионный механизм топомеризации иминов (IVa–f) согласуется со снижением ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> при переходе от o-нитро-фенилсульфенилимина ацетона (IVc) к соответствующему имину ди-трет-бутилкетона (IVg) (табл. 1) аналогично известному уменьшению барьеров инверсии с увеличением объема C-заместителей [19,20,21].

В случае N-сульфенилиминов мезоксалевого эфира (Ia–e, IIa–e, IIIa–c) наблюдаемое увеличение ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> иминов (Ia–e, IIa–e) с ростом σ-электроноакцепторности ArS-заместителей отрицает вращение вокруг связи C=N через ПС B

и, напротив, согласуется с образованием ПС C, в котором электроноакцепторные C-заместители стабилизируют карбанионный центр, а атом S способен донировать электроны неподеленной пары на вакантную орбиталь атома N ((3pS-2pN) π-сопряжение). Однако такое изменение барьеров топомеризации соответствует и реализации ПС D инверсии атома N. Анализ изменения ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> N-алкилсульфенилиминов (IIIa–c) 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 C из-за повышения σ-электронодонорности S-заместителей, так и ПС инверсии D вследствие увеличения объема и σ-электронодонорности S-заместителей. Незначительное повышение ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> иминов (Ia–e) (до 1,0 кДж/моль (табл. 1)) с ростом диэлектрической постоянной растворителя (ε<sup>20</sup>CDCl<sub>3</sub> 4,806, [16], ε<sup>20</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9,08[16]), 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 (Va–f) снижение ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> с увеличением σ-электроноакцепторности ArS-заместителей отрицает реализацию переходных состояний инверсии D и вращения C и согласуется с возможностью образования ПС B, стабилизированного π-электронодонорными Me<sub>2</sub>N-группами. Существенное повышение ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> 1,3-диалкил-2-(арилсульфенилимино)-имидазолидинов (VIa,b) с ростом объема C-заместителей указывает на вращательный механизм их топомеризации и, соответственно, родственных N-арилсульфенилиминов тетраметилмочевины.

Таким образом, анализ экспериментально найденных барьеров ΔG<sub>c</sub><sup>‡</sup> указывает на инверсионный механизм топомеризации N-арилсульфенилиминов ацетона, но не позволяет определить ме-

ханизм топомеризации N-сульфенилиминов мезоксалевого эфира. Кроме того, сложно сделать вывод и о механизме топомеризации N-арилсульфенилиминов тетраметилмочевины, наблюдаемые значения  $\Delta G_c^\ddagger$  которых теоретически могут отвечать процессам вращения как вокруг связи C=N, так и вокруг связи S-N при инверсионном механизме топомеризации [8].

С целью поиска истины нами методом DFT в приближении PBE/TZVPP [22,23] рассчитаны энергии основных и переходных состояний процессов инверсии атома N (ПС D) и вращения вокруг связи S-N ряда сульфенилиминов (Ic, IIIa, IIIc, IVc, VIIa) (табл. 2). Наблюдаемое для N-арилсульфенилиминов ацетона (IVc) и (VIIa) значительное различие между экспериментальными барьерами топомеризации ( $\Delta G_{298}^\ddagger$ ) и расчетными барьерами вращения вокруг связи S-N ( $\Delta G_{вр}^\ddagger$ ) ( $\Delta \Delta G^\ddagger > 25-50$  кДж/моль) и хорошее совпадение с расчетными значениями барьеров инверсии ( $\Delta G_i^\ddagger$ ) ( $\Delta \Delta G^\ddagger < 3,0$  кДж/моль) подтверждает инверсионный механизм их топомеризации. В то же время, в случае N-фенил- и N-метил-сульфенилиминомалонатов (Ic, IIIa) подобный подход обнаруживает фактическое равенство расчетных значений  $\Delta G_{вр}^\ddagger$  и  $\Delta G_i^\ddagger$  ( $\Delta \Delta G^\ddagger < 3,0$  кДж/моль) при практическом совпадении с экспериментальными барьерами  $\Delta G_{298}^\ddagger$ , что не позволяет сделать вывод о механизме топомеризации. Однако наблюдающаяся близость экспериментального барьера топомеризации N-изо-пропилсульфенилиминомалоната (IIIc) с расчетным значением 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 топомеризации с ростом объема S-заместителя (имины (IIIa-c)) в отличие от увеличения значения  $\Delta G_{вр}^\ddagger$  указывают на инверсионный механизм их топомеризации.

С целью подтверждения этих выводов нами исследована зависимость скорости процесса топомеризации (а, конкретно,  $\lg k_{298}$ ), представляющего собой вырожденную обратимую реакцию первого порядка, от электронных эффектов заместителей ( $\sigma$ -констант) в S-арильном кольце и у иминого атома S. Корреляционные уравнения Гаммета использованы в соответствии с его высказыванием: «Степень точности таких уравнений часто достаточна для полезных предсказаний; величина и знак наклона являются важными характеристика-

ми реакции, и даже характер отклонений может помочь в установлении связи между строением и реакционной способностью» [24].

