

А.В. ПРОСЯНИК, О.С. ЛЕБЕДЬ, Н.В. КУЦИК, Д.Ю. АФАНАСЬЕВ

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОСНОВНОСТЬ МЕТИЛАМИНОВ

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

Рассчитаны структурные, электронные и энергетические параметры молекул  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  с анализом волновых функций в рамках метода NBO. Установлено, что повышение основности аминов с увеличением степени метилирования не может быть обусловлено изменением заряда, общей электронной заселенности и заселенности неподеленной пары электронов (НЭП) атома N; метильная группа проявляет электроноакцепторные свойства вследствие доминирующего влияния отрицательного сверхсопряжения. Основным фактором, определяющим основность аминов является энергия НЭП. Повышение барьеров инверсии атома N при переходе от аммиака к триметиламину в основном обусловлено четырехэлектронными дестабилизирующими взаимодействиями типа  $n\text{N} \leftarrow \sigma_{\text{C-H}}$ , более сильными в переходных, чем в основных состояниях инверсии.

При изучении взаимосвязи строения и основных свойств алкиламинов в газовой фазе обычно рассматривают влияние индуктивного и стерического эффектов заместителей у атома N; при аналогичном исследовании в растворах дополнительно анализируют сольватацию протонированных и нейтральных форм молекул [1,2].

В настоящее время доминирует мнение о ключевой роли индуктивного эффекта на увеличение основности алкиламинов в газовой фазе со степенью алкилирования атома N ( $\text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N}$ ) [3]; аналогичные изменения наблюдаются для спиртов, эфиров, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот [4]. Поскольку увеличение основности аминов симбатно индуктивным эффектам алкильных групп, оно объясняется возрастанием индуктивного донирования электронов по связывающим орбиталам на атом N. В то же время, на основании последовательного повышения основности фосфинов с увеличением количества алкильных групп у атома P предполагается, что индуктивный эффект алкильных заместителей имеет стерическую природу и тесно связан со стерическим эффектом заместителей [5]. Также существует предположение о необходимости учета поляризуемости алкильных групп, как одного из определяющих факторов изменения основности в газовой фазе [6,7].

Однако имеются факты, отрицающие связь основности алкиламинов с индуктивным эффектом. Так, с увеличением количества алкильных групп у атома N возрастает не только основность, но и кислотность алкиламинов [8], которая должна была бы уменьшаться с ростом +I-эффекта алкильных групп. В литературе неоднократно выс-

казывались сомнения по поводу электронодонорной способности алкильных групп, а именно их влияния на основность [4,9] и нуклеофильность [10] алкиламинов. Заслуживает внимания гипотеза [11,12,13], согласно которой ключевым фактором, определяющим кислотно-основные свойства алкиламинов, является не классический индуктивный эффект, а гибридное состояние НЭП атома N (точнее ее  $\rho$ -характер). При этом влияние алкильных радикалов на кислотно-основные свойства алкиламинов понимают как результат изменения валентных углов при атоме N вследствие стерических взаимодействий, то есть изменения гибридного состояния атомных орбиталей и, соответственно, НЭП атома N, а не индуктивно индуцируемого перераспределения электронов по связывающим орбиталам. Однако авторы все же рассматривают возрастание основных свойств алкиламинов в газовой фазе с увеличением количества алкильных групп как проявление их классического электронодонорного индуктивного эффекта, а также эффекта поляризуемости алкильных радикалов, хотя и отмечают, что, оставаясь в рамках этих эффектов и их концепции, трудно объяснить относительную основность триалкиламинов [14].

Анализ противоречивой ситуации с существованием и направлением действия индуктивного эффекта алкильных групп, а также других факторов, влияющих на основность аминов, осложнен отсутствием строгого унифицированного изучения влияния алкильных заместителей на электронное строение аминов, которое рассматривалось только с позиций качественных или полуколичественных воззрений органической химии.

В настоящей работе поставлена задача изуче-

ния методами квантовой химии пространственного и электронного строения метиламинов в зависимости от степени метилирования.

**Методика расчетов**

Все расчеты проведены с использованием метода Хартри-Фока (HF SCF) в базисном наборе атомных функций TZVP [15] при помощи программного комплекса Gaussian 03 [16] на суперкомпьютере SGI Origin 2800 при Mississippi Center для Supercomputer Research Tight. Оптимизация геометрии проведена для всех систем. Принадлежность найденных точек минимумам и седловым точкам поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) подтверждена расчетами вторых производных по координатам. Полученные волновые функции проанализированы в рамках метода NBO [17,18] с использованием программы NBO 3.1 [19]. Метод NBO позволяет анализировать неэмпирические волновые функции в рамках одно- и двухцентровых локализованных орбиталей, таким образом, делая удобным тщательный анализ внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Схема НРА была использована для получения значений атомных заселенностей и зарядов. Стерические четырехэлектронные взаимодействия получены в рамках теории NBO согласно [18] с использованием программы NBO 4.M [20], внедренной в пакет PC GAMESS 7.0.

