

УДК 547-304.2+544.122.2+544.18

*Н.В. Куцик-Савченко, О.С. Лебедь, А.В. Присяник*

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У ИМИННОГО АТОМА УГЛЕРОДА НА БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ АТОМА АЗОТА В HN-ИМИНАХ

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

Методом DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)) рассчитаны электронные и энергетические параметры иминов  $R_2C=NH$  ( $R=H, Me, H_2N, HO, F, H_3Si, H_2P, HS, Cl$ ), исследованы факторы, влияющие на барьеры инверсии ( $\Delta E_i^\ddagger$ ). Установлено, что величины  $\Delta E_i^\ddagger$  иминов, содержащих у иминного атома C элементы 2-го или 3-го периода, снижаются при движении по периоду слева направо (с ростом электроотрицательности C-заместителя и увеличением положительного заряда на атоме C) и практически неизменны при движении вниз по группе. Основное влияние на величины  $\Delta E_i^\ddagger$  оказывают двух- и четырехэлектронные взаимодействия НЭП атома N с молекулярными орбиталями связей заместителей у иминного атома C, подчиненное – взаимодействия между молекулярными орбиталями связей заместителей у иминогруппы. Суммарное влияние внутримолекулярных взаимодействий способствует постепенному снижению барьеров инверсии при движении по периоду слева направо и по группе сверху вниз (за исключением пары C–Si). Приведенные закономерности подтверждены наблюдающимися корреляциями между значениями  $\Delta E_i^\ddagger$  и заселенностями НЭП, зарядами на иминном атоме C,  $\sigma_i^-$ ,  $\chi$ -константами C-заместителей, энергиями рассмотренных взаимодействий.

**Ключевые слова:** барьер инверсии; имины; внутримолекулярные взаимодействия; электроотрицательность; теория функционала плотности.

### *Введение*

Вырожденная *цис-транс*-изомеризация (топомеризация) иминов может осуществляться тремя путями – инверсии атома N, вращения вокруг связи C=N и по промежуточному механизму, включающему инверсионную и вращательную составляющую [1]. Расчетные значения барьеров инверсии для HN-иминов формальде-

гида и ацетона ( $\Delta E_i^\ddagger$  106–140 кДж/моль) значительно ниже барьеров вращения ( $\Delta E_r^\ddagger$  188–256 кДж/моль) [2–5]. Экспериментальные данные по термической изомеризации N-алкилиминов гексафторацетона [6], тетраметилмочевины [7], мезоксалевого эфира [8] и ароматических кетонов [9] также согласуются с инверсионным механизмом.

Величина барьера инверсии в иминах зависит от природы заместителей у иминогруппы. Подробно изучено влияние N-заместителей — установлены основные закономерности влияния на барьеры инверсии [1], найдены корреляционные зависимости констант скорости инверсии от  $\sigma$ -констант заместителей [10]. В то же время влияние C-заместителей практически не исследовано. Показано, что логарифмы констант экспериментальных скоростей инверсии N-арилиминов коррелируют со значениями  $\sigma_n^+$ -констант заместителей у иминного атома C ( $\text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ ,  $\text{MeO}_2\text{C}$ ,  $\text{MeCO}$ ,  $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) [11]; для N-арилсульфенилиминов, обладающих одинаковыми N-заместителями, наблюдается корреляция со значениями  $\sigma_i^-$  и  $\sigma^*$ -констант C-заместителей ( $\text{F}_3\text{C}$ ,  $\text{ClCH}_2$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{EtO}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{S}$ ,  $i\text{-Pr}$ ) [12].

Уменьшение барьеров инверсии N-сульфенилиминов с повышением  $\sigma$ -электроноакцепторности C-заместителей (при замене  $\text{CH}_3$ - на  $\text{CF}_3$ -группу) *a priori* объяснено снижением энергии переходного состояния (ПС) из-за увеличения энергии двухэлектронного взаимодействия неподеленной электронной пары (НЭП) атома N ( $n\text{N}$ ) с разрыхляющими орбиталями связей  $\text{C}-\text{CX}_3$  ( $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{CX}_3}^*$ ) и уменьшения энергии альтернативного четырехэлектронного взаимодействия  $n\text{N} \leftrightarrow \sigma_{\text{C}-\text{CX}_3}$ . Понижение энергии основного состояния (ОС) в результате этих взаимодействий предполагалось значительно меньшим вследствие  $sp^2$ -гибридизации НЭП атома N [13]. Отмечалось, что увеличение электроноакцепторных свойств заместителей у иминного атома C должно приводить к уменьшению барьера инверсии атома N не только вследствие стабилизации ПС, но и в результате уменьшения разности энергий между НЭП атома N в ПС и ОС [11].

Данные квантово-химических расчетов процесса инверсии ряда C-монозамещенных NN-формальдиминов показали, что увеличение электроотрицательности C-заместителя приводит к понижению барьеров инверсии вследствие дополнительной стабилизации НЭП в ПС из-за увеличения энергий ее взаимодействий с разрыхляющими орбиталями связей C-X. Обнаружена хорошая корреляция значений  $\Delta E_i^\ddagger$  с энергиями взаимодействий  $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{X}}^*$  в ПС и электроотрицательностью ( $\chi$ ) C-заместителей [5]. Однако влияние C-заместителей на барьеры инверсии атома N не может ограничиваться лишь взаимодействием  $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{X}}^*$  в ПС. В первом приближении значения  $\Delta E_i^\ddagger$  определяются разностью энергий НЭП в ПС и ОС [13], отражающей суммарное влияние всех взаимодействий НЭП атома N с разрыхляющими и связывающими орбиталями. Следует отметить, что

расчетные значения барьеров инверсии NN-формальдиминов, в отличие от экспериментальных данных для N-арил- и N-арилсульфенилиминов, не коррелируют с  $\sigma$ -константами ( $\sigma_p$ ,  $\sigma_i$ ,  $\sigma_R$ ) C-заместителей.

