

УДК 547.233.1;544.122.2;544.18

Ю.А. Чертихіна ^a, О.С. Лебідь ^a, Н.В. Куцик-Савченко ^a, О.С. Ліб ^a, В.В. Анан'єва ^b,
К.В. Янова ^a, О.В. Просяник ^a

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ СТРУКТУРНИМИ, ЕЛЕКТРОННИМИ ТА ЕНЕРГЕТИЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ ІНВЕРСІЇ АТОМА АЗОТУ В ПОХІДНИХ АМОНІАКУ

^a ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

^b Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

Методом DFT (PBE96) в базисному наборі def2-tzvprr розраховані структурні, електронні та енергетичні параметри основних і перехідних станів інверсії амінів H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$). Встановлено, що збільшення електро-негативності замісників (атомів X в межах періоду) приводить до стабілізації основних і перехідних станів молекул; при цьому зростання бар'єрів інверсії обумовлені відносною стабілізацією основних станів, а не дестабілізацією перехідних станів інверсії. Бар'єри інверсії зростають зі зменшенням конформаційних енергій замісників, сум валентних кутів біля атомів азоту, негативних зарядів на них, енергій вільних електронних пар атомів азоту та зі зростанням s-характеру, заселеності і різниці енергій вільних електронних пар між основними і перехідними станами інверсії. Основними параметрами, що дозволяють прогнозувати бар'єри інверсії атома азоту, незалежно від типу та об'єму замісників при ньому, є s-характер та різниця енергій вільних електронних пар атомів азоту; у всіх інших випадках кореляції можливі лише якщо α -атоми замісників XH_n біля атома азоту є елементами одного періоду. Всі структурні та електронні параметри амінів, в яких атом X є елементом другого періоду, більш чутливі до зміни замісників XH_n порівняно з амінами, в яких він є елементом третього періоду.

Ключові слова: аміни, інверсія, бар'єр, пірамідальність, заряд, s-характер, заселеність, енергія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-134-141

Вступ

Наявність в молекулі амоніаку будь-якого замісника приводить до суттєвої перебудови структурних, електронних та енергетичних параметрів молекули: змінюється геометрія, розподіл електронної густини, енергії зв'язуючих та розпушуючих орбіталей і вільних електронних пар (ВЕР) атомів азоту, їх характеристики, енергії донорно-акцепторних і відштовхувальних внутрішньомолекулярних взаємодій, тощо. Спостережувані зміни, в першу чергу, обумовлені різною електронегативністю (електронноакцепторністю) замісників біля атома азоту; всі інші параметри, тою чи іншою мірою, залежать від неї. До цього часу взаємний вплив перерахованих вище параметрів практично не досліджувалася.

Засновник теоретичного дослідження інверсії атома азоту Ж.М. Ленн зазначав: при вивченні процесу інверсії «виникає два питання: 1) Як впливає на інверсійний процес і, особливо, на утруднення цього процесу за рахунок енергетичного бар'єру структура молекули, яка містить групу, що інвертує? 2) За рахунок чого виникає бар'єр інверсії (тобто, що робить енергію перехідного стану більш високою) і чому, власне, специфічні фактори молекулярної структури приводять до ефектів, що спостерігаються?» [1]. Не зважаючи на численні теоретичні роботи за роки (наприклад [2–7]), що минули від публікації роботи [1] до дійсного часу, обґрунтованих відповідей на ці запитання не існує, в першу чергу, через відсутність систематичних

© Ю.А. Чертихіна, О.С. Лебідь, Н.В. Куцик-Савченко, О.С. Ліб, В.В. Анан'єва, К.В. Янова, О.В. Просяник, 2021

Y.A. Chertykhina, O.S. Lebed, N.V. Kutsik-Savchenko, A.S. Lib, V.V. Ananieva, K.V. Yanova, A.V. Prosyaniuk

даних про вплив замісників на бар'єри інверсії на споріднених близьких за структурою об'єктах.

У попередніх роботах на прикладі похідних амоніаку нами встановлено взаємозв'язок між бар'єрами інверсії атома азоту та електронегативністю замісників XH_n і внутрішньомолекулярними взаємодіями [6,7]. Підтверджено, що бар'єри інверсії зростають з підвищенням електронегативності замісників біля атома азоту. Підвищення електронегативності замісника приводить до зменшення заряду на атомі азоту, збільшення s-характеру і заселеності ВЕП. Зазначені параметри корелюють з χ - і σ_i -константами замісників. Негативний заряд на атомі азоту зменшується зі збільшенням s-характеру і електронної заселеності ВЕП. Заряд на атомі азоту, s-характер ВЕП і її електронна заселеність змінюються антибатно змінам енергій донорно-акцепторних взаємодій.

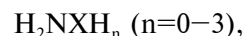
Сумарний вплив внутрішньомолекулярних взаємодій має підлеглие значення і завжди сприяє зниженню бар'єрів інверсії атомів азоту. Основний внесок у зменшення бар'єрів дають донорно-акцепторні взаємодії ВЕП атома азоту з розпушувачими орбіталями зв'язків N–H і X–H, що, як правило, зростають в перехідних станах інверсії. Відштовхувальні взаємодії між ВЕП атома азоту і орбіталями σ -зв'язків при ньому або ВЕП гетероатомів X, навпаки, сприяють підвищенню бар'єрів інверсії. Внесок взаємодій ВЕП атома азоту з орбіталями Рідберга атомів X в зменшення бар'єрів інверсії при переході від елементів X другого періоду до елементів X третього періоду відносно невеликий, що спростовує припущення стосовно значного внеску $pN \rightarrow 3dX$ -спряження, в тому числі взаємодій $pN \rightarrow 3dS$, в зниження останніх.

