

УДК 547.415.3; 544.122.2; 544.18

*Ю.А. Чертихина, Н.В. Куцик-Савченко, А.В. Просяник***N-ПРОИЗВОДНЫЕ ФОРМАЛЬДИМИНОВ: ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ АТОМА АЗОТА**

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

Методом DFT (B3LYP) в базисном наборе 6-311+G(d,p) рассчитаны энергетические и электронные параметры инверсии атома азота в иминах $H_2C=NXH_n$ ($XH_n=H, CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$). Установлено, что барьеры инверсии коррелируют с χ -константами заместителей XH_n , а при отдельном рассмотрении иминов, содержащих элементы второго или третьего периодов у атома азота, с s-характером неподеленных электронных пар (НЭП) атомов азота. Основное влияние на барьер инверсии и s-характер НЭП атома азота оказывает электроотрицательность заместителя XH_n . Внутримолекулярные взаимодействия способствуют: а) снижению барьеров инверсии иминов; б) увеличению барьеров с ростом электроотрицательности заместителей XH_n , содержащих элементы второго периода (кроме C) и уменьшению – содержащих элементы третьего периода (кроме Cl); в) росту барьеров с уменьшением электроотрицательности заместителей XH_n , если X является элементом четвертой и пятой группы и уменьшению – шестой и седьмой группы Периодической системы. Противоположные векторы изменения энергий внутримолекулярных взаимодействий в основном обусловлены взаимодействиями НЭП гетероатомов X и орбиталей связей X–H с σ - и π -орбиталями связей C=N, взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$ и $nN \leftrightarrow \sigma_{CH_2}$ имеют подчиненное значение, а взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$ и $nN \rightarrow RY^*_X$ (в том числе, $nN \rightarrow 3d$) незначительны и практически не должны влиять на барьеры инверсии атома азота в рассмотренных иминах.

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

Введение

Величины барьеров инверсии атома азота в иминах определяются электронными и стерическими эффектами заместителей у иминогруппы [1–5]. Зачастую эти эффекты разделить нельзя и в большинстве случаев возможно лишь качественное описание влияния заместителей на барьеры инверсии.

Барьер плоскостной инверсии атома азота представляет собой разницу между энергиями переходного (ПС) и основного состояний (ОС) инвертирующей молекулы. В первом приближении его можно определить как минимальную энергию, необходимую для перехода неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота из sp^x -гибридного состояния в чистое p-состояние [6]. Соответственно, факторы, повышающие s-характер НЭП, стабилизируют ОС и увеличивают барьер инверсии.

Введение к иминному атому азота σ -электроакцепторных заместителей, содержащих НЭП на атоме, непосредственно находящемся у атома азота, приводит к увеличению барьеров инверсии [7]. Наблюдаемое повышение может быть обусловлено совместным влиянием увеличения s-характера НЭП атома азота, относительной стабилизации ОС вследствие уменьшения отталкивания между σ -связями атома азота в более компактном ОС и относительной дестабилизации ПС в результате увеличения отталкивания НЭП атома азота и гетероатома [1]. В настоящее время не существует теоретических работ, которые могли бы подтвердить или опровергнуть данные предположения. Показано лишь, что расчетные барьеры инверсии N-замещенных формальдиминов возрастают с увеличением электроотрицательности заместителей у атома азота [8]. Установление основных фак-

торов, определяющих барьеры инверсии в иминах при изменении заместителя у атома азота, является целью настоящей работы.

Методика расчетов

Все расчеты проведены с использованием метода DFT (B3LYP) [9] в базисном наборе атомных функций 6-311+G(d,p) [10] при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [11,12]. 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 [13].

Результаты и обсуждение

В качестве объектов исследования выбраны формальдимин I и его изоэлектронные N-производные II-IX, в которых минимизировано стерическое влияние заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии:



где $\text{XH}_n = \text{H}$ (I), CH_3 (II), NH_2 (III), OH (IV), F (V), SiH_3 (VI), PH_2 (VII), SH (VIII), Cl (IX).

Оценка влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии проведена с помощью подхода, приведенного в работах [14,15]. Все анализируемые взаимодействия разбиты на 5 групп, составленных, как правило, на основе учета альтернативных донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий одних и тех же связей (табл. 1) – НЭП атома азота с орбиталями метиленовой группы иминного атома углерода (гр. 1), с орбиталями связей X–H и НЭП заместителей X (гр. 2), с орбиталями Ридберга иминной группы (гр. 3), орбиталей связей X–H и метиленовой группы иминного фрагмента (гр. 4), орбиталей связей C=N и X–H, а также, C=N и НЭП атома X (гр. 5).