**Результаты и обсуждение**

В соответствии с доминирующим мнением о ключевой роли индуктивного эффекта на изменение основности алкиламинов в газовой фазе, необходимо, прежде всего, рассмотреть изменение общей электронной заселенности атома N в ряду NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. Последняя с увеличением количества метильных групп у атома N должна возрастать вследствие проявления их σ-электронодонорного эффекта. Однако в соответствии с расчетными данными (табл. 1) при переходе от NH<sub>3</sub> к (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N общая электронная заселенность атома N (N<sup>tot</sup>), заселенность его НЭП (N<sup>LP</sup>) и частичный отрицательный заряд на атоме N (q<sup>N</sup>) уменьшаются на 0,547, 0,107 и 0,547 e, соответственно. Следовательно, эти параметры изменяются антибатно основности (ΔG<sub>B</sub>) исследуемых аминов в газовой фазе (табл. 1) и не могут быть использованы для ее объяснения.

Из данных табл. 1 также можно сделать вывод, что индуктивный σ-электроно-донорный эффект соединенной с атомом N метильной груп-

пы не проявляется или маскируется другим, противоположно направленным и более интенсивным эффектом. Следует отметить, что анализ атомных электронных заселенностей в рамках концепции NBO незначительно зависит от вида базисного набора, реально отображает заселенность атомных орбиталей и не содержит недостатков малликеновского анализа заселенностей, нередко приводящего к абсурдной, с физической точки зрения, зарядовой картине. Электронные заселенности, рассчитанные в настоящей работе, надежны и физически аргументированы, так как хорошо согласуются с атомными электронными заселенностями, полученными с использованием теории AIM.

Наблюдаемые изменения в электронной заселенности атома N могут быть объяснены либо проявлением σ-электроноакцепторного влияния метильной группы (то есть, она обладает -I-эффектом по сравнению с атомом H), либо наличием у нее иного более сильного электроноакцепторного эффекта. Анализ литературных данных по относительным электроноакцепторным свойствам атома N и группы CH<sub>3</sub> показывает, что значения их индуктивных констант находятся в пределах от -0,03 до +0,009 и от -0,11 до +0,05 [21], соответственно; значения электроотрицательностей по Полингу этих же групп колеблются в пределах 1,89-3,29 и 1,57-2,80 [21], соответственно. Зачастую данные разных авторов вообще противоречат друг другу. Например, значения электроотрицательностей по Полингу атома N и группы CH<sub>3</sub> соответственно равны как 2,08 и 2,17 [22], так и 2,5 и 2,1 [23]. Р.Бейдер, анализируя экспериментальные и теоретические электронные плотности молекул, сделал вывод о практически равной электроотрицательности атомов N и C [24]. Таким образом, на основании имеющихся литературных данных невозможно сделать вывод об относительной электроноакцепторности атома N и группы CH<sub>3</sub> и объяснить наблюдаемые изменения в электронной заселенности атома N.

В то же время, вероятно, что снижение электронной заселенности атома N в ряду NH<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> > (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH > (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N может быть результатом донирования электронной плотности с атома N на вакантную орбиталь заместителя.

В теории NBO донирование электронной плотности рассматривается как внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие (i → j\*) между занятой i и вакантной j\* орбиталями, эф-

Таблица 1

Расчетные значения структурных и электронных параметров в ОС молекул метиламинов

Молекула	q <sup>N</sup> , e	N <sup>tot</sup> , e	N <sup>LP</sup> , e	θ	% p	E(n <sub>σ</sub> N), Хартри	I.P., eV [30]	ΔG <sub>B</sub> , [4] кДж/моль
NH <sub>3</sub>	-1,020	8,020	1,997	325,4	79,98	-0,4973	10,15	0,0
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-0,817	7,817	1,968	329,6	80,95	-0,4739	8,97	50,24
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-0,631	7,631	1,930	333,1	82,90	-0,4480	8,24	77,88
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-0,473	7,473	1,890	335,3	84,89	-0,4251	7,82	95,46

фективность которого можно определить, используя теорию возмущений или вариационный метод путем приравнивания к нулю соответствующих элементов фокиана [25]. В данной работе использована теория возмущений второго порядка. Энергия стабилизации каждого из взаимодействий,  $E(2)(i,j^*)$ , пропорциональна количеству заряда, перенесенного с орбитали  $i$  на орбиталь  $j^*$  и определяется величиной энергетической щели,  $E(j^*) - E(i)$ , и соответствующим матричным элементом фокиана,  $F(i,j^*)$ .

Рассмотрим основные вицинальные двухэлектронные двухорбитальные взаимодействия между локализованными орбиталями в молекуле  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (рис. 1, табл. 2), в которой реализуются два типа стабилизирующих взаимодействий —  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$ . К существенным  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  взаимодействиям относятся два набора дважды вырожденных взаимодействий ( $\sigma_{\text{N1-H2}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H6}}^*$ ,  $\sigma_{\text{N1-H3}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H5}}^*$  и  $\sigma_{\text{C4-H5}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H3}}^*$ ,  $\sigma_{\text{C4-H6}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H2}}^*$ ) между анти-ориентированными относительно друг друга орбиталями. Аналогичные взаимодействия орбиталей связи  $\text{C4-H7}$  с орбиталями связей  $\text{N-H}$  незначительны вследствие их гош-ориентации относительно друг друга [26]. Взаимодействия  $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma_{\text{N-H}}^*$  более эффективны благодаря сочетанию меньшей энергетической щели между взаимодействующими орбиталями и большего по абсолютной величине матричного элемента взаимодействия между ними. Соответственно, в результате этих взаимодействий должен наблюдаться перенос электронной плотности от связей  $\text{C-H}$  к связям  $\text{N-H}$  (от метильной к аминогруппе). Следовательно, рассматриваемые взаимодействия не могут объяснить наблюдающееся снижение электронной заселенности атома  $\text{N}$  при переходе от  $\text{NH}_3$  к метиламину.