Настоящая работа посвящена изучению квантово-химическими методами электронного строения иминов общей формулы  $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$  и факторов, влияющих на барьеры инверсии атома N.

#### Методика расчетов

Все расчеты проведены с использованием метода DFT (B3LYP) в базисном наборе атомных функций 6-31+G(d,p) [14] при помощи программного комплекса Firefly 7.1 [15]. Оптимизация геометрии проведена для всех систем. Принадлежность найденных точек минимумам и седловым точкам поверхностей потенциальных энергий подтверждена расчетами вторых производных по координатам. Полученные волновые функции проанализированы в рамках метода NBO с использованием программы NBO 5.G [16], внедренной в пакет Firefly 7.1. Схема NPA была использована для получения значений атомных заселенностей и зарядов.

#### Результаты и их обсуждение

С целью определения основных факторов, обуславливающих влияние C-заместителей на барьеры инверсии атома N, нами рассмотрены электронные и энергетические параметры основных и переходных состояний инверсии NN-иминов I–IX, в которых заместителями у иминного атома C являются атомы H и группы  $\text{XH}_n$  (X — элементы 2-го и 3-го периодов IV–VII групп периодической системы,  $n=0-3$ ).

Заместители у иминного атома C оказывают значительное влияние на барьеры инверсии атома N (табл. 1). При этом для иминов I–IX наблюдается корреляция значений  $\Delta E_i^\ddagger$  с заселенностью НЭП атома N ( $\text{N}^{\text{LP}}$ ) в ОС и ПС (табл. 2, ур. 1, 9), с  $\sigma_i^-$ -константами C-заместителей (ур. 2) и отсутствует с зарядами на атоме N ( $q^{\text{N}}$ ),  $p$ -характером НЭП ( $\%p$ ), энергиями НЭП ( $E(n\text{N})$ ) и разностью энергий НЭП в ПС и ОС ( $\Delta E(n\text{N})$ ). Аналогичные корреляции с зарядом на иминном атоме C ( $q^{\text{C}}$ ) и электроотрицательностью C-заместителей не наблюдаются ( $r = -0,49$  (ОС),  $-0,51$  (ПС) и  $-0,72$ , соответственно), но при графическом изображении прослеживаются отдельные зависимости для C-заместителей, содержащих элементы 2-го или 3-го периода (рис. 1, 2). Эти данные, с одной стороны, указывают на доминирующее влияние заселенности НЭП и заряда на атоме C и, соответственно, донорно-акцепторных взаимодействий с участием НЭП атома N и электроотрицательности C-заместителя на барьеры инверсии; с другой — на необходимость отдельного рассмотрения

иминов, содержащих С-заместители с элементами 2-го или 3-го периодов.

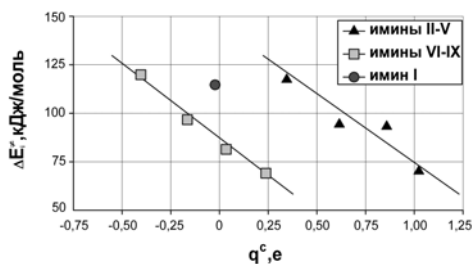


Рис. 1. Зависимости величин барьеров инверсии от положительного заряда на иминном атоме С в ПС

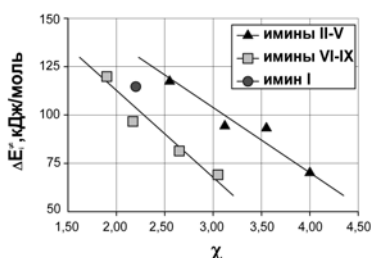


Рис. 2. Зависимости величин барьеров инверсии от электроотрицательности С-заместителей в ПС

В случае иминов II–V, содержащих у иминного атома С элементы 2-го периода, перемещение по периоду слева направо приводит к резкому – на 47,3 кДж/моль – снижению барьеров инверсии.

Величины  $\Delta E_i^\ddagger$  уменьшаются со снижением заселенности НЭП (табл. 2, ур. 3, 4), с уменьшением отрицательных (увеличением положительных) зарядов  $q^C$  (ур. 5, 6) и ростом электрооакцепторной способности С-заместителей (ур. 7, 8).

Для иминов VI–IX, содержащих у иминного атома С элементы 3-го периода, наблюдаются аналогичные зависимости – барьеры инверсии уменьшаются на 50 кДж/моль с увеличением электроотрицательности групп у иминного атома С; присутствует корреляция между значениями  $\Delta E_i^\ddagger$  и величинами  $N^{LP}$ , зарядов  $q^C$ ,  $\sigma_{I^-}$ ,  $\chi$ -констант С-заместителей (табл. 2, ур. 10–15).

Таким образом, изменение барьеров инверсии при переходе от элементов IV группы к элементам VII группы периодической системы, независимо от рассматриваемого периода, практически одинаково – несмотря на значительное отличие в электроотрицательности С-заместителей, большинство иминов, содержащих элементы одной группы, обладают близкими значениями барьеров инверсии ( $\Delta E_i^\ddagger$  для иминов II и VI, III и VII, V и IX не превышает 2,5 кДж/моль); при этом замена Me- на SiH<sub>3</sub>-группу и NH<sub>2</sub>- на PH<sub>2</sub>-группу приводит к повышению барьеров инверсии, тогда как замена HO-группы на HS-группу (имины IV и VIII) – к снижению значения  $\Delta E_i^\ddagger$  на 11,7 кДж/моль.