Дана робота є логічним продовженням робіт [6,7] і присвячена дослідженню взаємозв'язку бар'єрів інверсії атома азоту зі структурними, електронними та енергетичними параметрами

амінів в основних і перехідних станах інверсії.

Методика розрахунків

Як об'єкти дослідження обрані ізоелектронні похідні амоніаку I–VIII, що мають на зовнішніх оболонках атомів однакову кількість електронів, і в яких мінімізовано стеричний вплив замісників біля атома азоту на бар'єри інверсії:



де $XH_n = CH_3$ (I), NH_2 (II), OH (III), F (IV), SiH_3 (V), PH_2 (VI), SH (VII), Cl (VIII).

Як об'єкт для порівняння використано амоніак IX.

Розрахунки проведені з використанням методу DFT (PBE96 [8]) в базисному наборі атомних функцій def2-tzvp [9] за допомогою програмного комплексу Firefly 8.2.0 [10]. Оптимізація геометрії проведена для всіх систем. Належність знайдених точок мінімумів і сідлових поверхонь потенційних енергій підтверджена розрахунками других похідних по координатам. Отримані хвильові функції проаналізовані в рамках методу NBO [11]. Значення атомних заселеностей і зарядів отримані при використанні схеми NPA.

Результати і обговорення

Розрахункові значення бар'єрів інверсії атома азоту в амінах I–IX (ΔE_i^\ddagger) визначені як різниця енергій перехідного (ПС) [E_i (ПС)] і основного (ОС) [E_i (ОС)] станів молекул, що інвертують (табл. 1). Знайдені значення сум валентних кутів біля атомів азоту ($\Sigma\theta$), повних зарядів на атомах азоту (q^N) та за виключенням зарядів ВЕП (q^{N+}), сумарних зарядів замісників (q^{Xn}), вкладів s-орбіталей в гібридизацію ВЕП (%s) і заселеностей електронами ВЕП (N^{LP}) наведені в табл. 2.

Аналіз розрахованих значень повних енергій ОС і ПС похідних амоніаку I–VIII показує, що вони зменшуються зі збільшенням електронегативності

Таблиця 1

Бар'єри інверсії амінів H_2NXH_n I–IX та конформаційні енергії замісників XH_n

Амін	XH_n	E_i (ОС), кДж/моль	E_i (ПС), кДж/моль	ΔE_i^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta G_{Xn}^0$, кДж/моль
I	Me	-251442,236	-251422,569	19,67	7,11
II	NH_2	-293494,125	-293474,683	19,44	5,02
III	OH	-345612,891	-345565,133	47,76	2,18
IV	F	-408614,830	-408553,469	61,36	0,63
V	SiH_3	-911334,380	-911331,862	2,51	–
VI	PH_2	-1045842,408	-1045839,672	2,74	–
VII	SH	-1193440,202	-1193430,474	9,73	3,77
VIII	Cl	-1354573,041	-1354533,522	39,47	1,80
IX	H	-148372,618	-148351,803	20,81	0,00

Таблиця 2

Структурні, електронні та енергетичні параметри ОС і ПС інверсії амінів H_2NXH_n I–IX

Амін	X	$\Sigma\theta, ^\circ$	q^N, e	q^{N+}, e	q^{XH_n}, e	%s	N^{LP}, e	EnN, кДж/моль	$\Delta EnN, кДж/моль$	
I	Me	ОС	326,5	-0,812	1,143	0,120	22,46	1,955	-700,8	206,3
		ПС	360,0	-0,866	1,069	0,122	0,00	1,935	-494,5	
II	NH ₂	ОС	326,4	-0,663	1,307	0,000	24,62	1,970	-744,4	253,3
		ПС	360,0	-0,715	1,236	0,010	0,00	1,951	-491,1	
III	OH	ОС	311,8	-0,540	1,454	-0,116	35,19	1,994	-916,0	385,4
		ПС	360,0	-0,614	1,366	-0,094	0,08	1,980	-530,6	
IV	F	ОС	306,5	-0,398	1,599	-0,251	44,66	1,997	-1046,0	463,4
		ПС	360,0	-0,519	1,476	-0,218	0,00	1,995	-582,6	
V	SiH ₃	ОС	346,7	-1,244	0,671	0,466	9,71	1,915	-646,0	96,2
		ПС	360,0	-1,267	0,641	0,473	0,00	1,908	-549,8	
VI	PH ₂	ОС	343,0	-1,102	0,820	0,344	12,82	1,922	-694,3	123,4
		ПС	360,0	-1,130	0,775	0,354	0,00	1,905	-570,9	
VII	SH	ОС	327,8	-0,938	1,020	0,206	24,58	1,958	-830,9	243,1
		ПС	359,9	-0,997	0,927	0,236	0,08	1,924	-587,8	
VIII	Cl	ОС	311,5	-0,762	1,229	0,051	37,90	1,991	-1014,9	420,0
		ПС	360,0	-0,893	1,089	0,117	0,00	1,982	-594,9	
IX	H	ОС	319,0	-1,059	0,938	0,353	25,01	1,997	-770,6	280,5
		ПС	360,0	-1,127	0,871	0,376	0,00	1,998	-490,1	

тивності замісників XH_n . При цьому інтервал їх зміни для ОС на 19,85 кДж/моль більший, ніж для ПС (1103130,80 і 1103110,95 кДж/моль, відповідно). Аналогічне порівняння для похідних амоніаку I–IV і V–VIII, в яких атоми X є елементами другого або третього періодів, показує, що інтервали зміни повних енергій між ОС і ПС відповідно становлять 41,69 та 37,00 кДж/моль (157172,59 і 157130,90 та 443238,66 і 443201,66 кДж/моль, відповідно).