Рис. 1. Нумерация атомов и структура в ОС молекулы метиламина

Особого внимания заслуживают три стабилизирующие взаимодействия типа  $n_s\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ , из

которых одно соответствует перекрыванию НЭП атома  $\text{N}$  с анти-расположенной  $\sigma_{\text{C4-H7}}^*$  орбиталью, а два других (вырожденные) — с гош-ориентированными  $\sigma_{\text{C4-H5}}^*$  и  $\sigma_{\text{C4-H6}}^*$  орбиталями (рис. 2). В отличие от  $\sigma$ -орбиталей, НЭП атома  $\text{N}$  эффективно взаимодействует с  $\sigma^*$ -орбиталями даже в гош-ориентации вследствие ее большей диффузности (большого объема) в пространстве. Взаимодействие анти-ориентированных орбиталей  $n_s\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H7}}^*$  более эффективно, чем гош-ориентированных  $n_s\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H5}}^*$  и  $n_s\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H6}}^*$ , так как матричный элемент фокиана для первых практически вдвое больше.

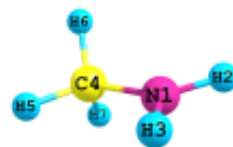


Рис. 2. Нумерация атомов и структура в ПС молекулы метиламина

Все рассмотренные взаимодействия  $n_s\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  приводят к снижению электронной заселенности НЭП атома  $\text{N}$  в молекуле метиламина по сравнению с аммиаком.

Следовательно, отрицательное сверхсопряжение НЭП атома  $\text{N}$  с вакантными орбиталями связей  $\text{C-H}$ , суммарное действие которого по абсолютной величине энергии стабилизации превосходит остальные конъюгационные взаимодействия, является основной причиной снижения общей электронной заселенности атома  $\text{N}$  и частичного отрицательного заряда на атоме  $\text{N}$  в молекуле метиламина.

Соответственно, следует предполагать, что отрицательное сверхсопряжение НЭП атома  $\text{N}$  с вакантными орбиталями связей  $\text{C-H}$  метильных групп является основной причиной, обуславливающей снижение электронной заселенности НЭП атома  $\text{N}$  в ряду  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

В этой связи рассмотрим изменение общей энергии стабилизации, связанной со сверхсопряжением. В табл. 3 приведены значения сумм энергий взаимодействий орбиталей атома  $\text{N}$  с орбиталями групп  $\text{CH}_3$   $n_s\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  и  $\sigma_{\text{N-H(C)}} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$

Таблица 2

Параметры внутримолекулярных стабилизирующих взаимодействий в ОС молекулы метиламина

Стабилизирующие взаимодействия $\text{NBO}(i) \rightarrow \text{NBO}(j^*)$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$		
	$E(2)(i,j^*)$ , кДж/моль	$E(j^*) - E(i)$ , Хартри	$F(i,j^*)$ , Хартри
$\sigma_{\text{N1-H2}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H6}}^*$	12,59	1,42	0,058
$\sigma_{\text{N1-H3}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H5}}^*$	12,59	1,42	0,058
$\sigma_{\text{C4-H5}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H3}}^*$	14,39	1,37	0,061
$\sigma_{\text{C4-H6}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H2}}^*$	14,39	1,37	0,061
$n_s\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H5}}^*$	8,45	1,07	0,042
$n_s\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H6}}^*$	8,45	1,07	0,042
$n_s\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H7}}^*$	46,19	1,07	0,097

( $\Sigma E(2)^{N \rightarrow C}$ ), энергий взаимодействий орбиталей групп  $\text{CH}_3$  с орбиталями группы  $\text{NH}_2$   $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma_{\text{N-H(C)}}^*$  ( $\Sigma E(2)^{C \rightarrow N}$ ) и результирующую энергию этих взаимодействий  $\Delta \Sigma E(2) = \Sigma E(2)^{N \rightarrow C} - \Sigma E(2)^{C \rightarrow N}$ , определяющую суммарный перенос электронов в исследованных метиламинах.