Таблица 1

Электронные и энергетические параметры иминов I–IX (R<sub>2</sub>C=NH)

R		$q^N, e$	$N^{LP}, e$	$q^C, e$	$\theta^a, ^\circ$	% p	E(nN), кДж/моль	$\Delta E(nN),$ кДж/моль	$\Delta E_i^{\ddagger 6},$ кДж/моль	$\chi$ [17]	$\sigma_i$ [18]	$\sigma_p$ [20]
H(I)	ОС	-0,641	1,951	-0,103	110,84	62,16	-1052,78	479,95	114,7	2,20	0,00 <sup>d</sup>	0,00
	ПС	-0,755	1,876	-0,023	179,99	100,00	-572,83					
Me(II)	ОС	-0,668	1,945	0,280	110,69	63,67	-988,55	462,82	117,4	2,55	-0,01	-0,17
	ПС	-0,789	1,881	0,345	179,99	99,99	-525,73					
H <sub>2</sub> N(III)	ОС	-0,802	1,922	0,576	111,70	62,45	-945,29	516,18	86,9	3,12	0,17	-0,66
	ПС <sup>b</sup>	-0,964	1,824	0,631	129,30	99,89	-429,11					
	ПС1 <sup>r</sup>	-0,896	1,834	0,615	179,99	99,98	-491,02	454,27	94,3			
HO(IV)	ОС	-0,815	1,904	0,838	111,42	62,48	-1009,24	467,26	92,9	3,55	0,24	-0,37
	ПС <sup>b</sup>	-0,877	1,788	0,865	152,61	99,67	-541,98					
	ПС1 <sup>r</sup>	-0,864	1,790	0,858	179,90	99,94	-553,35	455,89	93,2			
F(V)	ОС	-0,736	1,887	1,003	111,95	61,63	-1113,55	464,00	70,10	4,00	0,54	0,06
	ПС	-0,785	1,750	1,023	179,98	99,96	-649,55					
H <sub>3</sub> Si(VI)	ОС	-0,607	1,948	-0,525	112,11	63,28	-1065,90	449,59	119,9	1,90	0,01 <sup>d</sup>	0,10
	ПС	-0,741	1,869	-0,404	179,65	99,99	-616,31					
H <sub>2</sub> P(VII)	ОС	-0,661	1,920	-0,284	112,90	64,08	-1043,37	434,94	96,7	2,17	0,18	0,05
	ПС	-0,764	1,807	-0,165	179,99	99,99	-608,43					
HS(VIII)	ОС	-0,702	1,896	-0,064	113,30	63,80	-1047,18	432,97	81,4	2,65	0,27	0,15
	ПС	-0,762	1,745	0,034	179,48	99,98	-614,21					
Cl(IX)	ОС	-0,630	1,870	0,145	113,03	63,99	-1110,53	438,56	69,10	3,05	0,47	0,23
	ПС	-0,677	1,695	0,238	179,99	99,97	-671,97					

Примечание: <sup>a</sup> – валентный угол у атома N; <sup>6</sup> – разность полных энергий ПС и ОС; <sup>b</sup> – реальное ПС, тополимеризация по механизму инверсия-вращение; <sup>r</sup> – симулированное ПС, тополимеризация по инверсионному механизму; <sup>d</sup> – [19].

Таблица 2  
**Параметры зависимостей барьеров инверсии от заселенностей НЭП атома N, зарядов на атомах C и констант C-заместителей ( $\Delta E_i^* = aX + b$ )**

X	Уравнение, №	a	b	r	s
$N_{OC}^{LP}$	1	654,2	-1158,2	0,98	4,3
$\sigma_i^a$	2	-94,6	114,9	-0,97	4,5
Имины II-V					
$N_{OC}^{LP}$	3	746,2	-1334,8	0,96	5,4
$N_{PC}^{LP}$	4	326,8	-499,1	0,96	5,7
$q_{OC}^C$	5	-57,5	132,5	-0,94	6,5
$q_{PC}^C$	6	-61,7	137,6	-0,95	6,3
$\sigma_i$	7	-82,9	113,2	-0,98	3,5
$\chi$	8	-30,1	193,3	-0,96	5,1
$N_{OC}^{LP}$	9 <sup>a,b</sup>	280,6	-411,3	0,96	5,7
Имины VI-IX					
$N_{OC}^{LP}$	10	651,5	-1151,7	0,99	2,8
$N_{PC}^{LP}$	11	288,2	-420,9	0,99	2,4
$q_{OC}^C$	12	-75,5	78,0	-0,99	2,5
$q_{PC}^C$	13	-79,2	85,9	-0,99	2,4
$\sigma_i$	14	-111,7	117,7	-0,98	4,6
$\chi$	15	-41,7	193,5	-0,97	5,2

Примечание: <sup>a</sup> – имины I-IX; <sup>b</sup> –  $N^{LP}$  в ПС.

Как и следовало ожидать, заряд на иминном атоме C в ОС и ПС прямо зависит от электроотрицательности C-заместителя; при этом, также наблюдаются отдельные корреляции для элементов 2-го (ур. 16, 18) и 3-го периодов (ур. 17, 19).

- Ур. 16:  $q^C = 1,22\sigma_i + 0,42$  (r 0,95, s 0,10)  
 Ур. 17:  $q^C = 1,42\sigma_i - 0,40$  (r 0,99, s 0,04)  
 Ур. 18:  $q^C = 0,39\chi - 0,58$  (r 0,97, s 0,07)  
 Ур. 19:  $q^C = 0,67\chi - 1,79$  (r 0,96, s 0,08)

Энергия НЭП атома N в ОС и ПС не обнаруживает зависимости от  $\sigma_i^-$  и  $\sigma_R^-$ -констант, учитывающих, соответственно, индукционный эффект и эффект сопряжения C-заместителей, но коррелирует с  $\sigma_p^-$ -константой, являющейся их суммой (ур. 20, 21). Соответственно, энергия НЭП прямо зависит от общего электронного эффекта C-заместителей.