Вочевидь, зростання бар'єрів інверсії при введенні більш електронегативних замісників XH_n до атома азоту [6], в першу чергу, обумовлено більшим зниженням енергій ОС амінів ніж енергій ПС, тобто, зростанням відносної стабілізації основних станів похідних амоніаку. Іншими словами, зростання бар'єрів інверсії атома азоту зі збільшенням електронегативності замісників при ньому, можливо, викликано не відносним збільшенням енергій ПС [1], а, навпаки, зменшенням енергій ОС амінів I–VIII.

Розраховані значення бар'єрів інверсії в цілому узгоджуються з експериментальними даними. Так, за даними мікрохвильових і інфрачервоних спектрів з високою роздільною здатністю бар'єри інверсії амоніаку, метиламіну та хлораміну становлять 21,9 [12], 20,1 [13] і 45,7 [14] кДж/моль, відповідно. Бар'єр інверсії N-ізо-пропіл-N-бензилгідроксиламіну (єдиного похідного гідроксиламіну, для якого є експериментальні значення) за даними спектроскопії

ДЯМР становить 51,6 кДж/моль [15]. Дещо занижені розрахункові значення бар'єрів інверсії у порівнянні з експериментальними даними пояснюються відсутністю мінорних внутрішньота міжмолекулярних взаємодій, що не враховуються при розрахунках, і приводять до зменшення бар'єрів інверсії на понад 4 кДж/моль [14]. Слід зазначити, що незважаючи на відмінність в абсолютних значеннях бар'єрів інверсії, отриманих за різними розрахунковими методами, кожен із методів відтворює одну і ту ж закономірність зміни бар'єрів інверсії при введенні одних і тих же замісників до атома азоту.

Розрахункові значення бар'єрів інверсії амінів I–IV, VII–IX не виявляють взаємозв'язку з конформаційними енергіями (табл. 1, $-\Delta G^0_{XH_n}$) замісників XH_n ($r=-0,535$, конформаційні енергії для груп SiH_3 і PH_2 відсутні), як і бар'єри інверсії амінів I–IV, IX ($r=-0,498$) та I–IV, VII, VIII ($r=-0,733$). В той же час, для амінів I–IV, в яких центральні атоми замісників XH_n є атомами одного періоду, бар'єри інверсії зростають зі зменшенням ефективного об'єму замісників (табл. 3, рівняння 1), а при виключенні даних для аміну I взагалі спостерігається відмінна кореляція (табл. 3, рівняння 2). Випадіння з кореляції даних для метиламіну I обумовлено аномально високим бар'єром інверсії внаслідок дестабілізації ПС інверсії з-за відсутності взаємодії типу $nX \rightarrow \sigma^*_{N-H}$ [6]. Бар'єри інверсії амінів VII і VIII також зростають із зменшен-

Таблиця 3

Взаємозв'язки бар'єрів інверсії з конформаційними енергіями замісників XH_n , структурними та електронними параметрами амінів I–VIII ($Y = \rho X + C$)