Донорно-акцепторные взаимодействия, стабилизирующие ОС (ПС), взяты со знаком «минус», а четырехэлектронные взаимодействия, дестабилизирующие рассматриваемые состояния, взяты со знаком «плюс». Суммарные энергии взаимодействий в каждой из групп приведены в строках ΣE^i . Суммарное влияние взаимодействий на барьер инверсии в каждой группе ($\Delta \Sigma E^i$) получено по формуле $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i(\text{ПС}) - \Sigma E^i(\text{ОС})$; отрицательные значения $\Delta \Sigma E^i$ указывают на снижение барьера инверсии за счет рассматриваемых взаимодействий, положительные – на его повышение. Значения $\Sigma \Sigma E^{1-5}$, $\Sigma \Delta \Sigma E^{2-5}$ и

$\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ получены суммированием соответствующих значений ΣE^i и $\Delta \Sigma E^i$ во всех группах.

Расчетные значения барьеров инверсии (ΔE_i^\ddagger) формальдиминов I–IX (табл. 2) удовлетворительно коррелируют с электроотрицательностью заместителей при атоме азота (χ -константы, табл. 3, ур. 1), повышаются симбатно увеличению s-характера НЭП атома азота (%s, ур. 2) и не обнаруживают зависимости от суммы энергий наиболее важных донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий ($\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$, ур. 3). Независимое от изменения энергий $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ увеличение значений ΔE_i^\ddagger с повышением электроотрицательности заместителей у атома азота указывает на доминирующее влияние электроотрицательности заместителей на барьеры инверсии.

При отдельном рассмотрении иминов II–V, содержащих у атома азота элементы второго периода, и иминов VI–IX, содержащих элементы третьего периода, значения ΔE_i^\ddagger хорошо коррелируют с s-характером НЭП атомов азота (ур. 4,5). Попытки обнаружения прямой зависимости значений ΔE_i^\ddagger от величин $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ отдельно для иминов II–V и VI–IX оказались неудачными; из корреляций выпадают данные для N-метил- (II) и N-хлорформальдимина (IX). При их исключении для иминов III–V и VI–VIII наблюдаются отличные корреляции. При этом, изменение значений $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ с увеличением электроотрицательности заместителей способствует повышению барьеров инверсии иминов III–V (ур. 8) и их снижению – для иминов VI–VIII (ур. 9).

С целью изучения влияния внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии и выяснения причин противоположных векторов изменения значений $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ для заместителей, содержащих элементы второго или третьего периодов, а также аномального поведения иминов II и IX, проведен анализ взаимодействий в каждой из рассмотренных ниже групп.

Априори, барьеры инверсии должны зависеть от энергий внутримолекулярных взаимодействий, прежде всего, оказывающих непосредственное влияние на энергию НЭП атома азота.

Взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями метиленовой группы (гр. 1, значения $\Delta \Sigma E^1$) в целом способствуют снижению барьеров инверсии. При этом, с увеличением электроотрицательности заместителей у атома азота, содержащих элементы второго периода, барьеры инверсии должны уменьшаться (ур. 8), тогда как для содержащих элементы третьего периода