Нами установлено, что значения  $\lg k_{298}$  для иминов серий 1-5 хорошо коррелируют со значениями  $\sigma_p^-$ -констант, учитывающими повышенную способность *p*-замещенных фенилов к полярному сопряжению с электронодонорным реакционным центром — атомом N, а также с  $\sigma^0$ -константами, отражающими чисто индукционное влияние замещенного фенила (табл. 3) [25]. При использовании  $\sigma_p^+$ - и  $\sigma^*$ -констант корреляция отсутствует ( $r$  0,910–0,929 и 0,755–0,903, соответственно).

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, обусловленным идентичностью стерических факторов топомеризации;

- одинаковые знаки и близкие значения постоянных  $r$  реакционных серий 1-4 (–0,272 – –0,507), несмотря на сильно отличающиеся S-заместители (MeO<sub>2</sub>C и Me) и использование различных растворителей, указывают на одинаковый механизм их топомеризации и, следовательно, на инверсионный механизм топомеризации N-арилсульфенилиминов мезоксалевого эфира (Ia-e, IIa-e);

- противоположные знаки постоянных  $r$  свидетельствуют о различных механизмах топомеризации серий 1-4 и 5;

- введение *o*-O<sub>2</sub>N-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  $\sigma^0$ -констант на величины  $\lg k_{298}$  (попытка объединения серий 1, 3 в одну по правилу аддитивности  $\sigma^0$ -констант [25] приводит к значению  $r$  0,257).

С целью верификации найденных закономерностей нами проведен корреляционный анализ барьеров топомеризации ранее исследованных N-арилсульфенилиминов (табл. 4).

Для N-арилсульфенилиминов ацетона (VIIa-d) (серия 6), в отличие от исследованных нами N-*o*-нитрофенилсульфенилпроизводных (IVa-f) (серия 4), удовлетворительная корреляция значе-

Таблица 2

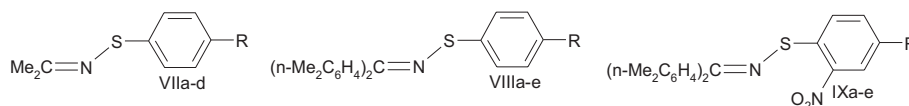
Соединение	$E_{OC, a.e}$	$E_{ПС(D), a.e}$	$E_{Псврщ(S-N)}$	$\Delta G_i^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta G_{вр}^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^\ddagger$ , кДж/моль
Ic	–1178,906670	–1178,879429	–1178,880341	71,5	69,1	67,4
IIIa	–987,339280	–987,313526	–987,313009	67,6	69,0	66,8
IIIc	–1065,884478	–1065,858685	–1065,854495	67,7	78,7	64,2
IVc	–1006,427929	–1006,395530	–1006,403154	85,1	65,0	86,5
VIIa	–802,012889	–801,981845	–802,000217	81,5	33,3	84,4

Параметры корреляции величин  $\lg k_{298}$  с  $\sigma$ -константами заместителей для топомеризации N-арилсульфенилиминов (I, II, IV, V)

Серия	Соединение	Растворитель	$\sigma$ -Константа <sup>a</sup>	Параметры корреляции <sup>b</sup>			
				$\rho$	$\lg k_0$	r	s
1	(Ia-e)	CDCl <sub>3</sub>	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,37±0,02	0,95±0,01	0,996	0,02
			$\sigma^0$	-0,60±0,09	0,99±0,04	0,955	0,07
2	(Ia-e)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,27±0,02	0,83±0,01	0,994	0,02
			$\sigma^0$	-0,44±0,06	0,86±0,02	0,965	0,05
3	(IIa-e)	CDCl <sub>3</sub>	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,51±0,02	0,80±0,01	0,997	0,03
			$\sigma^0$	-0,82±0,12	0,87±0,05	0,960	0,09
4	(IVa-f)	PhBr	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,29±0,02	-2,33±0,01	0,987	0,03
			$\sigma^0$	-0,47±0,07	-2,29±0,03	0,948	0,05
5	(Va-f)	CDCl <sub>3</sub>	$\sigma_{\text{п}}^-$	0,68±0,04	1,81±0,03	0,991	0,05
			$\sigma^0$	1,02±0,09	1,79±0,04	0,979	0,08

Примечание <sup>a</sup> – значения взяты с книги [25]; <sup>b</sup> – рассчитаны по методу наименьших квадратов [26].