№ рівняння	Аміни	Стан	X	Y	ρ	C	s	r
1	I–IV	OC	$-\Delta G^0_{XH_n}$	$\Delta E_i^\#$	-28,9	62,83	6,32	-0,953
2	II–IV	OC	$-\Delta G^0_{XH_n}$	$\Delta E_i^\#$	-40,1	67,87	0,67	-1,000
3	I–VIII	OC	$\Sigma\theta$	$\Delta E_i^\#$	-1,41	482,1	7,26	-0,943
4	I–IV	OC	$\Sigma\theta$	$\Delta E_i^\#$	-2,05	687,8	1,16	-0,998
5	V–VIII	OC	$\Sigma\theta$	$\Delta E_i^\#$	-1,83	637,6	7,89	-0,966
6	I–IV	OC	q^N	$\Delta E_i^\#$	110,9	104,0	7,53	0,933
7	V–VIII	OC	q^N	$\Delta E_i^\#$	74,9	89,39	8,09	0,888
8	II–IV	OC	q^N	$\Delta E_i^\#$	156,6	126,4	5,11	0,971
9	V–VII	OC	q^N	$\Delta E_i^\#$	24,1	31,36	1,80	0,899
10	VI–VIII	OC	q^N	$\Delta E_i^\#$	108,8	118,9	6,19	0,948
11	I–IV	ПC	q^N	$\Delta E_i^\#$	128,2	124,0	8,80	0,908
12	V–VIII	ПC	q^N	$\Delta E_i^\#$	90,2	110,3	9,67	0,834
13	II–IV	ПC	q^N	$\Delta E_i^\#$	214,6	175,0	3,88	0,983
14	V–VII	ПC	q^N	$\Delta E_i^\#$	28,6	35,10	1,98	0,876
15	VI–VIII	ПC	q^N	$\Delta E_i^\#$	150,3	168,6	7,85	0,916
16	I–IV	OC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	100,3	-100,9	7,35	0,936
17	V–VIII	OC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	64,9	-47,0	7,80	0,856
18	II–IV	OC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	143,7	-166,0	4,17	0,981
19	V–VII	OC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	21,5	-13,0	1,64	0,917
20	VI–VIII	OC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	90,2	-75,0	6,33	0,946
21	I–IV	ПC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	110,0	-104,5	8,25	0,919
22	V–VIII	ПC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	80,4	-55,4	8,16	0,885
23	II–IV	ПC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	176,0	-196,3	3,24	0,988
24	V–VII	ПC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	29,7	-15,1	1,82	0,896
25	VI–VIII	ПC	q^{N+}	$\Delta E_i^\#$	117,7	-92,2	6,23	0,948
26	I–IX	OC	%s	$\Delta E_i^\#$	1,72	-20,48	6,22	0,953
27	I–VIII	OC	%s	$\Delta E_i^\#$	1,72	-20,20	6,62	0,953
28	I–IV	OC	%s	$\Delta E_i^\#$	2,02	-27,05	3,13	0,989
29	V–VIII	OC	%s	$\Delta E_i^\#$	1,29	-13,89	5,78	0,944
30	II–IV	OC	%s	$\Delta E_i^\#$	2,10	-30,39	3,58	0,986
31	V–VII	OC	%s	$\Delta E_i^\#$	0,52	-3,10	0,70	0,985
32	VI–VIII	OC	%s	$\Delta E_i^\#$	1,48	-19,87	5,90	0,953
33	I–IV	OC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	973,3	-1889,2	7,65	0,931
34	V–VIII	OC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	464,8	-891,1	6,45	0,930
35	II–IV	OC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	1409,7	-2758,2	4,71	0,975
36	V–VII	OC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	176,5	-335,9	0,51	0,992
37	VI–VIII	OC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	527,2	-1014,4	7,03	0,933
38	I–IV	ПC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	746,5	-1430,1	5,17	0,969
39	V–VIII	ПC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	489,5	-931,0	1,00	0,998
40	II–IV	ПC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	955,9	-1845,5	0,39	1,000
41	V–VII	ПC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	395,6	-751,5	0,72	0,985
42	VI–VIII	ПC	N^{LP}	$\Delta E_i^\#$	485,4	-922,9	1,15	0,998
43	I–IV	OC	q^{XH_n}	$\Delta E_i^\#$	-124,7	29,36	6,89	-0,945
44	V–VIII	OC	q^{XH_n}	$\Delta E_i^\#$	-87,5	36,96	7,97	-0,891
45	II–IV	OC	q^{XH_n}	$\Delta E_i^\#$	-165,2	22,64	5,16	-0,970
46	V–VII	OC	q^{XH_n}	$\Delta E_i^\#$	-28,3	14,57	1,82	-0,896

The interrelation between the structural, electronic and energy parameters of nitrogen inversion in ammonia derivatives

Продовження таблиці 3

№ рівняння	Аміни	Стан	X	Y	ρ	C	s	r
47	VI–VIII	OC	$q^{X_{Hn}}$	$\Delta E_i^{\#}$	-126,7	46,70	5,95	-0,952
48	I–IV	ПС	$q^{X_{Hn}}$	$\Delta E_i^{\#}$	-136,0	30,94	7,02	-0,942
49	V–VIII	ПС	$q^{X_{Hn}}$	$\Delta E_i^{\#}$	-99,4	42,94	8,76	-0,867
50	II–IV	ПС	$q^{X_{Hn}}$	$\Delta E_i^{\#}$	-181,5	24,58	5,30	-0,969
51	V–VII	ПС	$q^{X_{Hn}}$	$\Delta E_i^{\#}$	-30,4	15,77	1,96	-0,879
52	VI–VIII	ПС	$q^{X_{Hn}}$	$\Delta E_i^{\#}$	-155,1	53,87	6,52	-0,942
53	I–IV	OC	EnN	$\Delta E_i^{\#}$	-0,13	-72,1	2,40	-0,993
54	V–VIII	OC	EnN	$\Delta E_i^{\#}$	-0,10	-67,0	5,34	-0,953
55	I–IV	ПС	EnN	$\Delta E_i^{\#}$	-0,47	-211,6	3,34	-0,986
56	V–VIII	ПС	EnN	$\Delta E_i^{\#}$	-0,65	-362,2	11,7	-0,747
57	I–IX	–	ΔE_{nN}	$\Delta E_i^{\#}$	0,15	-17,04	6,52	0,948
58	I–VIII	–	ΔE_{nN}	$\Delta E_i^{\#}$	0,15	-16,1	6,35	0,955
59	I–IV	–	ΔE_{nN}	$\Delta E_i^{\#}$	0,17	-19,3	3,80	0,982
60	V–VIII	–	ΔE_{nN}	$\Delta E_i^{\#}$	0,12	-11,8	4,50	0,967

ням об'єму замісника X_{Hn} . Слід зауважити, що збільшення бар'єрів інверсії зі зменшенням об'єму замісника при атомі азоту є цілком очікуваним і відповідає всім експериментальним і теоретичним даним. Неочікуваною є лише наявність кореляції між бар'єрами інверсії і об'ємом замісників біля атома азоту. Відносно високий бар'єр інверсії амоніаку IX викликаний, в першу чергу, відсутністю стеричних взаємодій, що частково пояснює неможливість відповідних кореляцій для розглянутих амінів.

