

УДК 547.415

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТЕТРАМИНОЭТИЛЕНА НЕЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ И МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

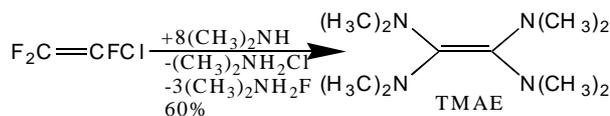
О. В. Язев, Ю. А. Устынюк

(кафедра органической химии)

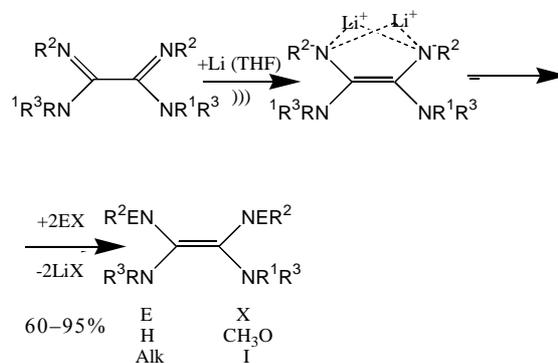
Методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционалов BLYP и PBE и методом MP2/6-31G* рассчитаны структуры тетраминоэтилена 2 и изомерного ему 2,2-диаминоацетамина 1, который, по данным ТФП (BLYP), более устойчив, чем 2 на 6,8 ккал/моль. Протонирование 1 в условиях газовой фазы осуществляется по атому углерода. 1,2-Миграция протона в протонированной форме 2 осуществляется с высоким энергетическим барьером 40 ккал/моль. Полученная в расчетах малая прочность углерод-углеродной связи соответствует экспериментально известной способности тетраминоэтиленов к распаду на устойчивые карбены. Потенциалы ионизации 1 $PI_1=5,8$ эВ и $PI_2=10,6$ эВ (данные ТФП/BLYP) близки к потенциалам ионизации металлического стронция, подтверждаются принадлежность 2 к классу «электронно-богатых» этиленов. Данные расчетов методами ТФП и Хартри–Фока хорошо согласуются друг с другом.

Функционально замещенные олефины, содержащие при двойной связи несколько донорных группировок (OR, NR₂, SR и т. п.), резко отличаются по свойствам от алкил- и арилэтиленов. Эффективное перекрывание p-орбиталей двойной связи с орбиталями неподеленных электронных пар гетероатомов приводит к резкому понижению потенциалов ионизации молекул. Вследствие этого такие соединения называют «электронно богатыми» олефинами. Донирование электронной плотности на p*-МО понижает прочность двойной связи вплоть до способности соединения диссоциировать на два стабилизированных карбена. В последние годы вещества этого типа находят все более широкое применение в органическом синтезе, а также в создании органических проводников, сверхпроводников и материалов с необычными магнитными свойствами. Тетраминоэтилены как наиболее яркие представители «электронно богатых» олефинов интенсивно изучаются экспериментальными методами [2–4].

Первый представитель этого класса соединений был получен Пруеттом с сотр. (1950) прямым взаимодействием хлортрифторэтилена с диметиламином [5]:



Два более общих метода синтеза, разработанных в 60-х годах [6–7], позволили получить значительное число ациклических, моно- и полициклических тетраминоэтиленов, в том числе оптически активных, исходя из производных ортомуравьиного эфира [8–10]. Возможности синтеза расширяет предложенный недавно новый метод, основанный на восстановлении амидинов щавелевой кислоты металлическим литием [11]:



Таким образом, к настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных сведений по синтезу и свойствам тетраминоэтиленов. Вместе с тем не было проведено достаточно подробных теоретических исследований этих соединений. В этом сообщении мы приводим результаты изучения тетраминоэтилена как родоначальника этого класса соединений, экспериментально не полученного, в рамках неэмпирических методов Хартри–Фока и теории функционала плотности (ТФП).