- Ур. 20:  $E(nN) = -166,1\sigma_p - 1053,1$  (r -0,87, s 27,0)  
 Ур. 21:  $E(nN) = -244,1\sigma_p - 597,7$  (r -0,94, s 24,9)

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии иминов I-IX рассмотрены взаимодействия НЭП и непосредственно связанных с атомом N локализованных молекулярных орбиталей (МО), ока-

зывающих основное влияние на энергетику процесса [21] – энергии двухэлектронных взаимодействий, стабилизирующих ОС и/или ПС (взяты со знаком «+») и четырехэлектронных взаимодействий, дестабилизирующих рассматриваемые состояния (взяты со знаком «-») (табл. 3, 4). Разница энергий для каждого из рассматриваемых взаимодействий в основном и переходном состояниях приведена в столбцах  $\Delta E^i$ , ее отрицательное значение указывает на стабилизацию ПС инверсии за счет данного взаимодействия, положительное – на его дестабилизацию.

Все анализируемые взаимодействия разбиты на 4 группы, составленные, как правило, на основе учета альтернативных взаимодействий МО одних и тех же связей. Суммарные энергии взаимодействий в каждой из групп приведены в строках  $\Sigma E^i$ ; положительные значения  $\Sigma E^i$  указывают на стабилизацию ОС (ПС) за счет данных взаимодействий, отрицательные – на их дестабилизацию. Суммарное влияние взаимодействий на изменение барьера инверсии конкретного имиона в каждой группе ( $\Delta \Sigma E^i$ ) получено по формуле  $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E_{OC}^i - \Sigma E_{PC}^i = \Delta \Sigma E^i$ ; положительные значения  $\Delta \Sigma E^i$  указывают на повышение барьера инверсии за счет рассматриваемых взаимодействий, отрицательные – на его снижение.

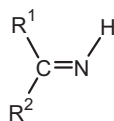
Предварительный анализ энергий двух- и четырехэлектронных взаимодействий связанных с атомом N показывает, что наибольшее влияние на барьеры инверсии должны оказывать взаимодействия НЭП атома N с МО связей C-R (гр. 1,  $\Delta \Sigma E^1$ ), умеренное – взаимодействия орбиталей связей N-N и C-R (гр. 2,  $\Delta \Sigma E^2$ ) и слабое – взаимодействия НЭП атома N с МО связей заместителей R (гр. 3,  $\Delta \Sigma E^3 = E(nN \rightarrow \sigma_{CHH}^*) + E(nN \leftarrow \sigma_{CHH})$ ), а также с основными орбиталями и орбиталями Ридберга (гр. 4,  $\Delta \Sigma E^4 = E(nN \rightarrow RY_{C(H)}^*) + E(nN \leftarrow CR_C)$ ). Вследствие небольших значений  $\Delta \Sigma E^{3,4}$  в дальнейшем мы не рассматриваем влияние соответствующих взаимодействий на барьеры инверсии.

Двух- и четырехэлектронные взаимодействия в группах 1, 2 в ОС региоселективны – энергия увеличивается при *транс*-расположении взаимодействующих орбиталей. При этом энергии двухэлектронных взаимодействий в гр. 1 ( $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ ) возрастают в ПС, способствуя понижению барьеров инверсии, тогда как в гр. 2 – в ОС, благоприятствуя их увеличению. Четырехэлектронные взаимодействия в гр. 1, наоборот, больше в ПС и приводят к повышению барьеров инверсии, а в гр. 2 – в ОС и способствуют их уменьшению.

Анализ значений  $\Delta \Sigma E^1$  показывает, что при движении по периоду слева направо барьеры инверсии должны снижаться ( $\Delta \Sigma E^1$  для иминов II-V уменьшается на 162,5 кДж/моль, для ими-

Таблица 3

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома N в иминах I-V



R <sub>2</sub> C=NH	H <sub>2</sub> C=NH(I)			Me <sub>2</sub> C=NH(II)			(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C=NH(III)			(HO) <sub>2</sub> C=NH(IV)			F <sub>2</sub> C=NH(V)		
Состояние	ОС	ПС	ΔE <sup>i</sup>	ОС	ПС	ΔE <sup>i</sup>	ОС	ПС1	ΔE <sup>i</sup>	ОС	ПС1	ΔE <sup>i</sup>	ОС	ПС	ΔE <sup>i</sup>
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль														
nN→σ* <sub>C-R1</sub>	45,2	82,4	-37,2	57,0	88,5	-31,5	75,4	111,9	-36,5	90,4	140,6	-50,2	107,3	184,7	-77,4
nN→σ* <sub>C-R2</sub>	11,3	82,4	-71,1	6,8	88,5	-81,7	10,6	111,9	-101,3	15,2	150,4	-135,2	18,5	184,8	-166,3
nN↔σ <sub>C-R1</sub>	-52,8	-73,3	20,5	-59,1	-67,8	8,7	-43,6	-52,9	9,3	-38,0	-45,8	7,8	-35,7	-36,2	0,5
nN↔σ <sub>C-R2</sub>	-11,2	-73,3	62,1	-7,7	-67,7	60,0	-6,0	-52,9	46,9	-3,6	-45,1	41,5	0,0	-36,2	36,2
ΣE <sup>1</sup>	-7,5	18,2	-25,7	-3,0	41,5	-44,5	36,4	118,0	-81,6	64,0	200,1	-136,1	90,1	297,1	-207,0
σ <sub>N-H</sub> →σ* <sub>C-R1</sub>	3,6	0,0	3,6	2,2	4,6	-2,4	2,4	5,9	-3,5	3,8	6,2	-2,4	6,1	6,6	-0,5
σ <sub>N-H</sub> →σ* <sub>C-R2</sub>	28,0	0,0	28,0	39,8	4,6	35,2	46,2	5,9	40,3	54,5	6,8	47,7	60,3	6,6	53,7
σ <sub>C-R1</sub> →σ* <sub>N-H</sub>	0,0	15,5	-15,5	0,0	14,1	-14,1	0,0	9,6	-9,6	0,0	7,1	-7,1	0,0	5,2	-5,2
σ <sub>C-R2</sub> →σ* <sub>N-H</sub>	20,4	15,5	4,9	16,0	14,1	1,9	11,6	9,6	2,0	10,3	7,0	3,3	9,6	5,2	4,4
σ <sub>N-H</sub> ↔σ <sub>C-R1</sub>	-22,6	-3,6	-19,0	-20,2	-8,1	-12,1	-10,7	-8,0	-2,7	-7,4	-6,7	-0,7	-5,7	-6,4	0,7
σ <sub>N-H</sub> ↔σ <sub>C-R2</sub>	-30,7	-3,6	-27,1	-35,1	-8,1	-27,0	-28,4	-8,0	-20,4	-25,3	-5,8	-19,5	-23,0	-6,4	-16,6
ΣE <sup>2</sup>	-1,3	23,8	-25,1	2,7	21,2	-18,5	21,1	15,0	6,1	35,9	14,6	21,3	47,3	10,8	36,5
ΣE <sup>3</sup>	0,0	0,0	0,0	-16,5	-22,1	5,6	-7,2	-24,3	17,1	-3,5	-13,1	9,6	0,0	0,0	0,0
ΣE <sup>4</sup>	13,8	15,7	-1,9	24,7	20,8	3,9	25,0	21,6	3,4	24,9	25,9	-1,0	25,0	24,8	0,2