Таблица 4

 Активационные параметры термической топомеризации N-арилсульфенилиминов<sup>a</sup>


Соединение	R	$\Delta v$ , Гц	$T_c$ , К	Литература	$k_c^b$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta G_c^{\neq b}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\neq b}$ , кДж/моль	$\lg k_{298}^b$
VIIa	H	9,4	377	1	20,87	83,6	84,4	-1,98
VIIb	Cl	9,4	383	1	20,87	85,0	85,7	-2,22
VIIc	Br	9,0	384	1	19,98	85,0	86,2	-2,30
VIIId	O <sub>2</sub> N	9,3	389	1	20,65	86,4	87,2	-2,47
VIIIa	MeO	5,6	342	3	12,43	77,0	77,4	-0,76
VIIIb	Me	4,6	343	3	10,21	77,8	78,2	-0,90
VIIIc	H	5,1	345	3	11,32	78,0	78,4	-0,94
VIIId	Cl	4,9	345	3	10,88	78,1	78,5	-0,96
VIIIe	O <sub>2</sub> N	4,8	348	3	10,66	78,9	79,3	-1,10
IXa	MeO	4,5	335	3	9,99	76,0	76,3	-0,57
IXb	Me	4,0	335	3	8,88	76,3	76,7	-0,64
IXc	H	4,0	335	3	8,88	76,3	76,7	-0,64
IXd	Cl	4,2	336	3	9,33	76,3	76,8	-0,66
IXe	O <sub>2</sub> N	4,0	340	3	8,88	77,5	77,9	-0,85

Примечание: <sup>a</sup> – в CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> – рассчитаны по формулам, приведенным в экспериментальной части.

ний  $\lg k_{298}$  наблюдается лишь с  $\sigma^*$ -константами Тафта, характеризующими эффективную электроотрицательность заместителей (табл. 5). В то же время при корреляции с  $\sigma_{\text{п}}^-$  и  $\sigma^0$ -константами знаки и величины постоянных  $s$ , а также значения  $\lg k_0$  для серий 4 и 6 очень близки. Возможно, наблюдающиеся отклонения вызваны погрешностями при определении активационных параметров соединений (VIIa-d). Действительно, при исключении значения для *n*-бромпроизводного (VIIc) величины  $\lg k_{298}$  коррелируют с  $\sigma_{\text{п}}^-$  и  $\sigma^0$ -константами ( $r$  0,948 и 0,987,  $\rho$  – -0,34±0,08 и -0,58±0,07,  $\lg k_0$  – -2,06±0,06 и -2,02±0,03, соответственно). Тогда из сравнения серий 4 и 6 следует, что введение *o*-O<sub>2</sub>N-группы в *S*-арильный фрагмент

приводит к увеличению барьеров инверсии N-арилсульфенилиминов ацетона.

Для производных *n,n'*-дитолилкетона (VIIIa-e), (IXa-e) наблюдается корреляция с  $\sigma^0$ - (серии 7, 8) и  $\sigma_{\text{п}}^-$ -константами (серия 8) (табл. 5). Однако значения  $\lg k_{298}$  в этих сериях коррелируют и с  $\sigma_{\text{п}}^+$ -константами, а в серии 7 отсутствует корреляция с  $\sigma_{\text{п}}^-$ -константами. Возможно, это также вызвано ошибками измерений, так как введение *o*-O<sub>2</sub>N-группы в *S*-арильный заместитель N-арилсульфенилиминов *n,n'*-дитолилкетона в отличие от иминов (Ia-e) и (IIa-e), (VIIa-d) и (IVa-f) снижает, а не увеличивает барьеры топомеризации.

Для N-арилсульфенилбензохинонимининов

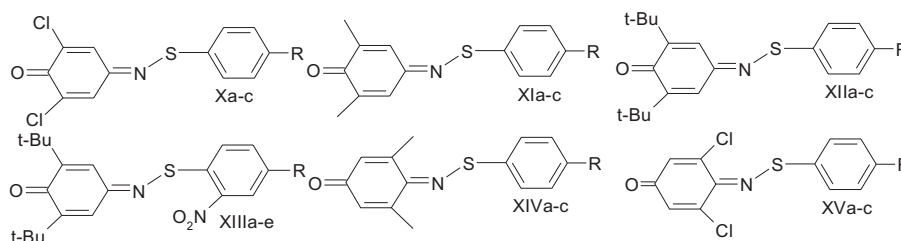
Параметры корреляции величин  $\lg k_{298}$  с  $\sigma$ -константами заместителей для топомеризации N-арилсульфенилиминов (VII)–(IX)