Из данных табл. 3 следует, что при последовательном введении в молекулу аммиака групп  $\text{CH}_3$  результирующая энергия стабилизации  $\Delta \Sigma E(2)$  возрастает, что, вероятно, и приводит к наблюдаемому снижению электронной заселенности атома N при переходе от аммиака к триметилмину. В этом же ряду происходит снижение удельной энергии стабилизации, приходящейся на каждую метильную группу (59,5, 57,2, и 44,7 кДж/моль, соответственно); при этом, энергия  $\Sigma E(2)^{N \rightarrow C}$  увеличивается в соотношении 1:2,06:2,85, а энергия  $\Sigma E(2)^{C \rightarrow N}$  — в соотношении 1:2,33:4,07. Соответственно, наблюдающееся относительное снижение удельной энергии стабилизации вызывается как относительным снижением вклада  $\Sigma E(2)^{N \rightarrow C}$ , так и относительным увеличением вклада  $\Sigma E(2)^{C \rightarrow N}$ . Более стремительное повышение энергии  $\Sigma E(2)^{C \rightarrow N}$  обусловлено тем, что орбитали  $\sigma_{\text{N-C}}^*$  являются лучшими акцепторами электронов, чем орбитали  $\sigma_{\text{N-H}}^*$  [25].

При переходе от аммиака к триметилмину также увеличивается сумма валентных углов у атома N ( $\theta$ ) и  $\rho$ -характер его НЭП (%  $\rho$ ) (табл. 1). Одновременно существенно повышается энергия НЭП атома N, что соответствует экспериментально измеренным значениям потенциалов ионизации (IP) исследуемых аминов (табл. 1). Обнаруженные закономерности отражают классические представления органической химии.

С целью подтверждения влияния взаимодействий типа  $n_{\sigma}\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  на величины сумм валентных углов,  $\rho$ -характер и электронную заселенность НЭП атома N проведена полная оптимизация геометрических параметров исследуемых метиламинов с обнулением матричных элементов фокиана между орбиталью  $n_{\sigma}\text{N}$  и орбиталями

$\sigma_{\text{C-H}}^*$  метильных групп с последующим анализом НВО полученных структур. При этом, как и следовало ожидать, при исключении отрицательного сверхсопряжения повышается электронная заселенность НЭП атома N, уменьшается ее  $\rho$ -характер и сумма валентных углов у атома N с одновременным сближением значений этих параметров (табл. 1,4), что, по нашему мнению, отражает доминирующее влияние взаимодействий  $n_{\sigma}\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  на рассматриваемые характеристики метиламинов. Следует отметить, что электронная заселенность НЭП атома N повышается практически пропорционально количеству метильных групп и, соответственно, числу исключенных взаимодействий  $n_{\sigma}\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  — на 0,021 е ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), 0,048 е ( $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) и 0,072 е ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ) или на 0,021 — 0,024 е на метильную группу и 0,07 — 0,08 е на взаимодействие  $n_{\sigma}\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ .

Обращает на себя внимание, что при удалении взаимодействий  $n_{\sigma}\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  значения  $\theta$  для всех метиламинов (табл. 4) становятся меньше, чем для аммиака (табл. 1), то есть, пирамидальность атома N возрастает вопреки увеличению стерических взаимодействий между заместителями у атома N (по данным AIM в молекуле метиламина объем метильной группы и атома H составляют 207,44 и 31,74, соответственно). Следовательно, в отличие от мнения авторов [14], стерические взаимодействия между заместителями не могут быть причиной уплощения пирамиды атома N и, соответственно, повышения  $\rho$ -характера НЭП атома N при переходе от аммиака к метиламинам. Наблюдаемое уменьшение значений  $\theta$  может быть обусловлено увеличением отталкивания НЭП атома N и метильных групп и/или большей  $\sigma$ -электроноакцепторностью группы  $\text{CH}_3$  по сравнению с атомом H, так как известно, что с увеличением  $\sigma$ -электроноакцепторности заместителя возрастает  $\sigma$ -характер НЭП и, соответственно, пирамидальность атома N [25,27,28]. В пользу большей  $\sigma$ -электроноакцепторности метильной группы могут свидетельствовать снижение заселенности и

Таблица 3

Расчетные величины энергетических параметров метиламинов

Молекула	$\Sigma E(2)^{N \rightarrow C}$ , кДж/моль	$\Sigma E(2)^{C \rightarrow N}$ , кДж/моль	$\Delta \Sigma E(2)$ , кДж/моль
$\text{NH}_3$	0	0	0
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	88,28	28,78	59,49
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	181,67	67,28	114,39
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	251,41	117,23	134,18

Таблица 4

Расчетные значения структурных и электронных параметров в ОС молекул метиламинов с удаленными взаимодействиями типа  $n_{\sigma}\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$

Молекула	$N^{\text{tot}}$ , е	$N^{\text{LP}}$ , е	$\theta$	% $\rho$	$E(n_{\sigma}\text{N})$ , Хартри
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	7,805	1,989	319,3	75,64	-0,5008
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7,602	1,978	316,9	73,83	-0,4913
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	7,419	1,962	319,7	74,03	-0,4684

уменьшение  $\rho$ -характера НЭП атома N в ряду  $\text{NH}_3$  (табл. 1) >  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  >  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  >  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (табл. 4) при удалении взаимодействий  $n_\sigma\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ . В то же время, наблюдающееся снижение электронной заселенности  $\text{N}^{\text{LP}}$  и  $\text{N}^{\text{tot}}$  (табл. 4) при удалении отрицательного сверхсопряжения  $n_\sigma\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  может быть обусловлено и инверсией энергий взаимодействий  $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma_{\text{N-H}}^*$  и  $\sigma_{\text{N-H}} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  (например, в молекуле метиламина они составляют 9,87 и 11,97 кДж/моль, соответственно; ср. с данными табл. 2). Следовательно, возрастание числа рассматриваемых взаимодействий с увеличением количества метильных групп может быть причиной снижения электронной заселенности  $\text{N}^{\text{LP}}$  и  $\text{N}^{\text{tot}}$  при переходе от аммиака к триметиламину.