Таблица 4

Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома N в иминах VI-IX

R <sub>2</sub> C=NH	(H <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C=NH(VI)			(H <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> C=NH(VII)			(HS) <sub>2</sub> C=NH(VIII)			Cl <sub>2</sub> C=NH(IX)		
Состояние	ОС	ПС	ΔE <sup>i</sup>	ОС	ПС	ΔE <sup>i</sup>	ОС	ПС	ΔE <sup>i</sup>	ОС	ПС	ΔE <sup>i</sup>
Взаимодействие	Энергия взаимодействия, кДж/моль											
nN→σ* <sub>C-R1</sub>	46,6	62,5	-15,9	63,9	98,9	-35,0	80,4	133,3	-52,9	100,9	188,5	-87,6
nN→σ* <sub>C-R2</sub>	0,0	60,8	-60,8	5,1	98,9	-93,8	9,0	147,0	-138,0	12,7	188,4	-175,7
nN↔σ <sub>C-R1</sub>	-61,5	-85,6	24,1	-61,6	-74,2	12,6	-60,8	-71,4	10,6	-54,8	-57,6	2,8
nN↔σ <sub>C-R2</sub>	-16,9	-84,1	67,2	-11,3	-74,2	62,9	-5,9	-63,5	57,6	-3,1	-57,6	54,5
ΣE <sup>1</sup>	-31,8	-46,4	14,6	-3,9	49,4	-53,3	22,7	145,4	-122,7	55,7	261,7	-206,0
σ <sub>N-H</sub> →σ* <sub>C-R1</sub>	0,0	4,9	-4,9	0,0	5,1	-5,1	0,0	5,6	-5,6	4,6	6,1	-1,5
σ <sub>N-H</sub> →σ* <sub>C-R2</sub>	28,8	5,1	23,7	34,7	5,1	29,6	43,8	6,0	37,8	52,8	6,1	46,7
σ <sub>C-R1</sub> →σ* <sub>N-H</sub>	0,0	19,1	-19,1	0,0	14,9	-14,9	0,0	11,6	-11,6	0,0	8,2	-8,2
σ <sub>C-R2</sub> →σ* <sub>N-H</sub>	26,2	20,0	6,2	23,6	14,9	8,7	19,0	10,8	8,2	17,5	8,2	9,3
σ <sub>N-H</sub> ↔σ <sub>C-R1</sub>	-26,5	-4,9	-21,6	-17,8	-7,6	-10,2	-13,5	-7,5	-6,0	-10,3	-8,9	-1,4
σ <sub>N-H</sub> ↔σ <sub>C-R2</sub>	-39,7	-5,7	-34,0	-41,6	-7,6	-34,0	-37,2	-7,2	-30,0	-36,8	-8,9	-27,9
ΣE <sup>2</sup>	-11,2	38,5	-49,7	-1,1	24,8	-25,9	12,1	19,3	-7,2	27,8	10,8	17,0
ΣE <sup>3</sup>	-2,2	5,7	-7,9	0,0	5,0	-5,0	2,1	-3,5	5,6	0,0	0,0	0,0
ΣE <sup>4</sup>	19,6	29,1	-9,5	19,6	23,2	-3,6	27,6	21,4	6,2	33,5	21,4	12,1

нов VI-IX – на 220,6 кДж/моль), тогда как при движении по группе сверху вниз – увеличиваться, постепенно уменьшаясь при переходе от элементов IV группы (ΔΣE<sup>Si</sup>-ΔΣE<sup>C</sup> 59,1 кДж/моль)

к элементам VII группы (ΔΣE<sup>Cl</sup>-ΔΣE<sup>F</sup> -1,0 кДж/моль). Изменение значений ΔΣE<sup>2</sup> обнаруживает противоположную картину – при движении по периоду барьеры инверсии долж-

ны возрастать, тогда как при движении по группе – уменьшаться. В силу больших абсолютных значений  $\Delta\Sigma E^1$  чем  $\Delta\Sigma E^2$ , суммарное влияние этих взаимодействий ( $\Delta\Sigma E^{1,2}$ ) должно приводить к плавному снижению барьеров инверсии, как при движении по периоду слева направо, так и при смещении по группе сверху вниз, за исключением пары C–Si.