Серия	Соединения	$\sigma$ -Константа	Параметры корреляции <sup>a</sup>			
			$\rho$	$\lg k_0$	r	S
6	(VIIa–d)	$\sigma_{\Pi}^-$	-0,31±0,11	-2,11±0,07	0,859	0,10
		$\sigma_{\Pi}^+$	-0,49±0,17	-2,12±0,07	0,857	0,10
		$\sigma^*$	-0,14±0,02	-1,31±0,06	0,961	0,06
		$\sigma^0$	-0,50±0,16	-2,09±0,07	0,879	0,10
7	(VIIIa–e)	$\sigma_{\Pi}^-$	-0,17±0,04	-0,89±0,03	0,894	0,05
		$\sigma_{\Pi}^+$	-0,21±0,02	-0,94±0,01	0,990	0,02
		$\sigma^*$	-0,04±0,03	-0,85±0,07	0,606	0,10
		$\sigma^0$	-0,29±0,06	-0,87±0,03	0,921	0,05
8	(IXa–e)	$\sigma_{\Pi}^-$	-0,17±0,02	-0,64±0,01	0,980	0,02
		$\sigma_{\Pi}^+$	-0,17±0,03	-0,68±0,02	0,941	0,04
		$\sigma^*$	-0,07±0,02	-0,59±0,05	0,714	0,07
		$\sigma^0$	-0,28±0,03	-0,61±0,01	0,978	0,02

Примечание: <sup>a</sup> – рассчитаны по методу наименьших квадратов [26].

Таблица 6

Активационные параметры термической топомеризации N-арилсульфенилбензохинониминов



Соединение	R	Растворитель	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , кДж/моль	ДТ, К	$\Delta G_{298}^\ddagger$ , кДж/моль	$\lg k_{298}^a$	Литература
Xa	MeO	DMSO-d <sub>6</sub>	66,7±0,6	-11,1±1,6	305–399	70,0	0,533	8
Xb	Cl		68,0±0,7	-10,9±1,9	311–391	71,2	0,323	
Xc	O <sub>2</sub> N		69,7±0,5	-8,8±1,4	321–391	72,3	0,130	
XIa	MeO	DMSO-d <sub>6</sub>	72,1±0,7	-11,9±2,0	323–400	75,7	-0,465	8
XIb	Cl		69,8±1,0	-20,8±2,8	325–395	76,0	-0,518	
XIc	O <sub>2</sub> N		74,9±0,4	-7,7±1,0	331–393	77,2	-0,728	
XIIa	MeO	DMSO-d <sub>6</sub>	86,0±1,3	24,9±3,6	323–376	78,6	-0,973	8
XIIb	Cl		83,0±0,6	13,0±1,6	334–418	79,2	-1,078	
XIIc	O <sub>2</sub> N		82,8±0,6	10,1±1,5	336–416	79,9	-1,201	
XIIIa	EtO	CD <sub>3</sub> C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	65,3±0,5	-32,2±1,6	325–365	74,9	-0,325	7
XIIIb	H		74,0±0,7	-8,4±2,0	327–365	76,5	-0,605	
XIIIc	Cl		72,6±0,5	-14,8±1,5	320–372	77,0	-0,693	
XIIIe	MeCO		85,2±0,5	18,5±2,9	330–370	79,7	-1,166	
XIVf	O <sub>2</sub> N		82,0±0,4	6,5±1,2	340–380	80,1	-1,236	
XIVa	MeO	CDCl <sub>3</sub>	55,6±0,6	-16,1±2,0	268–339	60,4	2,215	8
XIVb	Cl		60,9±0,4	-5,1±1,4	268–346	62,4	1,864	
XIVc	O <sub>2</sub> N		64,4±0,7	-7,4±2,1	280–356	66,6	1,129	
XVa	MeO	CDCl <sub>3</sub>	70,4±0,7	-2,3±2,0	297–334	71,1	0,340	8
XVb	Cl		69,5±0,6	-2,4±1,9	287–334	70,2	0,498	
XVc	O <sub>2</sub> N		66,0±0,8	-8,1±2,6	283–328	68,4	0,813	

Примечание: <sup>a</sup> – рассчитаны по формулам, приведенным в экспериментальной части.

(Ха–с)–(XVa–с) (табл. 6) наиболее достоверными являются данные корреляций для серии 12, содержащей наибольшее количество точек (табл. 7). При этом для всех серий лучшие (по крайней мере, хорошие) коэффициенты корреляции наблюдаются с  $\Delta\sigma_{\Pi}^-$ -константами. Хорошие

Параметры корреляции величин  $\lg k_{298}$  с  $\sigma$ -константами заместителей для топомеризации N-арилсульфенилиминов (X)–(XV)

Серия	Соединения	$\sigma$ -Константа	Параметры корреляции <sup>a</sup>			
			c	$\lg k_0$	r	s
9	(Xa–c)	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,25±0,04	0,43±0,03	0,974	0,05
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,26±0,01	0,34±0,01	0,999	0,01
		$\sigma^0$	-0,41±0,03	0,46±0,01	0,995	0,02
10	(XIa–c)	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,18±0,02	-0,50±0,01	0,992	0,02
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,16±0,05	-0,56±0,03	0,918	0,06
		$\sigma^0$	-0,27±0,05	-0,49±0,03	0,966	0,04
11	(XIIa–c)	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,14±0,02	-1,03±0,01	0,988	0,02
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,15±0,01	-1,08±0,01	0,993	0,01
		$\sigma^0$	-0,23±0,00	-1,01±0,00	0,999	0,00
12	(XIIIa–e)	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,60±0,08	-0,55±0,05	0,980	0,09
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,59±0,13	-0,69±0,07	0,973	0,14
		$\sigma^0$	-0,97±0,21	-0,53±0,09	0,943	0,16
13	(XIVa–c)	$\sigma_{\text{п}}^-$	-0,71±0,00	2,02±0,00	1,000	0,00
		$\sigma_{\text{п}}^+$	-0,68±0,14	1,77±0,09	0,962	0,15
		$\sigma^0$	-1,12±0,11	2,08±0,05	0,991	0,07
14	(XVa–c)	$\sigma_{\text{п}}^-$	0,31±0,00	0,43±0,00	1,000	0,00
		$\sigma_{\text{п}}^+$	0,30±0,06	0,54±0,04	0,965	0,06
		$\sigma^0$	0,49±0,04	0,40±0,02	0,993	0,03