Наблюдаемое «аномальное» увеличение значений  $\theta$  и  $\rho$ -характера НЭП при переходе от диметиламина к триметиламину (табл. 4), вероятно, является следствием стерических взаимодействий, приводящих к раскрытию валентных углов у атома N и соответствующему повышению  $\rho$ -характера НЭП.

Особый интерес при устранении взаимодействий типа  $n_\sigma\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  вызывает наблюдающееся неожиданное снижение, а не повышение энергии НЭП атома N для каждого из исследованных аминов (табл. 1,4). В этой связи нами дополнительно изучено влияние метильных групп на энергию и заселенность НЭП после приведения аминов к одинаковой геометрии атома N, в которой минимизировано влияние стерических взаимодействий. Рассчитаны планарные модели аминов, соответствующие переходным состояниям (ПС) ин-

версии атома N (табл. 5), в которых сумма валентных углов у атомов N составляет  $360^\circ$ , а НЭП атомов N обладают 100%  $\rho$ -характером. При этом, при переходе от аммиака к триметиламину энергия НЭП атома N возрастает, а разница энергий НЭП атома N в переходном и основном (ОС, табл. 2) состояниях ( $\Delta E(n\text{N})$ , табл. 5) снижается. Анализ эффективности взаимодействий  $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  на примере метиламина показывает, что они более значительны в ПС (89,87 кДж/моль, табл. 6), чем в ОС (63,09 кДж/моль, табл. 2) и, естественно, больше понижают энергию НЭП в ПС, чем в ОС. Соответственно, относительное уменьшение значений  $\Delta E(n\text{N})$  с увеличением степени метилирования обусловлено как большей эффективностью взаимодействий  $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  в ПС по сравнению с ОС, так и возрастанием количества таких взаимодействий. Снижение в метиламинах величин  $\text{N}^{\text{LP}}$  в ПС (табл. 5) по сравнению с ОС (табл. 1) вызвано, вероятно, теми же причинами. В то же время, наблюдаемое относительное увеличение значений  $\text{N}^{\text{tot}}$  в ПС исследованных аминов (табл. 5) по сравнению с ОС (табл. 1) обусловлено увеличением разности энергий взаимодействий  $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma_{\text{N-H}}^*$  и  $\sigma_{\text{N-H}} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  в ПС по сравнению с ОС. Так, для метиламина разность энергий этих взаимодействий в ПС составляет 17,32 кДж/моль (табл. 6), тогда как в ОС – 3,60 кДж/моль (табл. 2).

Найденные нами барьеры инверсии атома N ( $\Delta E^\ddagger$ ) для исследованных аминов (табл. 5) соответствуют экспериментальным данным (отклонения составляют 1–5 кДж/моль и находятся в

Таблица 5

Электронные и энергетические параметры в ПС инверсии метиламинов

Молекула	$\text{N}^{\text{tot}}, e$	$\text{N}^{\text{LP}}, e$	$E(n_\sigma\text{N}),$ Хартри	$\Delta E(n\text{N}),$ Хартри	$\Delta E^\ddagger,$ кДж/моль	Экспериментальные значения $\Delta E^\ddagger,$ кДж/моль
$\text{NH}_3$	8,107	1,998	-0,3867	0,1106	20,71	24,83[35]; 23,36[36]; 24,27[37];
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	7,889	1,955	-0,3693	0,1046	21,25	20,08[38]
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7,689	1,903	-0,3529	0,0951	22,13	18,41±4,60[29]
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	7,523	1,865	-0,3410	0,0841	36,73	34,29 [35]; 31,23[36]

Таблица 6

Параметры внутримолекулярных стабилизирующих взаимодействий в ПС молекулы метиламина

Стабилизирующие взаимодействия $\text{NBO}(i) \rightarrow \text{NBO}(j^*)$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$		
	$E(2)(i, j^*),$ кДж/моль	$E(j^*) - E(i),$ Хартри	$F(i, j^*),$ Хартри
$\sigma_{\text{N1-H2}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H5}}^*$	7,40	1,45	0,045
$\sigma_{\text{N1-H3}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H5}}^*$	4,01	1,46	0,033
$\sigma_{\text{N1-H3}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H6}}^*$	2,88	1,45	0,028
$\sigma_{\text{N1-H3}} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H7}}^*$	2,88	1,45	0,028
$\sigma_{\text{C4-H5}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H2}}^*$	19,20	1,40	0,072
$\sigma_{\text{C4-H5}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H3}}^*$	2,84	1,40	0,028
$\sigma_{\text{C4-H6}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H3}}^*$	6,23	1,40	0,041
$\sigma_{\text{C4-H7}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-H3}}^*$	6,23	1,40	0,041
$n_\sigma\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H6}}^*$	44,94	0,97	0,092
$n_\sigma\text{N1} \rightarrow \sigma_{\text{C4-H7}}^*$	44,94	0,97	0,092