Таблица 1

Энергии внутримолекулярных взаимодействий в иминах I–IX $H_2C=NXH_n$

XH _n (имин)		H(I)	Me(II)	NH ₂ (III)	OH(IV)	F(V)	SiH ₃ (VI)	PH ₂ (VII)	SH(VIII)	Cl(IX)
Гр.	Взаимодействие	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)
1	$nN \rightarrow \sigma^*_{CH_2}$	-57,9 (-185,1)	-68,7 (-191,3)	-57,4 (-166,5)	-38,6 (-178,4)	-30,7 (-183,4)	-77,1 (-168,8)	-66,4 (-154,1)	-49,0 (-144,7)	-35,5 (-163,8)
	$nN \leftrightarrow \sigma_{CH_2}$	60,1 (144,9)	73,2 (121,7)	60,1 (118,7)	45,4 (122,3)	34,4 (121,3)	77,9 (116,8)	77,6 (115,1)	59,5 (122,2)	42,3 (121,3)
	ΣE^1	2,2 (-40,2)	4,5 (-69,6)	2,7 (-47,8)	6,8 (-56,1)	3,7 (-62,1)	0,8 (-52,0)	11,2 (-39,0)	10,5 (-22,5)	6,8 (-42,5)
	$\Delta \Sigma E^1$	-42,4	-74,1	-50,5	-62,9	-65,8	-52,8	-50,2	-33,0	-49,3
2	$nN \rightarrow \sigma^*_{X-H}$	–	-32,3 (-85,1)	-37,1 (-125,5)	0,0 (-29,8)	–	-31,3 (-74,9)	-22,5 (-69,3)	-9,8 (-68,1)	–
	$nN \leftrightarrow \sigma_{X-H}$	–	49,9 (81,2)	60,4 (110,0)	35,2 (66,4)	–	26,3 (38,2)	34,8 (54,5)	31,8 (54,4)	–
	$nN \leftrightarrow nX$	–	–	0,0 (0,0)	18,6 (57,6)	39,3 (113,9)	–	0,0 (2,4)	5,1 (19,8)	34,2 (106,6)
	ΣE^2	–	17,6 (-3,9)	23,3 (-15,5)	53,8 (94,2)	39,3 (113,9)	-5,0 (-36,7)	12,3 (-12,4)	27,1 (6,1)	34,2 (106,6)
	$\Delta \Sigma E^2$	–	-21,5	-38,8	40,4	74,6	-31,7	-24,7	-21,0	72,4
3	$nN \rightarrow RY^*_{C=}$	-22,8 (-16,1)	-20,1 (-18,1)	-30,0 (-13,5)	-32,3 (-14,6)	-41,6 (-14,7)	-18,8 (-19,7)	-21,4 (-22,4)	-23,7 (-21,0)	-28,1 (-24,2)
	$nN \rightarrow RY^*_X$	-3,8 (-5,8)	-12,1 (-9,8)	-11,3 (-15,7)	-3,2 (-10,8)	0,0 (-9,0)	-14,2 (-15,8)	-12,0 (-22,7)	-10,5 (-36,3)	-6,0 (-38,2)
	ΣE^3	-26,6 (-21,9)	-32,2 (-27,9)	-41,3 (-29,2)	-35,5 (-25,4)	-41,6 (-23,7)	-33,0 (-35,5)	-33,4 (-45,1)	-34,2 (-57,3)	-34,1 (-62,4)
	$\Delta \Sigma E^3$	4,7	4,3	12,1	10,1	17,9	-2,5	-11,7	-23,1	-28,3
4	$\sigma_{N-X} \rightarrow \sigma^*_{CH_2}$	-34,2 (0,0)	-16,9 (0,0)	-8,4 (0,0)	-14,3 (0,0)	-17,3 (0,0)	-29,0 (0,0)	-25,7 (0,0)	-26,5 (0,0)	-28,9 (0,0)
	$\sigma_{CH_2} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$	-22,6 (-28,8)	-28,9 (-42,8)	-32,5 (-49,3)	-42,1 (-54,6)	-55,4 (-59,1)	-26,5 (-31,5)	-33,1 (-39,7)	-40,9 (-48,3)	-54,2 (-54,8)
	$\sigma_{N-X} \leftrightarrow \sigma_{CH_2}$	51,2 (12,9)	42,1 (11,7)	35,7 (7,1)	42,9 (8,5)	44,9 (7,9)	51,0 (10,8)	46,8 (13,4)	52,1 (13,8)	57,5 (14,7)
	ΣE^4	-5,6 (-15,9)	-3,7 (-31,1)	-5,2 (-42,2)	-13,5 (-46,1)	-27,8 (-51,2)	-4,5 (-20,7)	-12,0 (-26,3)	-15,3 (-34,5)	-25,6 (-40,1)
	$\Delta \Sigma E^4$	-10,3	-27,4	-37	-32,6	-23,4	-16,2	-14,3	-19,2	-14,5
5	$\sigma_{X-H} \rightarrow \sigma^*_{C=N}$	–	-15,2 (-38,9)	-8,8 (-34,1)	0,0 (-15,3)	–	-6,5 (-14,1)	0,0 (-12,7)	-8,9 (-6,3)	–
	$\sigma_{X-H} \rightarrow \pi^*_{C=N}$	–	-29,9 (-43,7)	-13,6 (-5,7)	-11,9 (0,0)	–	-12,4 (-18,9)	0,0 (-8,4)	0,0 (0,0)	–
	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma^*_{X-H}$	–	-27,2 (-23,1)	-7,4 (0,0)	-2,6 (0,0)	–	-21,6 (-18,1)	-8,5 (-11,3)	0,0 (0,0)	–
	$\sigma_{X-H} \leftrightarrow \pi_{C=N}$	–	48,6 (47,4)	13,7 (0,0)	12,5 (0,0)	–	21,5 (22,6)	17,8 (15,0)	0,0 (0,0)	–
	$\sigma_{X-H} \leftrightarrow \sigma_{C=N}$	–	15,4 (0,0)	3,6 (7,0)	0,0 (0,0)	–	2,3 (0,0)	5,4 (0,0)	5,3 (0,0)	–
	$nX \rightarrow \sigma^*_{C=N}$	–	–	-19,3 (-5,9)	-81,9 (-33,5)	-45,8 (-41,9)	–	-11,5 (-31,4)	-3,6 (-42,6)	-12,2 (-46,0)
	$nX \rightarrow \pi^*_{C=N}$	–	–	-37,4 (-197,9)	0,0 (-141,7)	-10,6 (-89,0)	–	-11,1 (-25,6)	-65,0 (-146,3)	-35,7 (-89,0)
	$nX \leftrightarrow \pi_{C=N}$	–	–	23,3 (3,2)	73,1 (2,8)	50,3 (0,0)	–	0,0 (0,0)	3,1 (2,8)	13,4 (6,5)
$nX \leftrightarrow \sigma_{C=N}$	–	–	56,2 (90,6)	10,3 (71,8)	24,4 (52,8)	–	22,0 (24,9)	54,2 (62,0)	38,9 (48,4)	