Пірамідальність атома азоту (величина, обернено пропорційна сумі валентних кутів при атомі азоту, $\Sigma\theta$) в амінах I–IX визначається спільним впливом електрооакцепторності замісників X_{Hn} , внутрішньомолекулярних донорно-акцепторних взаємодій, що стабілізують OC або ПС інверсії, відштовхувальних взаємодій, що дестабілізують їх, і стеричного відштовхування замісників біля атома азоту.

Бар'єри інверсії зростають зі зменшенням суми валентних кутів при атомах азоту (збільшенням його пірамідальності) і для амінів I–IX корелюють між собою ($r=-0,920$, $\rho=-1,36$). При виключенні даних для амоніаку IX кореляція покращується (табл. 3, рівняння 3), а найбільш високі коефіцієнти кореляції спостерігаються при окремому розгляді амінів I–IV (підгрупа А) і V–VIII (підгрупа Б) (табл. 3, рівняння (4), (5)). Слід зазначити, що в цьому випадку значення ρ практично однакові. На нашу думку, це може свідчити, що на величини бар'єрів інверсії і пірамідальності атома азоту впливають одні і ті ж фактори, перш за все, електронегативність замісників X_{Hn} та їх об'єм. «Аномально» висока пірамідальність атома азоту амо-

ніаку IX, що погіршує відповідну кореляцію, є безсумнівно наслідком відсутності значних просторових взаємодій на відміну від метиламіну I.

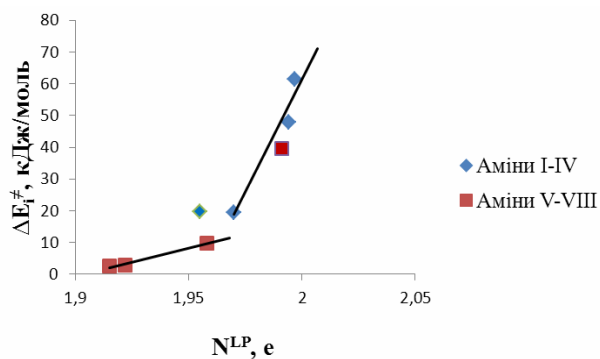
Бар'єри інверсії амінів I–IX та I–VIII зростають симбатно зменшенню негативних зарядів на атомах азоту в OC ($r=0,887$ і $0,909$, відповідно), але задовільна кореляція спостерігається лише для амінів підгрупи А (табл. 3, рівняння 6, 7). Найкращі кореляції спостерігаються при виключенні даних для амінів I та V (табл. 3, рівняння 8,10), хоча кореляція у випадку підгрупи Б незначно покращується і при виключенні даних для аміну VIII (табл. 4, рівняння 9). Аналогічні залежності спостерігаються при кореляціях негативних зарядів на атомах азоту в ПС з бар'єрами інверсії амінів I–IX і I–VIII ($r=0,908$ і $0,834$, відповідно) та амінів I–IV, V–VIII, II–IV, V–VII і VI–VIII (табл. 3, рівняння 11–15), а також позитивних зарядів на атомах азоту за вираховуванням заряду ВЕП (табл. 3) в OC і ПС з бар'єрами інверсії амінів I–IV, V–VIII, II–IV, V–VII і VI–VIII (табл. 3, рівняння 16–25). Слід зазначити, що значення q^{N+} дещо краще корелюють з бар'єрами інверсії.

В цілому, відсутність кореляцій зарядів на атомах азоту (q^N , q^{N+}) з бар'єрами інверсії амінів V–VIII ($r=0,834-0,888$) вказує, що дані для одного з амінів випадають з наведеного ряду. Незважаючи на більш високі значення коефіцієнтів кореляції в ряду амінів VI–VIII порівняно з амінами V–VII, на нашу думку, випадають дані саме для хлораміну VIII, що має аномально високий бар'єр інверсії. З іншого боку, наведені дані вказують, що на взаємозв'язок між бар'єрами інверсії та зарядами на атомах азоту також впливають інші фактори, в першу чергу, енергії

внутрішньомолекулярних взаємодій.

Бар'єри інверсії амінів I–IX та I–VIII задовільно корелюють з *s*-характером ВЕП атомів азоту і зростають із збільшенням значень останнього (табл. 3, рівняння 26, 27). Наявність даної кореляції, яка охоплює водночас всі досліджені аміни I–IX незалежно від атомів X замісників, що знаходяться в різних періодах, на наш погляд, вказує на інтегральну ідентичність впливу всіх можливих структурних, електронних та внутрішньомолекулярних взаємодій на обидва параметри. Іншими словами, *s*-характер ВЕП атома азоту можливо поєднує в собі їх сумарний вплив і являє собою один з найкращих параметрів для оцінки впливу всіх факторів, пов'язаних з бар'єрами інверсії. Кореляція покращується при окремому розгляді амінів підгрупи А і дещо погіршується у випадку підгрупи Б (табл. 3, рівняння 28, 29). Найкращі кореляції спостерігаються при виключенні даних для амінів I та VIII (табл. 3, рівняння 30, 31); при розгляді амінів VI–VIII кореляція дещо гірша (табл. 3, рівняння 32). Останній факт підтверджує правомірність здійсненого вище висновку про необхідність виключення даних для хлораміну VIII з кореляційних рівнянь.