пределах ошибок измерений [29]); при этом расчетные и экспериментальные значения  $\Delta E^\ddagger$  для триметиламина значительно выше (на 6–16 кДж/моль), чем для аммиака. Наблюдающаяся антибатность изменений экспериментальных и расчетных значений барьеров инверсии в ряду  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , вероятно, обусловлена погрешностями измерений  $\Delta E^\ddagger$ , выполненными разными авторами. С этим выводом согласуется замечание [30], что расчетные значения барьеров инверсии точнее экспериментальных и для аммиака они ниже (на ~4 кДж/моль), тогда как для метиламинов — выше экспериментальных (для  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  на ~4 кДж/моль, а для  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  на ~8 кДж/моль). С учетом вышеизложенного, мы считаем, что барьеры инверсии атома N возрастают с увеличением степени алкилирования аммиака, что согласуется с их монотонным возрастанием в ряду  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} < \text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  [31].

Такой результат кажется странным, учитывая обнаруженное нами при переходе от аммиака к триметиламину уменьшение значений  $\Delta E(\text{nN})$  (ранее отмечалось, что барьер инверсии должен быть практически равен разности энергий НЭП атома N в ПС и ОС [32]), повышение  $\rho$ -характера НЭП, снижение в ОС пирамидальности атома N — увеличение значений  $\theta$  (считается, что взаимное отталкивание заместителей у атома N приводит к возрастанию  $\theta$ , дестабилизации пирамидального состояния и уменьшению барьера инверсии [28]), а также усиление отрицательного сверхсопряжения [33].

На первый взгляд единственным фактором, способствующим повышению барьеров инверсии в рассматриваемом ряду, должно быть наличие  $\sigma$ -электроноакцепторных свойств у заместителей при атоме N, что, в целом, не противоречит полученным в данной работе результатам. Но такое объяснение представляется маловероятным из-за общепринятого мнения о  $\sigma$ -электронодонорности алкильных групп [21]. Остается невыясненной и причина, обуславливающая повышение энергии НЭП атома N с увеличением степени метилирования аммиака.

Анализ четырехэлектронных взаимодействий в ОС молекулы метиламина (табл. 7) показывает, что введение метильной группы к атому N приводит к появлению достаточно сильного дестабилизирующего взаимодействия  $\text{n}_s\text{N}1 \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_7}$ , повышающего энергию НЭП атома N. С увеличением количества метильных групп интенсивность этих взаимодействий возрастает. Мы считаем, что именно взаимодействия типа  $\text{n}_s\text{N}1 \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}}$  ответственны за наблюдающееся повышение энергии НЭП атома N в ряду  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

Дестабилизирующие взаимодействия типа  $\text{n}_p\text{N}1 \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}}$  в ПС метиламина возрастают более чем в полтора раза по сравнению с ОС ( $\Sigma \text{n}_s\text{N}1 \leftrightarrow$

$\leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}} > 106,78$  кДж/моль и  $68,37$  кДж/моль, соответственно) вследствие отталкивания НЭП атома N от двух эквивалентных связей C–H. Этот факт объясняет повышение энергии НЭП атома N в ПС, несмотря на одновременное усиление отрицательного сверхсопряжения. Дестабилизирующие взаимодействия типа  $\sigma_{\text{N-H}} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}}$ , напротив, менее существенны в ПС, чем в ОС ( $\Sigma \sigma_{\text{N-H}} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}} > 56,15$  кДж/моль и  $> 72,72$  кДж/моль, соответственно) из-за уплощения пирамиды атома N, увеличения расстояния между взаимодействующими орбиталями и соответствующего снижения перекрытия между ними. В результате совместного действия рассматриваемых взаимодействий ( $\text{n}_s\text{N} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}}$  и  $\sigma_{\text{N-H}} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}}$ ) ПС метиламина ( $\Sigma > 163,04$  кДж/моль) дестабилизировано по сравнению с ОС ( $S > 141,19$  кДж/моль). Эта дестабилизация, отсутствующая в аммиаке, вызывает повышение барьера инверсии при переходе от аммиака к метиламину. Соответственно, можно полагать, что при последовательном переходе от метиламина к диметиламину и триметиламину аналогичные изменения энергии четырехэлектронных взаимодействий приводят как к повышению энергии НЭП, так и увеличению барьеров инверсии атома N.