Методика расчета

В качестве расчетных методов использовались ТФП, реализованный в программе TAINA, написанной Дмитрием Лайковым [12], и метод Хартри–Фока с использованием программы GAMESS [13]. Расчеты методом ТФП были выполнены с использованием функционалов плотности BLYP [14, 15] и PBE [16]. Были использованы трехэкспонентный расширенный базис гауссова типа и разложение электронной плотности во вспомогательном базисе для более быстрого вычисления необходимых интегралов. Орбитальные базисы имеют следующие образцы сжатия: {311/1} для H, {611111/411/11} для C и N. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые

наборы функций гауссова типа размера (5s1p) для H, (10s3p3d1f) для C и N. Неэмпирические расчеты изомеров протонированного тетрааминоэтилена **3** и **4**, а также локализацию переходного состояния прототропного сдвига в катионе **3** проводили с использованием метода ОХФ/6-31G** с вычислением энергии электронной корреляции МП2 для оптимизированной структуры. Применение расширенного базиса с поляризационными функциями продиктовано необходимостью более точного описания атома водорода в переходном состоянии 1,3-сдвига. В остальных случаях использовали оптимизацию полностью в рамках МП2/6-31G*. Как правило, длины связей, вычисленные с использованием неэмпирических методов, закономерно оказывались несколько короче полученных с использованием ТФП, а относительные энергии – несколько выше. Геометрические параметры, полученные разными методами, значительно различались только в случае переходного состояния, так как нахождение седловой точки на поверхности потенциальной энергии более чувствительно к методу.

Во всех расчетах оптимизацию геометрии проводили без ограничения по симметрии. Тип найденных стационарных точек подтверждался расчетом матрицы вторых производных энергии. Во всех случаях вводились поправки на энергию нулевых колебаний. Величины, приведенные в квадратных скобках, относятся к ТФП/BLYP, в фигурных – к ТФП/PBE, без скобок – к расчетам методами Хартри–Фока. Использовали анализ заселенности по Малликену.

Результаты и их обсуждение

Склонность большинства простейших енаминов с группами NR₂ и NHR к изомеризации в более устойчивые имины за счет 1,3-миграции атома водорода хорошо

известна. Положение равновесия между таутомерными енамино- и иминоформами сильно зависит от природы других заместителей при двойной C=C-связи. В частности, введение s-акцепторных групп повышает устойчивость енаминоформы. Диаминмалононитрил, диаминфумаронитрил, а также 1,2-ди(диметиамино)-1,2-ди(метиламино)этилен существуют в енаминоформах [11]. По данным расчетов, глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии системы C₂(NH₂)₄ соответствует струк-

Таблица 1

Основные геометрические параметры структур 1 и 2
(межъядерные расстояния даны в Å; углы – в градусах)

	Геометрический параметр	<i>Ab initio</i>	ТФП/BLYP	ТФП/PBE
1	C(1)–C(2)	1,531	1,557	1,546
	C(2)–N(1)	1,470	1,473	1,462
	C(2)–N(2)	1,457	1,492	1,480
	C(2)–H(1)	1,096	1,099	1,102
	C(1)–N(3)	1,379	1,386	1,378
	C(1)–N(4)	1,287	1,287	1,285
	N(4)–H(2)	1,024	1,026	1,024
	C(1)–N(4)–H(2)	107,87	109,39	108,30
	H(1)–C(2)–C(1)	107,59	107,30	106,86
2	N(3)–C(1)–C(2)–N(2)	43,49	41,17	40,56
	C(1)–C(2)	1,355	1,363	1,363
	C(1)–N(1)	1,437	1,449	1,439
	C(1)–N(2)	1,437	1,449	1,439
	C(2)–N(3)	1,400	1,409	1,401
	C(2)–N(4)	1,400	1,409	1,401
N(1)–C(1)–C(2)–N(3)	6,73	6,17	6,21	

Таблица 2

Основные геометрические параметры структур 3 и 4
(межъядерные расстояния даны в Å; углы – в градусах)

	Геометрический параметр	<i>ab initio</i>	ТФП/BLYP	ТФП/PBE
3	C(1)–C(2)	1,537	1,544	1,556
	C(1)–N(3)	1,302	1,318	1,322
	C(1)–N(4)	1,302	1,318	1,322
	C(2)–N(1)	1,438	1,485	1,468
	C(2)–N(2)	1,438	1,485	1,468
	C(2)–H(1)	1,086	1,103	1,100
	H(1)–C(2)–C(1)	103,18	103,55	103,78
4	C(1)–C(2)	1,399	1,367	1,363
	C(1)–N(3)	1,416	1,440	1,433
	C(1)–N(4)	1,350	1,370	1,363
	C(2)–N(1)	1,383	1,388	1,385
	C(2)–N(2)	1,488	1,534	1,510
	N(2)–H(1)	1,015	1,049	1,055
	N(3)–H(1)	2,110	1,970	1,913