N-Derivatives of formalimine: effect of substituents electronegativity and intramolecular interactions on the nitrogen inversion barriers

Продолжение таблицы 1

ХН _n (имин)	H(I)	Me(II)	NH ₂ (III)	OH(IV)	F(V)	SiH ₃ (VI)	PH ₂ (VII)	SH(VIII)	Cl(IX)
ΣE ⁵	–	–8,3 (–58,3)	10,3 (–142,8)	–0,5 (–115,9)	18,3 (–78,1)	–16,7 (–28,5)	14,1 (–49,5)	–14,9 (–130,4)	4,4 (–80,1)
ΔΣE ⁵	–	–50,0	–153,1	–115,4	–96,4	–11,8	–63,6	–115,5	–84,5
ΣΔΣE ²⁻⁵	–5,6	–94,6	–216,8	–97,5	–27,3	–62,2	–114,3	–178,8	–54,9
ΣΣE ¹⁻⁵	–30,0 (–78,0)	–22,1 (–190,8)	–10,2 (–277,5)	11,1 (–149,3)	–8,1 (–101,2)	–58,4 (–173,4)	–7,8 (–172,3)	–26,8 (–238,6)	–14,3 (–118,4)
ΣΔΣE ¹⁻⁵	–48,0	–168,7	–267,3	–160,4	–93,1	–115,0	–164,5	–211,8	–104,1

Таблица 2

Барьеры инверсии, s-характер НЭП атома азота
иминов I–IX H₂C=NXH_n

Имин	ХН _n	ΔE _i [‡] , кДж/моль	%s	χ	σ _i
I	H	113,9	39,0	2,20	0,03
II	Me	117,9	30,6	2,55	0,01
III	NH ₂	141,8	33,3	3,12	0,08
IV	OH	237,6	42,4	3,55	0,33
V	F	311,7	49,1	4,00	0,45
VI	SiH ₃	30,9	28,8	1,90	0,06
VII	PH ₂	47,3	32,5	2,17	0,09
VIII	SH	89,6	40,7	2,65	0,30
IX	Cl	194,4	48,6	3,05	0,42

– увеличиваться (ур. 9); исключение, как и ранее, составляют N-метил- (II) и N-хлорформальдимин (IX). Противоположное влияние значений ΔΣE¹ и ΣΔΣE¹⁻⁵ на изменение барьеров инверсии указывает, что первые не могут быть причиной наблюдающихся изменений значений ΣΔΣE¹⁻⁵. Несмотря на большую энергию взаимодействий nN→σ*_{CH₂} и nN↔σ*_{CH₂}, особенно в ПС, они не вносят определяющий вклад в изменение значений ΣΔΣE¹⁻⁵ (максимальный интервал изменений ΔΣE¹ составляет 41,2 кДж/моль, а ΣΔΣE¹⁻⁵–163,3 кДж/моль). Более того, значения ΔΣE¹ не могут объяснить наблюдающегося резкого увеличения барьеров инверсии с ростом электроотрицательности заместителей у атома азота при движении вдоль по периоду и их снижения при движении вниз по группе; наоборот, в последнем случае изменение значений ΔΣE¹ должно приводить к увеличению барьеров инверсии. Величины ΔΣE¹ не позволяют объяснить и аномальные значения ΣΔΣE¹⁻⁵ для иминов II и IX.