Таблица 7

Энергии наиболее существенных четырехэлектронных взаимодействий в молекуле метиламина

Отталкивающие взаимодействия $\text{NBO}(i) \leftrightarrow \text{NBO}(j)$	dE(i,j), кДж/моль	
	ОС	ПС
$\text{n}_s\text{N}1 \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_7}$	53,39	53,39
$\text{n}_s\text{N}1 \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_5}$	7,49	<2,09
$\text{n}_s\text{N}1 \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_6}$	7,49	53,39
$\sigma_{\text{N}_1\text{-H}_2} \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_5}$	4,77	25,56
$\sigma_{\text{N}_1\text{-H}_2} \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_6}$	31,59	<2,09
$\sigma_{\text{N}_1\text{-H}_3} \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_5}$	31,59	13,93
$\sigma_{\text{N}_1\text{-H}_3} \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_6}$	4,77	8,32
$\sigma_{\text{N}_1\text{-H}_3} \leftrightarrow \sigma_{\text{C}_4\text{-H}_7}$	<2,09	8,32

Аналогично объясняется и наблюдающееся в табл. 4 при переходе от метиламина к триметиламину повышение энергии НЭП атома N. Снижение же в этом случае энергии  $\text{n}_p\text{N}$  для каждого из исследуемых аминов по сравнению с их ОС (табл. 1) обусловлено уменьшением энергий четырехэлектронных взаимодействий  $\text{n}_s\text{N}1 \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}}$ . Например, для метиламина сумма энергий взаимодействий  $\text{n}_s\text{N} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-H}}$  в ОС равна 68,37 кДж/моль, тогда как при исключении взаимодействий  $\text{n}_s\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^* - 55,60$  кДж/моль.

Так как основность (реакция переноса протона) в общем случае представляет собой взаимодействие электронодонорной орбитали основания (НЭП атома N) с вакантной орбиталью протона ( $\sigma_{\text{X-H}}^*$ ), она должна, как и любое донорно-акцеп-

торное взаимодействие, повышаться с уменьшением энергетической щели между взаимодействующими орбиталями и увеличением их перекрытия. Таким образом, основность аминов по отношению к протону должна прежде всего зависеть от характеристики атома N (энергии и диффузности его НЭП). Как следует из данных табл. 1, величины  $\Delta G_B$  аминов изменяются симбатно значениям энергий НЭП атома N. Следовательно, можно предполагать, что характеристики НЭП атома N являются основным фактором, определяющим основность аминов.

Таким образом, основываясь на полученных данных о внутримолекулярных электронных смещениях в молекулах исследуемых метиламинов можно сделать следующие выводы:

– заряд, общая электронная заселенность и заселенность НЭП атома N снижаются в ряду  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ; соответственно, повышение основности аминов в газовой фазе с увеличением степени метилирования не может быть обусловлено этими изменениями;

– метильная группа в аминах является акцептором электронов вследствие доминирующего влияния эффекта отрицательного сверхсопряжения; для других алкильных групп эта закономерность должна быть характерна даже в большей степени, так как орбитали  $\sigma_{\text{C-C}}^*$  являются лучшими акцепторами электронов, чем орбитали  $\sigma_{\text{C-H}}^*$  [34];

– уплощение пирамиды атома N и, следовательно, повышение  $\rho$ -характера его НЭП при переходе от аммиака к метиламину обусловлено отрицательным сверхсопряжением  $\text{pN} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-N}}^*$ , а не взаимным отталкиванием заместителей; соответственно, в отличие от [11,12] стерические взаимодействия заместителей при атоме N не могут быть основной причиной повышения  $\rho$ -характера НЭП и основности аминов в газовой фазе;

– возрастание энергии НЭП атома N с увеличением степени метилирования обусловлено четырехэлектронными взаимодействиями типа  $\text{pN} \leftrightarrow \sigma_{\text{C-N}}$ ; при этом, энергия НЭП является основным фактором, определяющим относительную основность аминов в газовой фазе;

– повышение барьеров инверсии атома N в ряду  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N}$  в основном обусловлено четырехэлектронными дестабилизирующими взаимодействиями типа  $\text{pN} \rightarrow \sigma_{\text{C-N}}$ , более сильными в переходных, чем в основных состояниях инверсии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Studies of Solvation Free Energies of Methylammoniums and Irregular Basicity Ordering of Methylamines in Aqueous Solution by a Combined Discrete-Continuum Model* / Zhiji Cao, Menghai Lin, Qianer Zhang,

and Yirong Mo // *J. Phys. Chem. A* – 2004. – Vol.108. – № 19. – P.4277-4282.

2. *Caskey D. C., Damrauer R. and McGoff D. Computational Studies of Aliphatic Amine Basicity* // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol.67. – № 15. – P.5098-5105.

3. *Smith M., March J. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure.* – 5th Ed. – New York: Wiley-Interscience, 2001. – 2083 p.

4. *Кабачник М.И.* Новое в теории кислот и оснований // *Успехи химии.* – 1979. – Т.48. – № 9. – С.1523-1547.

5. *Черкасов А.Р., Галкин В.И., Черкасов Р.А.* Индуктивный эффект заместителей в корреляционном анализе: проблема количественной оценки (обзор) // *Успехи химии.* – 1996. – Т.65. – № 8. – С.695-711.

6. *Brauman J.I., Riveros J.M., Blair L.K.* Gas-phase basicities of amines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol.93. – № 16. – С.3914-3916.

7. *Brauman J.I., Blair L.K.* Gas-phase acidities of alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol.92. – № 20. – P.5986-5992.