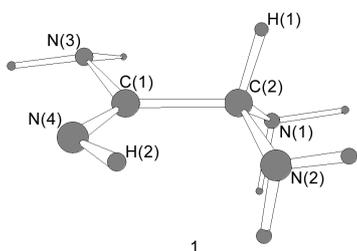


Рис. 1. Структура таутомерной формы тетрааминоэтилена 2,2-диаминоацетамина (H₂N)₂C=C(NH)NH₂

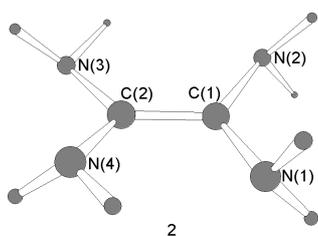


Рис. 2. Структура тетрааминоэтилена (H₂N)₂C=C(NH)₂

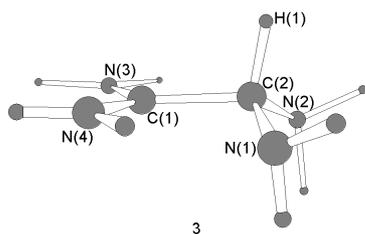


Рис. 3. Структура протонированного по атому углерода тетрааминоэтилена $(H_2N)_2C=CH(NH_2)_2^+$

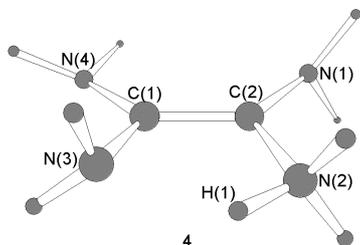


Рис. 4. Структура протонированного по атому азота тетрааминоэтилена $(H_2N)_2C=C(NH_2)NH_3^+$

тура 2,2-диаминоацетамида **1** (рис. 1), в которой межъядерное расстояние C(1)–C(2) немного больше длины обычной двойной связи (по данным анализа заселенности, порядок составляет 0,88 [0,94] {0,94}). Атом углерода C(2) имеет типичную тетраэдрическую конфигурацию, а связи C–N отчетливо различаются по длине и близки к статистическим средним значениям для амидной (C–N), амидиновой (C=N) и простой (C–N) связей. Результаты расчета геометрических параметров **1** с помощью различных методов представлены в табл. 1. Следует отметить хорошее совпадение результатов, полученных с помощью методов *ab initio* и ТФП.

Тетрааминоэтилену **2** (рис. 2) соответствует минимум ППЭ, лежащий на 10,8 ккал/моль⁻¹ [6,8 ккал/моль⁻¹] {5,6 ккал/моль⁻¹} выше, чем минимум **1**. Геометрические параметры этого изомера приведены в табл. 2. Симметрия молекулы соответствует группе C₂ с проходящей через связь C–C осью симметрии. Связь C(1)–C(2) по длине близка к обычной двойной C–C связи, а связи C–N даже несколько длиннее обычных простых связей C(sp²)–N (хотя анализ заселенности указывает на несколько ослабленную связь C(1)–C(2) порядка 1,61 [1,68] {1,66}). Все атомы азота имеют несколько уплощенную пирамидальную конфигурацию. Взаимная ориентация фрагментов NH₂ у двойной связи соответствует максимальному удалению друг от друга неподеленных пар атомов азота. Неподеленные электронные пары при N(3) и N(4) находятся вне плоскости, в которой лежат атомы N(3), N(4) и C(2), поэтому появляется некоторое сопряжение с p-связью C(1)–C(2), что несколько уменьшает длины связей C(2)–N(3) и C(2)–N(4). По всей видимости, на поверхности потенциальной энергии тетрааминоэтилена существуют и другие локальные минимумы, лежащие выше, чем соот-

ветствующий структуре **2**, и отвечающие другим конформерам, возникающим за счет вращения по связи C–N. Такое положение имеет место, например, для полиалкок-сизетиленов [16].