Следует отметить необходимость совместного рассмотрения донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий при оценке их влияния на рассматриваемые здесь и ниже параметры. Например, для N-фторформальдимины (V) изменение энергий взаимодействий

nN→σ*_{CH₂} при переходе из основного в переходное состояние составляет 152,7 кДж/моль, тогда как при совместном учете донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий – всего 65,7 кДж/моль. При этом энергии взаимодействий значительно больше в ПС, чем в ОС, и для донорно-акцепторных составляют 144,7 – 191,3 и 30,7 – 77,1 кДж/моль, а для четырехэлектронных – 115,1 – 144,9 и 34,4 – 77,9 кДж/моль, соответственно. Таким образом, донорно-акцепторные взаимодействия должны оказывать доминирующее влияние на общее изменение энергий в рассматриваемой группе. Энергии взаимодействий nN→σ*_{CH₂} для иминов II–V и VI–IX в ОС коррелируют со значениями барьеров инверсии (ур. 10, 11); в ПС корреляции наблюдаются только для иминов III–V и VI–VIII (ур. 12, 13). Противоположные знаки ρ в уравнениях 8, 9 обусловлены соответствующими знаками ρ в уравнениях 12, 13 для ПС, что подтверждает доминирующую роль донорно-акцепторных взаимодействий в ПС на изменение барьеров инверсии.

Взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями заместителя ХН_n (гр. 2, значения ΔΣE²) должны приводить к существенному повышению барьеров инверсии с увеличением электроотрицательности заместителей вдоль периодов (ур. 14, 15); увеличение значений ΔΣE² для второго и третьего периодов достигает 96,1 и 104,0 кДж/моль, соответственно. Основной вклад в изменение значений ΔΣE² оказывают взаимодействия неподеленных электронных пар атома азота и гетероатома (nN↔nX), в большей мере дестабилизирующие ПС. Но лишь взаимодействия nN↔nF(Cl), сильно отличающиеся в ПС и ОС – на 74,6 (72,4) кДж/моль – могут обеспечить значительное повышение барьеров инверсии. Взаимодействия гр. 2, по нашему мнению, в основном ответственны за симбатное изменение значений ΣΔΣE¹⁻⁵ для иминов III–V (абсолютные изменения значений ΔΣE² и ΣΔΣE¹⁻⁵ составляют 113,4 и 174,1 кДж/моль, со-

Таблица 3

Параметры зависимостей барьеров инверсии в иминах I–IX от электроотрицательности заместителей, s-характера НЭП атома азота и энергий внутримолекулярных взаимодействий ($Y=\rho X+C$)