Эти выводы подтверждаются наблюдающимися корреляциями (табл. 5). Барьеры инверсии удовлетворительно коррелируют с суммарным изменением энергий взаимодействий гр. 1 (ур. 22). Коэффициент корреляции повышается при включении взаимодействий гр. 2 (ур. 23) и последовательно уменьшается при учете значений  $\Delta\Sigma E^3$  (ур. 24) и  $\Delta\Sigma E^4$  (ур. 25). Подобные корреляции наблюдаются и при рассмотрении только энергий двухэлектронных взаимодействий гр. 1 (ур. 26, 27). В то же время, для четырехэлектронных взаимодействий гр. 1 наблюдается определенная симбатность ( $r$  0,76), которая ухудшается при включении гр. 2 ( $r$  0,71). Поскольку взаимодействия гр. 1 вносят основной вклад в общее изменение суммарной энергии взаимодействий, мы проанализировали влияние на барьеры инверсии сумм соответствующих двух- и четырехэлектронных взаимодействий в ОС и ПС (ур. 28, 29), а также влияние отдельно двух- (ур. 30 и 31) и четырехэлектронных взаимодействий в ОС и ПС. Во всех случаях лучшие коэффициенты корреляции наблюдаются в ПС, при этом для четырехэлектронных взаимодействий корреляция отсутствует ( $r$  0,60 и 0,70 в ОС и ПС, соответственно).

Таблица 5  
**Параметры зависимостей барьеров инверсии от энергий внутримолекулярных взаимодействий ( $\Delta E_i^* = aX + b$ ) в иминах I–IX**

Энергия, X	Уравнение, №	a	b	r	s
$\Sigma\Delta E^{1a}$	26	0,29	141,7	0,95	5,8
$\Sigma\Delta E^{1,2}$	23	0,34	129,9	0,96	5,7
$\Sigma\Delta E^{1-4}$	25	0,36	129,9	0,92	7,4
$\Sigma\Delta E^{1-3}$	24	0,34	128,3	0,93	6,9
$\Sigma\Delta E^1$	22	0,24	117,7	0,95	6,3
$\Sigma\Delta E^{1,26}$	27	0,37	143,8	0,96	5,6
$\Sigma E^1(ОС)$	28	-0,41	105,3	-0,84	10,5
$\Sigma E^1(ПС)$	29	-0,15	113,8	-0,93	7,4
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)(ОС)$	30	-0,66	150,2	-0,92	7,5
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)(ПС)$	31	-0,21	145,4	-0,95	5,8

Примечание: разность сумм двухэлектронных взаимодействий в ОС и ПС: <sup>a</sup> – для гр. 1, <sup>b</sup> – для гр. 1 и гр. 2.

В этой связи возникает вопрос о целесообразности учета влияния четырехэлектронных взаимодействий на барьеры инверсии атома N. Однако анализ взаимосвязи барьеров инверсии и энергий взаимодействий для гр. 1 по отдельности для C-заместителей, содержащих элементы 2-го или 3-го периода, показывает, что энергии двух- и четырехэлектронных взаимодействий, а также их суммы хорошо коррелируют с барьерами инверсии (табл. 6, ур. 32–43). Эти данные указывают на необходимость учета совместного влияния этих взаимодействий в ОС и ПС.

Таблица 6  
**Параметры зависимостей барьеров инверсии от энергий внутримолекулярных взаимодействий группы 1 ( $\Delta E_i^* = aX + b$ ) в иминах II–IX**

Взаимодействия, X	Уравнение, №	a	b	r	s
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)(ОС)$	32	-0,70	160,3	-0,96	5,4
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)(ПС)$	33	-0,22	151,6	-0,95	6,2
$\Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})(ОС)$	34	1,35	28,2	0,95	6,3
$\Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})(ПС)$	35	0,70	22,5	0,97	4,6
$\Sigma E^1(ОС)$	36	-0,47	115,6	-0,96	5,3
$\Sigma E^1(ПС)$	37	-0,17	121,4	-0,96	5,5
Имины VI–IX					
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)(ОС)$	38	-0,76	151,9	-0,99	3,5
$\Sigma E(nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*)(ПС)$	39	-0,20	139,8	-0,98	4,4
$\Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})(ОС)$	40	2,41	-74,4	0,97	5,5
$\Sigma E(nN \leftrightarrow \sigma_{C-R})(ПС)$	41	0,95	-42,6	0,99	2,9
$\Sigma E^1(ОС)$	42	-0,58	97,9	-0,98	4,0
$\Sigma E^1(ПС)$	43	-0,16	108,5	-0,98	4,1

### Выводы

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

– барьеры инверсии NN-иминов, содержащих у иминного атома C элементы IV–VII групп 2-го и 3-го периода периодической системы, снижаются при движении по периоду слева направо с увеличением  $\sigma$ -электроноакцепторности и/или уменьшением  $\pi$ -электронодонорности C-заместителей, оставаясь практически неизменными при движении вниз по группе;

– барьеры инверсии снижаются с уменьшением заселенности НЭП атома N, увеличением электроотрицательности C-заместителя и положительного заряда на атоме C; соответственно, увеличение эффективной электроотрицательности атома C, которое должно приводить к повышению значений  $\Delta E_i^*$ , имеет подчиненное влияние на величину барьера инверсии;

– основное влияние на барьеры инверсии

оказывают взаимодействия НЭП атома N с МО связей заместителей у иминного атома C; энергии взаимодействий больше в ПС, при этом двухэлектронные взаимодействия ( $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ ) способствуют понижению барьеров инверсии, тогда как четырехэлектронные ( $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ ) — их повышению;