Потенциалы ионизации **2** составляют [ПИ₁ 5,68 эВ] и [ПИ₂ 10,6 эВ], что близко к значению потенциала ионизации для металлического стронция и хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой высокой восстановительной активностью производных тетра-аминоэтилена (например, *тетракис*-(диметиламино)этилена [(H₃C)₂N]₄C₂) и высокой устойчивостью соответствующих дикатионов. Например, при бромировании упомянутого ((H₃C)₂N)₄C₂ образуется растворимая в воде устойчивая соль [(H₃C)₂N]₄C₂²⁺·2Br⁻ [17, 18]. Энергия, необходимая для расщепления **2** на два диаминокарбена (в синглетном состоянии), по данным расчета, составляет 63 ккал/моль [44 ккал/моль] {53,8 ккал/моль⁻¹}, что значительно ниже энергии распада этилена с разрывом C=C-связи (по экспериментальным данным, эта величина составляет 143 ккал/моль⁻¹). Экспериментально получены разнообразные, не склонные к димеризации замещенные диаминокарбены в синглетном основном состоянии [20, 21], которые с формальной точки зрения являются продуктами диссоциации соответствующих производных тетрааминоэтилена по связи C=C.

В качестве модельной реакции с электрофильными агентами мы исследовали протонирование **2** в условиях газофазной реакции. Принципиально возможны два направления атаки – по одному из атомов азота и по атому углерода. Более глубокий минимум соответствует структуре C-протонированного тетрааминоэтилена **3** (рис. 3). Изомерный катион **4** (рис. 4) с локализацией протона на одном из атомов азота лежит по энергии на 32 ккал/моль⁻¹ [23 ккал/моль⁻¹] {22,5 ккал/моль⁻¹} выше. Геометрические параметры **3** и **4** представлены в табл. 2. Обращает на себя внимание в структуре **3** строение фрагмента C(1)(NH₂)₂. Обе NH₂ группы в этом узле имеют плоскую геометрию и все четыре атома водорода лежат в одной плоскости с атомами C(1), N(3), N(4), что обеспечивает максимальную делокализацию положительного заряда. В пользу этого также говорят и данные анализа заселенности.

Таблица 3

Основные геометрические параметры структуры 5 (межъядерные расстояния даны в Å; углы – в градусах)

	Геометрический параметр	<i>ab initio</i>	ТФП/BLYP	ТФП/PBE
5	C(1)–H(1)	1,370	1,460	1,402
	C(2)–H(1)	1,370	1,460	1,402
	C(1)–C(2)	1,415	1,461	1,449
	C(1)–N(3)	1,369	1,373	1,359
	C(2)–N(1)	1,369	1,373	1,359
	C(1)–N(4)	1,367	1,399	1,384
	C(2)–N(2)	1,367	1,399	1,384
	N(1)–C(2)–C(1)–N(4)	1,90	12,56	3,51

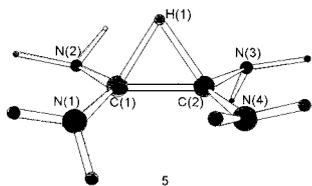


Рис. 5. Структура переходного состояния прототропного сдвига протонированного тетрааминоэтилена

Угол Н(1)–С(2)–С(1) существенно меньше тетраэдрического, что объясняется гиперконъюгацией Н(1)–С(2)-связи с катионным центром. Для структуры **4** конформационная картина С–N связей также характеризуется максимальным удалением неподеленных электронных пар атомов азота. Интересна некоторая неравноценность Н(1) относительно остальных атомов водорода, что выражается в увеличении длины связи N(2)–Н(1) относительно остальных N–Н-связей.

Важно также отметить, что протонирование этилена по данным *ab initio* расчетов с использованием расширенных базисов в газовой фазе приводит к катиону с симметричным мостиковым расположением атома водорода, т.е. к неклассическому карбокатиону [22]. По данным расчетов, в рамках МП2/6-31G* такой катион имеет расстояния С–С и С–Н (с мостиковым атомом водорода) 1,382 и 1,305 Å соответственно. Методы ТФП дают аналогичные результаты. В случае протонированного **2** мостиковая структура **5** соответствует переходному состоянию для 1,2-миграции протона и лежит на 48,5 ккал/моль⁻¹ [40 ккал/моль⁻¹] {37,5 ккал/моль⁻¹} выше минимума **3**. Характерная особенность структуры **5** – аномально большое расстояние С(1)–Н–С(2). Такая структура имеет симметрию С₂. Как видно, метод ТФП/РВЕ находится в лучшем согласии с неэмпирическими расчетами, чем

ТФП/ВLYP. Расчеты гессиана для этого переходного состояния говорят о наличии соответствующей 1,2-прототропному сдвигу атома водорода колебательной моды с мнимой частотой 1247i см⁻¹ [1059i см⁻¹] {1031i см⁻¹}.