Примечание: <sup>a</sup> – рассчитаны по методу наименьших квадратов [26].

корреляции с другими  $\sigma$ -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 Me-групп в 3,5-положения хиноидного фрагмента (серия 13) N-арил-сульфенилбензохинониминов 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 Cl в 3,5-положения (серия 14) изменяет знак  $\rho$  на противоположный, что в данном случае указывает на иной путь топомеризации этих хинониминов – наблюдаемый барьер обусловлен затруднённым вращением вокруг связи S–N, а не инверсией атома N [8].

Ранее показано, что логарифмы констант скоростей инверсии атома азота N-фенил-иминов удовлетворительно коррелируют со значениями  $\sigma_{\text{п}}^+$ -констант заместителей у иминового атома C [17]. По-видимому, подобная корреляция должна наблюдаться для других иминов, топомеризующихся по одному и тому же механизму при постоянном N-заместителе. В таком случае, наличие корреляции может служить критерием отнесения механизма топомеризации различных C-замещённых иминов при условии предварительного определения механизма для нескольких соединений, участвующих в корреляции. Соответственно, идентичность меха-

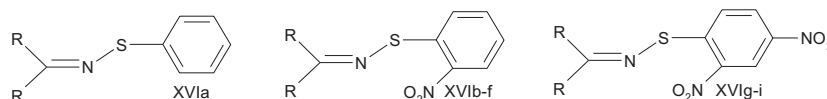
низмов топомеризации разных классов N-арил-сульфенилиминов может быть доказана исследованием влияния C-заместителей на активационные параметры этих процессов.

Нами установлено, что логарифмы констант скоростей топомеризации N-арил-сульфенилиминов (VIIc,e, VIIIc, IXc,e) (табл. 4), (XVIa–i) (табл. 8) с одинаковыми заместителями у атома N, включая и соответствующие производные иминов мезоксалевого эфира (IIc,e) и ацетона (IVc,f), удовлетворительно коррелируют со значениями  $\sigma_{\text{п}}^-$  и  $\sigma^+$ -констант C-заместителей (табл. 9). При этом низкие значения r для серии 17, вероятно, связаны с указанными выше ошибками измерений для N-о-нитроарилсульфенилиминов *n,n'*-ди-толилкетона (IXc,e). Исключение этих данных из серий 16 и 17 приводит к улучшению корреляций (табл. 8). При включении в серии 16 и 17 данных для производных N,N,N',N'-тетраметилгуанидина (соединения (Vc) и (Vf), соответственно) корреляции нарушаются (для  $\sigma_{\text{п}}^-$ -констант r 0,740 и 0,540, соответственно), что, несомненно, обусловлено иным – вращательным – механизмом их топомеризации.

По нашему мнению, наличие для N-арил-сульфенилиминов корреляции значений  $\lg k_{298}$  с  $\sigma$ -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 различные



Активационные параметры термической тополимеризации N-арилсульфенилиминов



Соединение	R	Растворитель	$\Delta\nu$ , Гц	$T_c$ , К	Литература	$k_c^a, c^{-1}$	$\Delta G_c^{\ddagger a}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\ddagger a}$ , кДж/моль	$\lg k_{298}^a$
XVIa	F <sub>3</sub> C	CDCl <sub>3</sub>	16,9	279	3	37,52	59,8	59,7	2,34
XVIb	F <sub>3</sub> C	CDCl <sub>3</sub>	87,4	305	3	194,06	61,4	61,5	2,02
XVIc	ClCH <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1,3	326	3	2,89	77,3	77,5	-0,78
XVI d	PhCH <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	10,1	380	3	22,43	84,1	84,8	-2,05
XVIe	EtO	CDCl <sub>3</sub>	7,6	326	27	34,42	70,6	70,8	0,06
XVI f	PhCH <sub>2</sub> S	PhCl	5,5	301	27	12,21	67,5	67,6	0,96
XVI g	EtO	CDCl <sub>3</sub>	8,0	327	27	17,76	72,6	72,8	0,04
XVI h	PhCH <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	10,0	386	3	22,20	85,5	86,2	-2,31
XVI i	<i>i</i> -Pr	PhCl	2,8	365	3	6,22	84,5	85,1	-2,11

Примечание: <sup>a</sup> – рассчитаны по формулам, приведенным в экспериментальной части.