Бар'єри інверсії амінів I–IX зростають симбатно збільшенню заселеностей ВЕП атомів азоту в ОС і ПС інверсії ($r=0,822$ і $0,828$, відповідно). Коефіцієнти кореляції значно покращуються при виключенні даних для аміну IX і становлять для амінів I–VIII $0,912$ і $0,972$, відповідно. При окремому розгляді амінів підгруп А і Б кореляції дещо погіршуються в ОС і поліпшуються в ПС (табл. 3, рівняння 33, 34 та 38, 39, відповідно). Необхідно зауважити, що у всіх розглянутих випадках коефіцієнти кореляції в ПС інверсії значно кращі, ніж в ОС, що може бути пов'язано зі зміною та/або виключенням внутрішньомолекулярних взаємодій, в тому числі, таких як $n_p N \rightarrow \sigma_{NH_2}^*$ та $nX \rightarrow \sigma_{NH_2}^*$. Найкращі кореляції спо-



Взаємозв'язок бар'єрів інверсії похідних амоніаку I–VIII з електронними заселеностями ВЕП атомів азоту

стерігаються при виключенні з підгруп А і Б даних для амінів I і VIII в ОС (рисунок) та ПС, відповідно (табл. 3, рівняння 35, 36 та 40, 41). Цей факт також підтверджує правомірність видалення з кореляцій $\Delta E_i^{\ddagger}=f(\chi)$ та $\Delta E_i^{\ddagger}=f(\sigma_i)$ [6] даних для амінів I і VIII.

Бар'єри інверсії амінів I–IX зростають симбатно зменшенню зарядів груп XN_n в ОС і ПС інверсії ($r=-0,887$ і $-0,866$, відповідно). Коефіцієнти кореляції, як завжди, покращуються при виключенні даних для аміну IX і становлять для амінів I–VIII $-0,923$ і $-0,903$, відповідно. При окремому розгляді амінів підгруп А і Б кореляції дещо поліпшуються для амінів підгрупи А і погіршуються для амінів підгрупи Б (табл. 3, рівняння 43, 44 та 48, 49, відповідно). При виключенні з підгруп А і Б даних для амінів I і VIII в ОС та ПС кореляції незначно покращуються для амінів II–IV і погіршуються для амінів V–VII (табл. 3, рівняння 45, 46 та 50, 51, відповідно). У той же час, при виключенні з підгрупи Б аміну V коефіцієнти кореляції зростають (табл. 3, рівняння 47, 52). Останній факт, на наш погляд, обумовлений надто великим бар'єром інверсії хлораміну VIII внаслідок значної енергії відштовхувальної внутрішньомолекулярної взаємодії $nN \leftrightarrow nCl$ [6].

Оскільки величини бар'єрів інверсії амінів безпосередньо залежать від енергій ВЕП атомів азоту [1], слід було б очікувати, що їх енергії тісно пов'язані між собою. В дійсності бар'єри інверсії амінів I–IX зростають симбатно зменшенню енергій ВЕП атомів азоту в ОС (табл. 2), але не корелюють з ними ($r_{EnN}=-0,888$), і навіть виключення даних для амоніаку IX кореляцію не покращує ($r_{EnN}=-0,888$); енергії ВЕП в ПС взагалі непов'язані з бар'єрами інверсії ($r_{EnN(I-IX)}=-0,171$, $r_{EnN(I-VIII)}=-0,155$). В той же час, при окремому розгляді даних для ОС підгруп А і Б і навіть для ПС підгрупи А кореляції спостерігаються (табл. 3, рівняння 53–56).

Звертає на себе увагу, що діапазони змін енергій ВЕП атомів азоту в амінах I–VIII в ОС і ПС суттєво відрізняються і складають $400,0$ та $103,8$ кДж/моль, відповідно. При цьому інтервал їх зміни для ОС на $296,2$ кДж/моль більший, ніж для ПС. Аналогічне порівняння для амінів I–IV і V–VIII, в яких атоми X є елементами другого або третього періодів показує, що інтервали змін їх повних енергій між ОС і ПС відповідно становлять $257,1$ та $323,8$ кДж/моль. З урахуванням того, що саме енергії ВЕП надають основний внесок в зміну бар'єрів інверсії, слід визнати, що зростання останніх зі збільшенням

електронегативності замісників біля атома азоту обумовлено, в першу чергу, більшим відносним зниженням енергій ВЕП в ОС порівняно з ПС. Значна відмінність між різницею бар'єрів інверсії амінів I–VIII (58,85 кДж/моль) та різницею енергій ВЕП ΔE_{N} (367,2 кДж/моль), на наш погляд, викликано сумарним впливом внутрішньомолекулярних взаємодій. Останні, як показано нами [6], завжди сприяють зменшенню бар'єрів інверсії внаслідок збільшення донорно-акцепторних взаємодій в ПС інверсії амінів.