Геометрические параметры этой стационарной точки приведены в табл. 3. Хотя расчеты ВLYP и дают переходное состояние с относительно сильно скрученной связью С(1)–С(2), структуры, полученные всеми тремя методами, дают одну и ту же картину конформации аминогрупп в **5** (рис. 5). В сочетании с высоким активационным барьером это позволяет предполагать, что в конденсированной фазе перенос протона по маршруту С(1)←С(2) будет осуществляться как межмолекулярный процесс. Такую подавляющую устойчивость классического катиона **3** по сравнению с неклассической структурой можно объяснить делокализацией положительного заряда на атомах азота N(3) и N(4).

Полученные нами результаты теоретических расчетов модельного простейшего тетрааминоэтилена в целом хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований соединений этого ряда. Экспериментально электрофильная атака и 1,2-прототропный сдвиг в таких системах еще крайне мало изучены из-за высокой реакционной способности тетрааминоэтиленов, но полученные теоретические данные могут быть крайне полезными. Относительно небольшая разность энергий таутомерных форм **1** и **2** открывает принципиальную возможность изолировать енаминовый изомер **2**. Сравнение результатов, полученных расчетами методами Хартри–Фока и ТФП, подтверждает высокую эффективность ТФП для расчета строения и свойств молекул, поскольку этот метод дает возможность получать результаты, близкие к результатам неэмпирических расчетов с учетом корреляции, но с меньшими затратами машинного времени.

Авторы выражают благодарность Д. Н. Лайкову за предоставление программы и полезные советы, а также В. И. Пупышеву за конструктивную критику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Язев О.В. Тез. VI Международной конференции аспирантов и студентов по фундаментальным наукам «Ломоносов-99» в секции органической химии.
2. Wiberg N. // *Angew. Chem.* 1968. **80**. P. 809.
3. Hoffmann R.W. // *Angew. Chem.* 1968. **80**. P. 823.
4. Lappert M.F. // *J. Organomet. Chem.* 1988. **358**. P. 185.
5. Pruett R.L., Barr J.T., K.E. Rapp, C. T. Baher, J. D. Gibson, R. H. Lafferty // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. **72**. P. 3646.
6. Wanzlick H.-W., Esser F., Kleiner H.-J. // *Chem. Ber.* 1963. **96**. P. 1208.
7. Wanzlick H.-W., Kleiner H.-J. // *Angew. Chem.* 1961. **73**. P. 493.
8. Wenzel M., Lindauer D., Beckert R., Boese R., Anders E. // *Chem. Ber.* 1996. **129**. P. 39-44.
9. Hitchark R.B., Lappert M.F., Tereras P., Wainwright K.P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. P. 1180.
10. Coleman W., Hitchark R.B., Lappert M.F., Maskell R.K., Mueller J.C. // *J. Organomet. Chem.* 1985. **296**. P. 173.
11. Wenzel M., Beckert R., Guenter W., Goerls H. // *Eur. J. Org. Chem.* 1998. P. 183.
12. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. **281**. P. 151.
13. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S. // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. P. 1347.
14. Becke D. // *Phys. Rev.* 1988. **A 38**. P. 3098.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev.* 1988. **B 37**. P. 375.
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. **77**. P. 38.
17. Leibold C., Oberhammer H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. **122**. P. 4852.
18. Wiberg V.N., Bulchler J.W. // *Z. Naturforsch.* 1964. **19b**. P. 5.
19. Wiberg V.N., Bulchler J.W. // *Z. Naturforsch.* 1964. **19b**. P. 9.
20. Arduengo A.J., Bock H., Chen H., Denk M., Dixon D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. **116**. P. 6641.
21. Arduengo A.J., Rasika Dias H.V., Dixon D.A., Harlow R.L., Klooster W.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. **116**. P. 6812.
22. Ruscic B., Berkovitz J., Curtiss L.A., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1989. **91**. P. 1114.