

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАТИОНОВ ИММОНИЯ

Д. А. БОЧВАР, Е. Г. ГАЛЬПЕРН, Н. П. ГАМБАРЯН, А. А. ПОГРЕБНЯК,
 Л. В. РЫБИН и М. И. РЫБИНСКАЯ

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

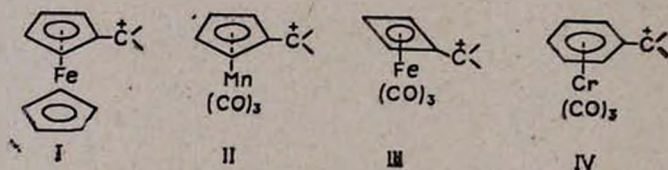
Поступило 25 III 1981

Методами РМХ и ППДП/2 рассчитан ряд катионов иммония. В результате в резонансном описании электронного строения катионов иммония установлен, вопреки бытующим среди химиков представлениям, заметный вклад карбениевой структуры, в методе РМХ превышающий, а в методе ППДП/2 примерно равный вкладу иммониевой структуры.

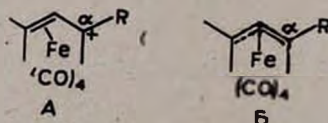
Табл. 1, библи. ссылок 7.

Интерес к электронному строению катионов иммония возник у нас в связи с проблемой стабилизации карбкатионного центра, расположенного в α -положении к π -комплексно связанному металлоорганическому фрагменту.

Известно, что для катионов I—IV вклад структур

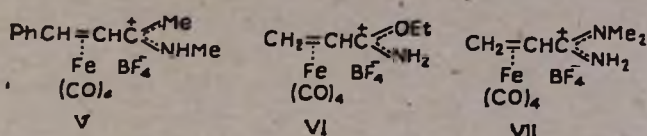


с непосредственным взаимодействием карбкатионного центра и атома металла нельзя считать решающим [1]. Напротив, для олефиновых систем в случае комплексов карбониллов железа были зафиксированы только катионы с аллильной структурой типа Б и не были известны соединения типа А [2, 3]



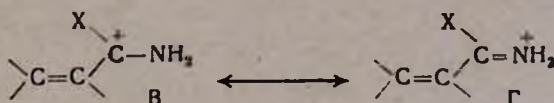
т. е. из мыслимых олефиновой (А) и аллильной (Б) структур, отличающихся отсутствием и наличием валентного взаимодействия Fe-C, реализовалась структура с непосредственным взаимодействием карбкатионного центра и атома металла.

Предположив, что стабилизация положительного заряда на α -углеродном атоме позволит выйти к олефиновым комплексам, некоторые из нас синтезировали железотетракарбонильные комплексы карбениевых ионов с таким мощным электронодонорным заместителем как аминно-группа [4]. Оказалось, что комплексы V—VII

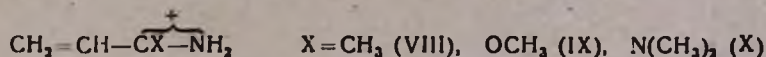


действительно, являются олефиновыми.

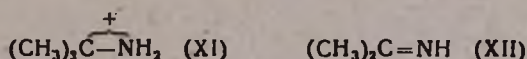
Однако при этом возникает сомнение в правомерности описания лигандов в этих комплексах как стабилизированных ионов карбеня, а не как катионов иммония, при описании электронного строения которых химико-органики отдают предпочтение структуре Г, а не В.



Чтобы установить относительные вклады карбениевой (В) и иммниевой (Г) структур в зависимости от различных факторов, мы рассчитали катионы VIII—X



моделирующие π -лиганд в комплексах V—VII, а также иммоний-катион ацетона (XI) и имия ацетона (XII).