Різниця енергій ВЕП атомів азоту між ОС і ПС інверсії задовільно корелює з бар'єрами інверсії амінів I–IX та I–VIII (табл. 3, рівняння 57, 58); кореляція дещо покращується при окремому розгляді амінів I–IV та V–VIII (табл. 3, рівняння 59, 60). Різні значення τ для амінів підгруп А і Б вказують на неоднаковий вплив внутрішньомолекулярних факторів на зміни величин, що корелюють в підгрупах. Слід відзначити, що співвідношення значень ΔE_{N} і $\Delta E_{\text{I}}^{\neq}$ є індивідуальним для кожного з амінів I–IX (10,5, 13,1, 8,1, 7,5, 38,5, 45,7, 25,1, 10,6, 13,5, відповідно) і свідчить про неоднакові внески окремих факторів в них. При цьому, співвідношення $\Delta E_{\text{N}}/\Delta E_{\text{I}}^{\neq}$ для амінів I–IV та V–VIII завжди менші для підгрупи А і зменшуються зі збільшенням електронегативності замісників XN_n для амінів II–IV та VI–VIII, тоді для метиламіну I та силіламіну V вони випадають з загального ряду, що можливо пов'язано з більшим об'ємом замісників XN_n .

Взаємозв'язок бар'єрів інверсії зі значеннями параметрів $\%s$, $q^{\text{N}}(q^{\text{N}^+})$, N^{LP} , q^{XN_n} , E_{N} і ΔE_{N} обумовлений їх безпосередньою залежністю від одного і того ж фактора – електронегативності замісників XN_n .

Висновки

В цілому, теоретичне дослідження пірамідальної інверсії в амінах I–IX дозволило встановити, що збільшення електронегативності замісників (атомів X в межах періоду) приводить до відносної стабілізації основних і перехідних станів молекул; при цьому, зростання бар'єрів інверсії обумовлені відносною стабілізацією основних станів, а не дестабілізацією перехідних станів інверсії. Бар'єри інверсії зростають зі зменшенням конформаційних енергій замісників, сум валентних кутів біля атомів азоту, негативних зарядів на них, енергій ВЕП атомів азоту та зі зростанням s-характеру, заселеності і різниці енергій ВЕП між ОС і ПС інверсії. Основними параметрами, що дозволяють прогно-

зувати бар'єри інверсії атома азоту, незалежно від типу та об'єму замісників при ньому, є s-характер та різниця енергій ВЕП атома азоту; у всіх інших випадках кореляції можливі лише якщо α -атоми замісників XN_n біля атома азоту є елементами одного періоду. Всі структурні та електронні параметри амінів I–IV, в яких атом X є елементом другого періоду, більш чутливі до зміни замісників XN_n порівняно з амінами V–VIII, в яких він є елементом третього періоду.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Lehn J.M.* Nitrogen inversion: experiment and theory // *Top. Cur. Chem.* – 1970. – Vol.15. – No. 3. – P.311-377.
2. *Blanco F., Alkorta I., Elguero J.* Barriers about double carbon-nitrogen bond in imine derivatives (aldimines, oximes, hydrazones, azines) // *Croat. Chem. Acta.* – 2009. – Vol.82. – No. 1. – P.173-183.
3. *Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: a computational study / He S., Tan Y., Xiao X., et al.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 2010. – Vol.951. – No. 1-3. – P.7-13.
4. *Kutsik-Savchenko N.V., Lebed O.S., Prosyaniuk A.V.* The effect of C-substituents on the topomerization mechanism, inversion barriers and electronic character of C=N bond in N-alkylimines: a theoretical study // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – Vol.1072. – P.15-20.
5. *N-Derivatives of formaldimines: the reason for the high nitrogen inversion barriers in N-methyl- and N-chloroimines / Chertykhina Y.A., Kutsik-Savchenko N.V., Murashevych B.V., et al.* // *Eur. Chem. Bull.* 2020. – Vol.9. – No. 3. – P.107-113.
6. Влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии производных аммиака / Чертихина Ю.А., Лебедь О.С., Куцик-Савченко и др. // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2018. – № 2. – С.51-59.
7. *Взаимосвязь между электронными параметрами атома азота и внутримолекулярными взаимодействиями в производных аммиака / Чертихина Ю.А., Лебедь О.С., Куцик-Савченко и др.* // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2019. – № 2. – С.55-63.
8. *Koch W., Holthausen M.C.* A chemist's guide to density functional theory. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2001. – 300 p.
9. *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. – No. 3. – P.1045-1052.
10. *Granovsky A.A.* Firefly version 8.2.0 [Electronic resource]. – Access mode: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/>

index.html.

11. *NBO 5.9*/ Gledening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. – Madison, WI: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2012.

12. Papousek D. The story of the ammonia molecule: ten years of investigation of molecular inversion. – *J. Mol. Struct.* – 1983. – Vol.100. – P.179-198.

13. Andrews P. R., Muntro S. L. A., Sadek M., Wong M.G. The hybridization state of nitrogen as a conformational variable in biologically active molecules // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1988. – P.711-718.

14. *Ab initio* calculations of the structure and inversion barriers of chloramide, H_2NCl , and N-chloro-N-methylmethanamine, $(CH_3)_2NCl$ / Khaikin L.S., Grikina O.E., Palafox M.A., Vilkov L.V. // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 1997. – Vol.417. – P.215-221.

15. Nitrogen inversion and N–O bond rotation in some hydroxylamine and isoxazolidine derivatives / Hassan A., Wazeer I.M., Perzanowski H.P., Ali S.A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1997. – P.411-418.