— подчиненное влияние на барьеры инверсии оказывают взаимодействия между МО связей заместителей у иминогруппы; энергии взаимодействий больше в ОС; при этом двухэлектронные взаимодействия ( $\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ ,  $\sigma_{C-R} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$ ) способствуют повышению барьеров инверсии, тогда как четырехэлектронные ( $\sigma_{N-H} \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ ) — их понижению;

— суммарное влияние рассматриваемых взаимодействий способствует постепенному снижению барьеров инверсии как при движении по периоду слева направо, так и при смещении по группе сверху вниз, за исключением пары C—Si;

— вышеперечисленные закономерности подтверждены наблюдающимися корреляциями между значениями барьеров инверсии и заселенностями НЭП, зарядами на иминном атоме C,  $\sigma_i$ -,  $\chi$ -константами C-заместителей, изменением энергий рассмотренных взаимодействий, а также улучшением корреляции при отдельном рассмотрении иминов с C-заместителями, содержащими элементы 2-го или 3-го периодов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* Nitrogen inversion experiment and theory // *Top. Cur. Chem.* — 1970. — Vol.15. — № 3. — P.311-377.
2. *Hofmann H.-J., Cimraglia R., Tomasi J.* A conformational basis for the description of the thermal E/Z isomerization of aromatic azo and azomethine compounds // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* — 1987. — Vol.152. — № 1-2. — P.19-33.
3. *Kontoyianni M., Hoffman A.J., Bowen J.P.* Ab initio and molecular mechanics calculations on imine derivatives: A study of the rotational barriers and the development of MM2 parameters // *J. Comput. Chem.* — 1992 — Vol.13. — № 1. — P.57-65.
4. *Prosyaniuk A.V., Afanasiev D.Yu., Fedoseyenko D.V.* Theoretical studies on Z,E-isomerization of HN- and N-alkylimines // *Conference on current trends in computational chemistry: Abstracts.* — Jackson. — 2004. — P.141-144.
5. *Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: a computational study* / Shuhua H., Ying T., Xiuchan X. et al. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* — 2010. — Vol.951. — № 1-3. — P.7-13.
6. *Dawson W.H., Hunter D.H., Willis C.J.* “Syn-anti-isomerization” of the N-heptafluoroisopropylimine of hexafluoroacetone; steric effects or negative hyperconjugation? /

*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1980. — № 18. — P.874-875.

7. *Kessler H., Leibfritz D.* Nachweis innermolekularer beweglichkeit durch NMR-spektroskopie — XV: untersuchungen zur inversion am doppelt gebundenen stickstoffatom am beispiel der tetramethylguanidine // *Tetrahedron.* — 1970. — Vol.26. — № 8. — P.1805-1820.

8. *Alkyliminomalic acid and 2-alkyloxaziridine-3,3-dicarboxylic acid esters* / *Prosyaniuk A.V., Moskalenko A.S., Moretti J. et al.* // *Chem. Heterocycl. Compd. (N.Y., NY, U.S.)* — 1986. — Vol.22. — № 4. — P.431-437.

9. *Jennings W.B., Boyd D.R.* The mechanism of interconversion of (Z)- and (E)-ketimines // *J. Am. Chem. Soc.* — 1972. — Vol.94. — № 20. — P.7187-7188.

10. *Reiker A., Kessler H.* NMR-studien an chinonanilen: der einfluss paraständiger substituenten im phenylring auf die thermische isomerisierung // *Tetrahedron.* — 1967. — Vol.23. — № 9. — P.3723-3732.

11. *Просьяник А.В., Кольцов Н.Ю., Романченко В.А.* Термическая Z,E-изомеризация иминов. IV. Анилы ацетона // *Журн. орг. химии.* — 1986. — Т.22. — № 7. — С.1474-1482.

12. *Термическая Z,E-изомеризация иминов. VII. N-арилсульфенилимины ацетона, мезоксалевого эфира и тетраметилмочевины* / *Просьяник А.В., Куцук Н.В., Кольцов Н.Ю. и др.* // *Вопр. химии и хим. технологии* — 2012. — № 2. — С.14-24.

13. *Brown C., Grayson B.T., Hudson R.F.* Z-E isomerisation of N-sulphenylimines // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* — 1979. — № 4. — P.427-434.

14. *Basis set exchange: a community database for computational sciences* / *Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al.* / *J. Chem. Inf. Model.* — 2007. — Vol.47. — № 3. — P.1045-1052.

15. *General atomic and molecular electronic structure system* / *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* — 1993. — Vol.14. — № 11. — P.1347-1363.

16. *NBO 5.G* / *Gledening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F.* — Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2004.

17. *McAllister M.A., Tidwell T.T.* Substituent effects on the structures and energies of isocyanates and imines by ab initio molecular orbital calculations // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* — 1994. — № 10. — P.2239-2248.

18. *Charton M.* Progress in Physical Organic Chemistry / Ed. R.W. Taft. — NY.: John Wiley & Sons, 1981. — Vol.13. — P.119-251.

19. *Hansch C., Leo A.* Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. — NY.: Wiley-Liss, 1979. — 339 p.

20. *Hansch C., Leo A., Taft R.W.* A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // *Chem. Rev. (Washington, DC, U.S.)* — 1991. — Vol.91. — № 2. — P.165-195.

21. *Куцук-Савченко Н.В., Лебедь О.С., Просьяник А.В.* NH- и N-алкилформальдимины: электронное строение и барьеры инверсии атома азота // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2014. — № 1. — С.15-23.