Таблица 9

Параметры корреляции величин  $\lg k_{298}$  с  $\sigma$ -константами C-заместителей для тополимеризации N-арилсульфенилиминов

Серия	$\sigma$ -Константа	Параметры корреляции <sup>a</sup>			
		$\rho$	$\lg k_0$	$r$	$s$
15 <sup>b</sup>	$\sigma^{*B}$	1,55±0,11	-1,85±0,18	0,993	0,23
	$\sigma_1^+$	9,33±0,72	-1,86±0,20	0,991	0,26
16 <sup>d</sup>	$\sigma^{*B}$	1,62±0,21/1,72±0,13 <sup>e</sup>	-2,08±0,31/-2,36±0,20 <sup>e</sup>	0,961/0,983 <sup>e</sup>	0,43/0,30 <sup>e</sup>
	$\sigma_1^+$	9,50±0,89/9,74±0,54 <sup>e</sup>	-2,14±0,23/-2,33±0,15 <sup>e</sup>	0,980/0,995 <sup>e</sup>	0,29/0,17 <sup>e</sup>
17 <sup>ж</sup>	$\sigma^{*B}$	1,32±0,27/1,36±0,23 <sup>з</sup>	-2,14±0,28/-2,31±0,25 <sup>з</sup>	0,908/0,947 <sup>з</sup>	0,52/0,44 <sup>з</sup>
	$\sigma_1^+$	7,80±1,16/7,89±0,92 <sup>з</sup>	-2,19±0,21/-2,32±0,17 <sup>з</sup>	0,949/0,974 <sup>з</sup>	0,39/0,31 <sup>з</sup>

Примечание: <sup>a</sup> – рассчитаны по методу наименьших квадратов [26]; <sup>b</sup> – соединения (Ic, VIIa, VIIIc, XVIa); <sup>в</sup> – значения взяты с книги [26]; <sup>г</sup> – значения взяты с книги [28]; <sup>д</sup> – соединения (IIc, IVc, VIIc, IXc, XVIb-f); <sup>е</sup> – исключены данные для соединения (VIIc); <sup>ж</sup> – соединения (IIe, IVf, VIIe, IXe, XVIg-i); <sup>з</sup> – исключены данные для соединения (VIIe).

электроакцепторные свойства и отличаются по эффективным объемам. Этот вывод позволяет впервые на основании приведенных в работах [1–9] данных подтвердить правомочность всех сделанных в них заключений об инверсионном механизме тополимеризации N-арилсульфенилиминов и доказать аналогичный механизм тополимеризации исследованных нами производных ацетона и мезоксалевого эфира. Механизм тополимеризации N-арилсульфенилгуанидинов требует дополнительного изучения.

**Экспериментальная часть**

Спектры ПМР записаны на радиоспектрометре РЯ-2305 (60 МГц). Данные динамического ПМР для исследованных симметрично замещенных сульфенилиминов определены по слиянию сигналов протонов метильных групп в C-заместителях (MeO<sub>2</sub>C, Me<sub>2</sub>N, *t*-Bu и Me). Константа скорости ( $k_c$ ) при температуре слияния ( $T_c$ ) определена по формуле:

$$k_c = \pi \Delta\nu / \sqrt{2}, \quad (1)$$

где  $\Delta\nu$  – расстояние между синглетными сигналами ( $\Gamma_{ц}$ ) в отсутствии обмена.

Свободная энергия активации ( $\Delta G_c^{\ddagger}$ ) рассчитана по уравнению Эйринга [26]:

$$\Delta G_c^{\ddagger} = 19,16 T_c (10,319 + \lg T_c - \lg k_c). \quad (2)$$

Ошибки в нахождении  $\Delta G_c^{\ddagger}$  в основном обусловлены неточностями в измерениях  $\Delta\nu$  и  $T_c$ . При используемом масштабе развертки 1 Гц/см ошибки в определении  $\Delta\nu$  не превышали  $\pm 0,1$  Гц, а  $k_c$  –  $\pm 0,2$  с<sup>-1</sup>, соответственно. Погрешности в измерении  $T_c$  составляли  $\pm 1,0$  К. Соответственно, ошибки в определении остальных активационных параметров в исследованном интервале температур не превышали для  $\Delta G_c^{\ddagger} \pm 0,2$  кДж/моль, а для  $\lg k_c \pm 0,04$ .