Надійшла до редакції 24.03.2021

THE INTERRELATION BETWEEN THE STRUCTURAL, ELECTRONIC AND ENERGY PARAMETERS OF NITROGEN INVERSION IN AMMONIA DERIVATIVES

Y.A. Chertykhina ^a, O.S. Lebed ^a, N.V. Kutsik-Savchenko ^a, A.S. Lib ^a, V.V. Ananieva ^b, K.V. Yanova ^a, A.V. Prosyanyk ^a*

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

* e-mail: prosyanykav@gmail.com

The structural, electronic and energy parameters in the ground and transition states of inversion of the amines H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH,$ and Cl) have been calculated by using DFT (PBE96/def2-tzvp) method. It was established that the increase of electronegativity of the substituents (the X atoms within the same period) leads to stabilization of the ground and transition states of the molecules. The increase in the inversion barriers is due to relative stabilization of the ground states, but not due to relative destabilization of the transition states. The inversion barriers rise with a decrease in conformational energies of the substituents, sums of valence angles at the nitrogen atoms, negative charges on them, energies of the nitrogen lone pairs and with an increase in s-character and population of the nitrogen lone pairs and difference between the energies of the nitrogen lone pairs in the ground and transition states. The main parameters that allow predicting the change of the nitrogen inversion barriers, independently of the type or volume of the XH_n substituent, are s-character of the nitrogen lone pairs and difference between the energies of the nitrogen lone pairs. In all other cases, the correlations were found only for the amines containing the elements of the same period at the nitrogen atom. All structural and electronic parameters of amines containing the X atoms from the second period are more sensitive to the changes of the XH_n substituents than the parameters of amines containing the X atoms from the third period.

Keywords: amines; inversion; barrier; pyramidal; charge; s-character; population; energy.

REFERENCES

- Lehn JM. Nitrogen inversion. *Top Curr Chem.* 1970; 15(3): 311-377. doi: 10.1007/BFb0050820.
- Blanco F, Alkorta I, Elguero J. Barriers about double carbon-nitrogen bond in imine derivatives (aldimines, oximes, hydrazones, azines). *Croat Chem Acta.* 2009; 82(1): 173-183.
- He S, Tan Y, Xiao X, Zhu L, Guo Y, Li M, et al. Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: a computational study. *J Mol Struct THEOCHEM.* 2010; 951(1-3): 7-13. doi: 10.1016/j.theochem.2010.03.029.
- Kutsik-Savchenko NV, Lebed OS, Prosyanyk AV. The effect of C-substituents on the topomerization mechanism, inversion barriers and electronic character of C=N bond in N-alkylimines: a theoretical study. *Comput Theor Chem.* 2015; 1072: 15-20. doi: 10.1016/j.comptc.2015.08.019.
- Chertykhina YA, Kutsik-Savchenko NV, Murashevych BV, Lebed OS, Tsygankov AV, Melnik II, et al. N-Derivatives of formaldimines: the reason for the high nitrogen inversion barriers in N-methyl- and N-chloroimines. *Eur Chem Bull.* 2020; 9(3): 107-113. doi: 10.17628/ecb.2020.9.107-113.
- Chertykhina YA, Lebed OS, Kutsik-Savchenko NV, Lib AS, Tsygankov AV, Prosyanyk AV. Vliyanie elektrootritsatel'nosti zamestitelei i vntrimolekulyarnykh vzaimodeystvii na bar'yery inversii proizvodnykh ammiaka [The effect of substituents electronegativity and intramolecular interactions on the inversion barriers of ammonia derivatives]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2018; (2): 51-59. (in Russian).
- Chertykhina YA, Kutsik-Savchenko NV, Lebed OS, Lib AS, Tsygankov AV., Prosyanyk AV. Vzaimosvyaz' mezhdu elektronnyimi parametrami atoma azota i vntrimolekulyarnymi vzaimodeystviyami v proizvodnykh ammiaka [The interrelation between the electronic parameters of nitrogen atom and intramolecular interactions in ammonia derivatives]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (2): 55-63. (in Russian). doi: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-55-63.
- Koch W, Holthausen MC. *A chemist's guide to density functional theory.* Weinheim: Wiley-VCH; 2001. 300 p.
- Schuchardt KL, Didier BT, Elsethagen T, Sun L, Gurumoorthi V, Chase J, et al. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *J Chem Inf Model.* 2007; 47(3): 1045-1052. doi: 10.1021/ci600510j.
- Granovsky AA. *Firefly version 8.2.0* [Internet]. Available from: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Gledening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, et al. *NBO 5.9.* Madison, WI: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin; 2012.
- Papousek D. The story of the ammonia molecule: ten years of investigation of molecular inversion. *J Mol Struct.* 1983; 100: 179-198. doi: 10.1016/0022-2860(83)90091-1.
- Andrews PR, Muntro SLA, Sadek M., Wong MG. The hybridization state of nitrogen as a conformational variable in biologically active molecules. *J Chem Soc Perkin Trans 2.* 1988; 711-718. doi: 10.1039/P29880000711.
- Khaikin LS, Grikina OE, Alcolea Palafox M, Vilkov LV. *Ab initio* calculations of the structure and inversion barriers of chloramide, H_2NCl , and N-chloro-N-methylmethanamine, $(CH_3)_2NCl$. *J Mol Struct THEOCHEM.* 1997; 417(3): 215-221. doi: 10.1016/S0166-1280(97)00009-2.
- Hassan A, Wazeer MIM, Perzanowski HP, Ali SA. Nitrogen inversion and N–O bond rotation in some hydroxylamine and isoxazolidine derivatives. *J Chem Soc Perkin Trans 2.* 1997; 411-418. doi: 10.1039/A604719J.