Расчеты произведены методами РМХ с параметрами [5, 6] и ППДП/2 с параметрами [7] для двух конформаций катионов: с аминногруппой NH_2 , перпендикулярной плоскости сопряжения Г(2) и лежащей в этой плоскости (1). Во втором случае расчет проводился для двух значений длины связи $\text{C}-\text{N}$: ординарной ($l_{\text{C}-\text{N}} = 1,512 \text{ \AA}$) и двойной ($l_{\text{C}-\text{N}} = 1,287 \text{ \AA}$). Результаты расчета приведены в таблице.

Из таблицы видно, что полный заряд на атоме углерода иммниевой группировки определяется электроотрицательностью связанных с ним атомов, т. е. в основном σ -скелетом молекулы. Он положителен и растет с увеличением электроотрицательности заместителя $\text{CH}_3 < < \text{N}(\text{CH}_3)_2 < \text{OCH}_3$. π -Составляющая заряда атома углерода, напротив, определяется π -донорной способностью связанной с ним группировки и нейтрализуется сильнее с ростом этой способности $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < < \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Эти результаты не зависят ни от метода расчета, ни от конформации молекулы, ни от принятой для иммниевой группировки длины связи $\text{C}-\text{N}$.

Конфор- мация	Соедине- ние	l_{C-N} Å	PMX			
			$\sigma + \pi$		π	
			q_N	q_C	q_N	q_C
1	VIII	1,512	-0,711	0,853	0,205	0,550
		1,320				
		1,287	-0,520	0,779	0,360	0,477
	IX	1,512	-0,711	1,207	0,214	0,500
		1,287	-0,540	1,153	0,331	0,441
	X	1,512	-0,741	0,986	0,178	0,434
		1,287	-0,748	0,963	0,328	0,407
	XI	1,512	-0,695	0,948	0,205	0,623
		1,287	-0,503	0,844	0,353	0,520
	XII	1,287	-1,219	0,865	-0,647	0,520
2	VIII	1,512	-0,858	0,955	-0,238	0,648
	IX	1,512	-0,824	1,290	-0,236	0,588
	X	1,512	-0,343	1,040	-0,240	0,489
	XI	1,512	-0,862	1,077	-0,236	0,747

Таблица

$\varepsilon, \text{эВ}$	ППДП/2				
	$\sigma + \pi$		π		$\varepsilon, \text{а. е.}$
	q_N	q_C	q_N	q_C	
—480,325	—0,185	0,343	0,275	0,497	—45,678
	—0,111	0,310	0,438	0,399	—45,750
—480,277	—0,095	0,302	0,466	0,382	—45,746
—599,457	—0,202	0,417	0,261	0,483	—64,021
—599,637	—0,123	0,384	0,449	0,379	—64,092
—691,619	—0,212	0,349	0,207	0,391	—66,773
—691,615	—0,135	0,343	0,395	0,337	—66,832
—415,328	—0,179	0,358	0,289	0,523	—38,717
—415,321	—0,089	0,312	0,475	0,394	—38,787
—409,790	—0,212	0,152	—0,147	0,105	—38,245
—479,894	—0,298	0,395	—0,066	0,618	—45,637
—599,263	—0,301	0,464	—0,072	0,581	—63,986
—691,359	—0,289	0,360	—0,064	0,417	—66,745
—414,821	—0,296	0,420	—0,071	0,665	—38,672

Влияние заместителя X на заряд атома азота иммониевой группировки гораздо сложнее. Ввиду большей электроотрицательности азота по сравнению с углеродом и водородом полный заряд на нем отрицателен. Положительный π -электронный заряд атома азота, связанный с подачей неподеленной пары азота на карбениевый центр, тоже уменьшается с ростом π -донорной способности заместителя X, но этот эффект выражен не так четко, как для карбениевого атома углерода.