Следует подчеркнуть, что значение барьера,

полученного по уравнению (2), зависит от температуры, поскольку он содержит энтропийный член ( $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ ). В общем случае, сравнение величин  $\Delta G^\ddagger$ , полученных для разных соединений при различных  $T_c$ , имеет смысл только тогда, когда энтропия активации каждого из рассматриваемых процессов равна нулю [29]. В действительности величины  $\Delta S^\ddagger$ , полученные для родственных соединений в одном и том же растворителе в идентичных условиях, могут значительно отличаться. Например, при вариации *n*-заместителей в арильном кольце N-арилсульфенилбензохинониминов максимальное изменение  $\Delta S^\ddagger$ , определенное методом анализа полной формы линии (АПФЛ) в спектрах ПМР, составляет 17,4 Дж/моль·К [8], что при исключении энтропийного члена может привести к значительной — до 5,2 кДж/моль ( $\approx 7\%$ ) — абсолютной ошибке в определении  $\Delta G_{298}^\ddagger$ . В то же время, относительная ошибка в определении  $\Delta G_c^\ddagger$  при таком изменении  $\Delta S^{\text{No}}$  для арилсульфенилиминов мезоксалевого эфира (Ia–e, IIa–e) и ацетона (IVa–f) не превысит 0,26 кДж/моль (0,4%) при абсолютном изменении  $\Delta G_c^\ddagger$  ( $\Delta \Delta G_c^\ddagger$ ) 2,5–4,1 кДж/моль, а для производных тетраметилмочевины (Va–f) — 0,58 кДж/моль (1%) при  $\Delta \Delta G_c^\ddagger$  5,3 кДж/моль (табл. 1). Такое влияние  $T\Delta S^\ddagger$  на величины  $\Delta G_c^\ddagger$  позволяет говорить об изоэнтропийном характере процесса топомеризации в пределах данной реакционной серии и, соответственно, обуславливает возможность сравнения активационных параметров, полученных для соединений одного ряда. Для более достоверного сравнения барьеры топомеризации рассчитаны при стандартной температуре 298 К, принимая  $\Delta S^\ddagger = 0$  [30]:

$$\Delta G_{298}^\ddagger = \Delta G_c^\ddagger + R(T_c - 298). \quad (3)$$

По найденным значениям  $\Delta G_{298}^\ddagger$  из уравнения (2) найдены логарифмы констант скоростей топомеризации, приведенных к стандартной температуре 298 К ( $\lg k_{298}$ ).

Нами методом АПФЛ дополнительно определены барьеры топомеризации *o*-нитро-*n*-толилсульфенилиминов ацетона (IVb) ( $C_6D_5CD_3$ , интервал температур 280–373, 6 точек,  $\Delta H^\ddagger$  77,46 ± 5,0 кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger$  -19,7 ± 15,9 Дж/моль·К,  $\Delta G_{298}^\ddagger$  85,0 кДж/моль) и тетраметилмочевины (Vb) ( $C_6D_5CD_3$ , интервал температур 250–311, 11 точек,  $\Delta H^\ddagger$  60,3 ± 1,1 кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger$  -20,9 ± 3,3 Дж/моль·К,  $\Delta G_{298}^\ddagger$  66,6 кДж/моль). Практическое совпадение значений  $\Delta S^\ddagger$  для этих N-арисульфенилиминов, наблюдаемые барьеры топомеризации которых обусловлены различными механизмами, по-видимому, указывает на изоэнтропийный характер даже этих процессов, а незначительные — 1,1–2,8 кДж/моль — расхождения в значениях  $\Delta G_{298}^\ddagger$  полученные методом АПФЛ и по  $T_c$  свидетельствуют о достоверности величин