Поступила в редакцию 13.03.2015

EFFECT OF SUBSTITUENTS AT THE IMINE CARBON ON THE NITROGEN INVERSION BARRIERS IN THE HN-IMINES

N.V. Kutsik-Savchenko, O.S. Lebed, A.V. Prosyaniuk  
 Ukrainian State University of Chemical Technology,  
 Dnepropetrovsk, Ukraine

The electronic and energy parameters of imines  $R_2C=NH$  ( $R=H, Me, H_2N, HO, F, H_3Si, H_2P, HS, Cl$ ) have been calculated using DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)) method. The factors which affect the inversion barriers ( $\Delta E_i^\ddagger$ ) have been investigated. It was defined that the  $\Delta E_i^\ddagger$  values of imines which contain elements of the 2nd or 3rd period at the imino carbon reduced when moving from left to right over the period (i.e. with increasing the electronegativity of substituents R and the positive charge on the carbon atom) whereas the  $\Delta E_i^\ddagger$  values remained practically unchanged when moving down the group. The main influence on the  $\Delta E_i^\ddagger$  values have two-electronic and four-electronic interactions between the lone pair of the nitrogen atom and molecular orbitals of bonds of substituents R. The subordinate influence on the  $\Delta E_i^\ddagger$  values have two-electronic and four-electronic interactions between molecular orbitals of bonds of substituents at imino group. The total effect of intramolecular interactions contributes to gradual reduction of the inversion barriers when moving from left to right over the period and down the group (except for the pair of C-Si). These regularities are confirmed by the correlation between the  $\Delta E_i^\ddagger$  values and populations of the lone pair, charges on the imino carbon,  $\sigma_r$ ,  $\chi$ -constants of substituents R, energies considered interactions.

**Keywords:** inversion barrier; imines; intramolecular interactions; electronegativity; Density functional theory.

REFERENCES

1. Lehn J.M. Nitrogen inversion experiment and theory. *Topics in Current Chemistry*, 1970, vol. 15, no. 3, pp. 311-377.
2. Hofmann H.-J., Cimiraaglia R., Tomasi J. A conformational basis for the description of the thermal E/Z isomerization of aromatic azo and azomethine compounds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1987, vol. 152, no. 1-2, pp. 19-33.
3. Kontoyianni M., Hoffman A.J., Bowen J.P. Ab initio and molecular mechanics calculations on imine derivatives: A study of the rotational barriers and the development of MM2 parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 1992, vol. 13, no. 1, pp. 57-65.
4. Prosyaniuk A.V., Afanasiev D.Yu., Fedoseyenko D.V., Theoretical studies on Z,E-isomerization of HN- and N-alkylimines. *Abstracts of Conference on Current Trends in Computational Chemistry*. USA, Jackson, 2004, pp. 141-144.
5. Shuhua H., Ying T., Xiuchan X., Lijuan Z., Yanzhi G., Menglong L., Anmin T., Xuemei P., Ning-Bew W. Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: a computational study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2010, vol. 951, no. 1-3, pp. 7-13.
6. Dawson W.H., Hunter D.H., Willis C.J. «Syn-anti-isomerization» of the N-heptafluoroisopropylimine of hexafluoroacetone; steric effects or negative hyperconjugation? *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1980, no. 18, pp. 874-875.
7. Kessler H., Leibfritz D. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie – XV: Untersuchungen zur Inversion am doppelt gebundenen Stickstoffatom am Beispiel der Tetramethylguanidine. *Tetrahedron*, 1970, vol. 26, no. 8, pp. 1805-1820. (in German).

8. Prosyaniuk A.V., Moskalenko A.S., Moretti J., Forni A., Torre G., Kostyanovskii R.G. Alkyliminomalononic acid and 2-alkyloxaziridine-3,3-dicarboxylic acid esters. *Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York, NY, United States)*, 1986, vol. 22, no. 4, pp. 431-437.
9. Jennings W.B., Boyd D.R. The mechanism of interconversion of (Z)- and (E)-ketimines. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, vol. 94, no. 20, pp. 7187-7188.
10. Reiker A., Kessler H. NMR-Studien an Chinonanilen: der Einfluss para- und ortho-Substituenten im Phenylring auf die thermische Isomerisierung. *Tetrahedron*, 1967, vol. 23, no. 9, pp. 3723-3732. (in German).
11. Prosyaniuk A.V., Koltsov N.Yu., Romanchenko V.A. Termicheskaya Z,E-izomerizatsiya iminov. IV. Anilyi atsetona [Thermal Z,E-isomerization of imines. IV. N-arylimines of acetone]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1986, vol. 22, no. 7, pp. 1474-1482. (in Russian).
12. Prosyaniuk A.V., Kutsik N.V., Koltsov N.Yu., Yuhno A.G., Konovalova S.A., Avdeenko A.P. Termicheskaya Z,E-izomerizatsiya iminov. VII. N-arilsulfeniliminyi atsetona, mezoaksalevogo efira i tetrametilmochevinyi [The thermal Z,E-isomerization of imines. VII. N-arylsulfenylimines of acetone, mesoxalic ester and tetramethylurea]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 2, pp. 14-24. (in Russian).
13. Brown C., Grayson B.T., Hudson R.F. Z-E isomerization of N-sulphenylimines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1979, no. 4, pp. 427-434.
14. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, vol. 47, no. 3, pp. 1045-1052.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347-1363.
16. Gledening E.D., Badenhop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F., *NBO 5.G*. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2004.
17. McAllister M.A., Tidwell T.T. Substituent effects on the structures and energies of isocyanates and imines by ab initio molecular orbital calculations. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1994, no. 10, pp. 2239-2248.
18. Charton M., *Progress in physical organic chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1981, vol. 13, pp. 119-251.
19. Hansch C., Leo A., *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*. Wiley-Liss, New York, 1979, 339 p.
20. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, 1991, vol. 91, no. 2, pp. 165-195.
21. Kutsik-Savchenko N.V., Lebed O.S., Prosyaniuk A.V. NH- i N-alkilformaldiminyi: elektronnoe stroenie i bareryi inversii atoma azota [NH- and N-alkylformaldimines: the electronic structure and inversion barriers of nitrogen atom]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 15-23. (in Russian).