Об относительной величине вкладов карбениевой и иммониевой структур можно судить по π -составляющим заряда атомов азота и углерода. В расчете методом РМХ положительный π -электронный заряд атома углерода значительно превышает заряд атома азота. Этот результат не зависит ни от природы заместителя X, ни от принятой для иммониевой группировки длины связи C—N, хотя при переходе к длине связи, соответствующей иммониевой структуре, заряд на углероде уменьшается, а на азоте растет. Т. е. результаты РМХ расчета говорят о том, что карбениевая структура превалирует над иммониевой даже в том случае, когда геометрические параметры навязывают катиону именно иммониевую электронную структуру.

Результаты расчета методом ППДП/2 не так однозначны, они зависят от выбора геометрических параметров: карбениевая структура превалирует над иммониевой, когда для расчета принимается длина связи, соответствующая одинарной связи C—N; если же принять длину, соответствующую двойной связи C=N, то превалирующей структурой оказывается иммониевая. Мы провели варьирование длины связи C—N в катионе VIII. Но и при длине связи, соответствующей минимальной энергии ($I_{C-N} = 1,32 \text{ \AA}$), положительный π -электронный заряд на атоме азота несколько превышает заряд на атоме углерода.

Сравнивая распределение зарядов в иммониевых катионах метилвинилкетона (VIII) и ацетона (XI), мы пришли к выводу, что ненасыщенный винильный радикал заметно гасит заряд на соседнем атоме углерода, в то же время мало сказываясь на заряде удаленного от него атома азота, так что в случае насыщенных кетонов положительный заряд на карбениевом атоме углерода еще больше, чем в случае ненасыщенных кетонов.

Таким образом, в резонансном описании электронного строения катионов иммония установлен, вопреки широко принятым представлениям, заметный вклад карбениевой структуры, в методе РМХ превышающий, а в методе ППДП/2 примерно равный вкладу иммониевой структуры.

ԻՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ

Դ. Ա. ԲՈՅՎԱՐ, Ե. Գ. ԳԱԼՊԵՐՆ, Ն. Պ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՊՈՂԵԲԵՆՅԱՆ,
Լ. Վ. ՌԻՐԻՆ և Մ. Ի. ՌԻՐԻՆՍԿԱՅԱ

ԻՄԽ և ՊՊԴՊ/2 եղանակներով հաշվված են մի շարք իմոնիումային և կատիոններ: Արդյունքում, հակառակ քիմիկոսների շրջանում եղած պատկե-

րացումների, իմոնիումային կատիոնների էլեկտրոնային կառուցվածքի ուղղնանսային նկարագրում հաստատված է կարբենիումային կառուցվածքի նկատելի ներդրում, որը ՌՄՆ եղանակով գերազանցում, իսկ ՊՊԴՊ/2 եղանակով համարյա հավասար է իմոնիումային կառուցվածքի ներդրման:

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF IMONIUM CATIONS

D. A. BOCHVAR, E. G. GALPERN, N. P. GAMBARIAN, A. A. POGREBNIYAK,
L. V. RIBIN and M. I. RIBINSKAYA.

Some Imonium cations have been calculated by the RMK and PPDP/2 methods. Contrary to conceptions among chemists it has been shown that imonium cations to an appreciable degree reveal a carbocationic structure which prevails the Imonium structure by the RMK method and is equal to it by the PPDP/2 method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Haynes, R. Pettit, Carbonium Ions, v. 5, I. A. Olah, P. R. Schleyer, Ed. New York, 1975.
2. M. Brookhart, T. H. Whitesides, J. M. Grochett, Inorg. Chem., 15, 1550 (1976).
3. D. H. Gibson, Tek-Sing Ong, J. Organometal. Chem., 155, 221 (1978).
4. М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, А. А. Погребняк, Н. А. Штельцер, Координац. химия, 6, 1475 (1980).
5. E. Clementi, D. L. Raimonchi, J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963).
6. Sigma molecular-orbital theory, ed. by O. Sinanoglu, K. B. Wiberg, New Naven—London, Gale University Press, 1970, p. 256.
7. J. A. Pole, D. L. Beveridge, Approximate molecular orbital theory, N. Y. Mc Graw-Hill, 1970.