8. *Дюмаев К.М., Королев Б.А.* Влияние сольватации на кислотно-основные свойства органических соединений в различных средах // *Успехи химии.* – 1980. – Т.49. – № 11. – С.2065-2085.

9. *Charton M.* The nature of the electrical effect of alkyl groups. 1. The validity of the  $\sigma$  constants // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol.99. – № 17. – P.5687-5688.

10. *Акишенцев В.В., Драгалов А.Л., Чимишкян А.Л.* Количественный учет стерических эффектов в нуклеофильных реакциях алкиламинов // *Журн. орган. химии.* – 1987. – Т.23. – № 2. – С.305-314.

11. *Корженевская Н.Г., Местечкин М.М., Матвеев А.А.* Об аномалиях в ряду основности алкиламинов // *Журн. общ. химии.* – 1992. – Т.62. – № 3. – С.626-628.

12. *Корженевская Н.Г.* Факторы, определяющие зависимость между основностью и структурой алкиламинов // *Укр. хим. журн.* – 1989. – Т.55. – № 12. – С.1311-1315.

13. *Корженевская Н.Г.* Стеричні ефекти та основність амінів // *Укр. хим. журн.* – 1994. – Т.60. – № 2. – С.193-198.

14. *Корженевская Н.Г., Рыбаченко В.И., Коваленко В.В.* Особенности влияния электронной природы заместителей на основные свойства алифатических аминов // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2003. – № 4. – С.848-853.

15. *Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R.* Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol.100. – № 8. – P.5829-5835.

16. *Gaussian 03, Revision B.03, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb J.R., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J. M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Peterson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C.,*

- Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
17. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint // *Chem. Rev.* — 1988. — Vol.88. — № 6. — P.899-926.
  18. Badenhoop J. K., Weinhold F. Natural bond orbital analysis of steric interactions // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol.107. — № 14. — P.5406-5421.
  19. *NBO Version 3.1* (link 607), E.D. Gledening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, and F. Weinhold.
  20. *NBO 4.M.* E.D. Gledening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 1999.
  21. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект: Константы заместителей для корреляционного анализа — М.: Наука, 1987. — 326 с.
  22. Mullay J. Atomic and group electronegativities // *J. Am. Chem. Soc.* — 1984. — Vol.106. — № 20. — P.5842-5847.
  23. Thomas L.C., Chittenden R.A. Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds — I The phosphoryl (PO) group // *Spectrochim. Acta.* — 1964. — Vol.20. — № 3. — P.467-487.
  24. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules A Quantum Theory.* — Oxford, UK.: Oxford University Press, 1994. — 456 p.
  25. Foster J.P., Weinhold F. Natural hybrid orbitals // *J. Am. Chem. Soc.* — 1980. — Vol.102. — № 24. — P.7211-7218
  26. Afanas'yev D.Yu., Prosyaniuk A.V. Why *N*-methyleneformamide, CH<sub>2</sub>=N-CHO, prefers *gauche*-conformation? A DFT/NBO study // *J. Mol. Struct. (Theochem).* — 2005. — Vol.730. — № 1-3. — P.45-49.
  27. Bent H.A. An Appraisal of Valence-bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-row elements // *Chem. Rev.* — 1961. — Vol.61. — № 3. — P.275-311.
  28. Lehn J.M. Nitrogen inversion experiment and theory // *Top. Cur. Chem.* — 1970. — Vol.15. — № 3. — P.311-377.
  29. Wollrab J.E., Laurie V.W. Microwave Spectrum of Dimethylamine // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol.48. — № 11. — P.5058-5066.
  30. *Inversion Barriers in Methyl-Substituted Amines* / Eades R.A., Well D.A., Dixon D.A., Douglass C. H. // *J. Phys. Chem.* — 1981. — Vol.85. — P.976-981.
  31. Ha Vinh Lam Nguyen, Stahl W. The effects of nitrogen inversion tunneling, methyl internal rotation, and <sup>14</sup>N quadrupole coupling observed in the rotational spectrum of diethylamine // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol.135. — P.024310-1-02410-8.
  32. 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.
  33. 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.
  34. *Structural Theory of Organic Chemistry* / Epiotis N.D., Cherry W.R., Shaik S., Yates R., Bernardi F. // *Top. Cur. Chem.* — 1977. — Vol.70. — 502 p.
  35. Weston R.E. Vibrational Energy Level Splitting and Optical Isomerism in Pyramidal Molecules of the Type XY<sub>3</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* — 1954. — Vol.76. — P.2645.
  36. *Inversion Barriers of Pyramidal (XY<sub>3</sub>) and Related Planar (=XY) Species* / Koepl G.W., Sagatys D.S., Krishnamurthy G.S., Miller S.I. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1967. — Vol.89. — № 14. — P.3396-3405.
  37. Swalen J.D., Ibers J.A. Potential Function for the Inversion of Ammonia // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol.36. — № 7. — P.1914-1918.
  38. Tsuboi M., Hirakawa A.Y., Tamagake K. Amino Wagging and Inversion in Methylamines Part II. CH<sub>3</sub>ND<sub>2</sub> and CD<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> // *J. Mol. Spect.* — 1967. — № 22. — P.272-283.

Поступила в редакцию 25.04.2012