$\Delta G_{298}^\ddagger$ , рассчитанных по вышеприведенным уравнениям. Впрочем, само наличие рассмотренных выше зависимостей типа  $\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma$  с хорошими коэффициентами корреляции указывает на достоверность найденных активационных параметров (возможно, не абсолютных значений, но точно — относительных).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis F.A., Slegeir W.A. R., Kaminski J.M. Sulphenimines: A new synthesis and barrier of stereomutation // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1972. — № 11. — P.634-635.
2. Davis F.A., Kluger E.W. Chemistry of sulfur-nitrogen bond. 10. Barriers to planar inversion in N-(4,4-dimethylbenzophenylidene)arenesulfenamides // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — Vol.98. — № 1. — P.302-303.
3. Brown C., Grayson B.T., Hudson R.F. Z-E isomerisation of N-sulphenylimines // J. Chem. Soc., Perkin Trans. — 1979. — Part II. — № 4. — P.427-434.
4. Brown C., Hudson R.F., Grayson B.T. Energy barrier for E-Z isomerisation of N-sulphenylimines // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1978. — № 10. — P.156-157.
5. Meese C.O., Walter W., Schmidt H. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zur stickstoffinversion in Selenooximen (N-Arylselenyliminen) und Selenamiden (N-Arylselenylaminen) // Tetrahedron Lett. — 1976. — № 36. — P.3133-3136.
6. Walter W., Meese C.O. Ueber die Struktur der Thioamide und ihrer Derivate. XXV. Die E/Z-Isomerie der N-Arylthio-thioimidsäureester // Ann. Chem. — 1973. — № 5. — P.832-843.
7. Пироженко В.В., Егоров Ю.П. Изучение процессов Z,E-изомеризации N-арилсульфонил- и N-арилио-1,4-бензохинониминов методом динамического ЯМР // Укр. хим. журн. — 1992. — Т.58. — № 7. — С.567-575.
8. Z,E-isomerization mechanism for N-arylthio-1,4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations / Pirozhenko V.V., Rozhenko A.B., Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Santalova A.A // Magn. Res. Chem. — 2008. — Vol.46. — P.811-817.
9. Пироженко В.В., Чернега А.Н., Бодлескул И.Е. Молекулярная структура и термодинамические параметры топомеризации 2,6-диизопропил-N-пара-хлор-фенилтио-1,4-бензохинонимина // Укр. хим. журн. — 1991. — Т.50. — № 8. — С.880-885.
10. Chemistry of sulfur-nitrogen bond. IX. Transmission of electronic effects in N-alkylidenearenesulfenamides, -sulfenamides, sulfonamides, and N-arenesulfenylamides / F.A. Davis, J.M. Kaminski, E.W. Kluger, H.S. Freilich // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — Vol.26. — № 11. — P.7085-7091.
11. Kost D., Stacer W.A., Raban M. Stereochemistry in trivalent nitrogen compounds. XIX. Absence of a rate acceleration to nitrogen inversion in sulphenylaziridines due to d-orbital conjugation // J. Am. Chem. Soc. — 1972. — Vol.104. — № 11. — P.3233-3234.
12. Jautelat M., Roberts J.D. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. A reinvestigation of the kinetic parameters for

inversion of 1,2,2-trimethylaziridine // *J. Am. Chem. Soc.* — 1969. — Vol.91. — № 3. — P.642–645.

13. Nitrogen inversion in N-substituted 2,2-bis(trifluoromethyl)aziridines / Kostyanovsky R.G., Tchervin I.I., Fomichev A.A., Samoilova Z.E., Makarov S.N., Zeifman Yu.V., Dyatkin B.L. // *Tetrahedron Lett.* — 1969. — № 46. — P.4021-4024.

14. Raban M., Kost D. Stereochemistry in trivalent nitrogen compounds. XX. Effect of  $\gamma$ - $\rho$  conjugation (negative hyperconjugation) effect on nitrogen inversion in sulfenylaziridines // *J. Am. Chem. Soc.* — 1972. — Vol.104. — № 11. — P.3234–3235.

15. Lehn J.M., Wagner J. Hindered nitrogen inversion and restricted rotation about the N-S bond in sulphenamides / *Chem. Commun.* — 1968. — № 21. — P.1298-1299.

16. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. — Л.: Химия, 1977. — С.332.

17. Просяник А.В., Кольцов Н.Ю., Романченко В.А. Термическая Z,E-изомеризация иминов. IV. Анилы ацетона // *Журн. орг. хим.* — 1986. — Т.XXII. — № 7. — С.1474-1482.

18. Lehn J.M. Nitrogen inversion experiment and theory // *Top. Cur. Chem.* — 1970. — Vol.15. — № 3. — P.301-377.

19. Kessler H. Thermal isomerization about double bonds. Rotation and inversion // *Tetrahedron.* — 1974. — Vol.30. — № 13. — P.1861-1870.

20. Kessler H. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie. 17. Lineare Hammett-Korrelation von Aktivierungs Barrieren der Rotation um C=C-Doppel und Einfachbindungen und C-N-Einfachbindungen in Ketenaminalen // *Chem. Ber.* — 1970. — Bd.103. — № 3. — S.973-978.

21. Kessler H., Bley P.F., Leibfritz D. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie. 25. Planare Stickstoffinversion in Iminokohlensäureestern und Iminodithiokohlensäureestern. Einfluss der Substitution am Iminokohlenstoff auf die Inversiongeschwindigkeit am Stickstoff // *Tetrahedron.* — 1971. — Vol.27. — № 9. — P.1687-1697.

22. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* — 1997. — Vol.281. — Is.1-3. — P.151–156.

23. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol.77. — P.3865-3868.

24. Гаммет Л. Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972. — С.457.

25. Справочник химика. II-е из-е — М.: Химия, 1965. — Т.III. — 1008 с.

26. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.

27. Meese C.O., Walter W. Darstellung und Untersuchung der Isomerisierung von N-(Arylthio)-kohlenstoffimidester-Derivaten // *Chem. Ber.* — 1976. — Bd.109. — S.3129-3135.

28. Charton M. Design of biopharmaceutical properties through prodrugs and analogs // *Amer. Pharm. Soc.* — 1977. — P.228-280.

29. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984. — С.261.

30. Splitter J.S., Calvin M. Reaction and substituent constants for pyramidal inversion // *Tetrahedron Lett.* — 1973. — № 42. — P.4111-4114.

Поступила в редакцию 20.12.2011