Ур. №	Имины	Состояние	X	Y	c	C	s	r
1	I–IX	–	χ	ΔE_i^{\neq}	125,36	208,08	0,01	0,95
2	I–IX	ОС	% s	ΔE_i^{\neq}	9,75	230,96	53,61	0,81
3	I–IX	–	$\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$	ΔE_i^{\neq}	0,27	182,19	89,17	0,19
4	II–V	ОС	% s	ΔE_i^{\neq}	10,53	–207,15	2,39	1,00
5	VI–IX	ОС	% s	ΔE_i^{\neq}	8,06	–212,91	18,44	0,97
6	II–V	ОС	χ	%s	13,29	–5,03	2,14	0,97
7	VI–IX	ОС	χ	%s	17,26	–4,53	0,59	0,99
8	III–V	–	$\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$	ΔE_i^{\neq}	0,97	398,54	3,98	1,00
9	VI–VIII	–	$\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$	ΔE_i^{\neq}	–1,51	–136,94	15,41	–0,97
10	III–V	–	ΔE^1	ΔE_i^{\neq}	–10,09	–372,15	19,40	–0,96
11	VI–VIII	–	ΔE^1	ΔE_i^{\neq}	6,95	425,33	9,97	0,99
12	II–V	ОС	E^a	ΔE_i^{\neq}	5,03	448,23	19,46	0,98
13	VI–IX	ОС	E^a	ΔE_i^{\neq}	3,76	304,91	24,55	0,94
14	III–V	ПС	E^a	ΔE_i^{\neq}	–9,69	–1475,97	10,93	–0,99
15	VI–VIII	ПС	E^a	ΔE_i^{\neq}	5,82	1017,55	22,18	0,93
16	II–V	–	ΔE^2	ΔE_i^{\neq}	1,63	179,91	22,58	0,97
17	VI–IX	–	ΔE^2	ΔE_i^{\neq}	1,45	91,86	14,23	0,98
18	II–VI	–	ΔE^3	ΔE_i^{\neq}	13,00	58,94	51,86	0,81
19	VI–IX	–	ΔE^3	ΔE_i^{\neq}	–5,63	–1,77	34,07	–0,89
20	II–VI	ОС	E^b	ΔE_i^{\neq}	–9,35	–87,52	34,47	–0,92
21	VI–IX	ОС	E^b	ΔE_i^{\neq}	–18,17	–327,44	16,23	–0,97
22	II–VI	ОС	E^b	ΔE_i^{\neq}	14,80	300,69	12,27	0,99
23	VI–IX	ОС	E^b	ΔE_i^{\neq}	20,87	313,39	12,88	0,98
24	III–V	–	ΔE^5	ΔE_i^{\neq}	2,94	588,21	7,99	0,99
25	VI–VIII	–	ΔE^5	ΔE_i^{\neq}	–1,42	20,32	14,66	0,97
26	III–V	–	ΣE^{η}	ΔE_i^{\neq}	4,15	688,81	20,81	0,95
27	VI–VIII	–	ΣE^{η}	ΔE_i^{\neq}	–1,26	48,43	1,14	1,00
28	III–V	–	ΔE^{2-5}	ΔE_i^{\neq}	0,88	33,00	4,83	1,00
29	VI–VIII	–	ΔE^{2-5}	ΔE_i^{\neq}	–1,27	–40,30	10,94	–0,98

Примечание: ^{a)} – Энергия взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{C=N}^*$; ^{b)} – Энергия взаимодействия $nN \rightarrow RY_{C=N}^*$; ^{c)} – Энергия взаимодействия $nN \rightarrow RY_X^*$; ^{d)} – Сумма энергий взаимодействий $nX \rightarrow \sigma_{C=N}^*$, $nX \leftrightarrow \sigma_{C=N}$, $nX \rightarrow \pi_{C=N}^*$ и $nX \leftrightarrow \pi_{C=N}$.

ответственно). Обращает на себя внимание резкое – на 88,3 кДж/моль – увеличение значений $\Delta \Sigma E^2$ при переходе от N-сульфидрилформальдимины (VIII) к N-хлорформальдимину (IX), близкое к изменению значений $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ для этой пары иминов (108 кДж/моль). Вероятно, именно взаимодействие $nN \leftrightarrow nCl$ в основном отвечает за аномальное значение $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ для имина IX.

Взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями Ридберга соседних атомов (гр. 3, значения $\Delta \Sigma E^3$) с ростом электроотрицательности заместителей у атома азота должны приводить к увеличению значений ΔE_i^{\neq} для иминов II–V (ур. 16) и к их уменьшению для иминов VI–IX (ур. 17). Векторы изменений энергий взаимо-

действий $\Delta \Sigma E^3$ совпадают с векторами изменений значений $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$, но энергии взаимодействий $\Delta \Sigma E^3$ оказывают незначительное влияние на величины $\Sigma \Delta \Sigma E^{1-5}$ (абсолютные изменения значений $\Delta \Sigma E^3$ для иминов II–V и VI–IX составляют 13,6 и 25,8 кДж/моль, соответственно). Необходимо отметить, что энергия взаимодействий $nN \rightarrow RY_{C=N}^*$ возрастает, а взаимодействий $nN \rightarrow RY_X^*$ уменьшается с увеличением электроотрицательности заместителей у атома азота в каждом из рассматриваемых периодов (ур. 18–21).

Взаимодействия орбиталей связи N–X с орбиталями метиленовой группы (гр. 4, значения $\Delta \Sigma E^4$) в целом должны приводить к снижению барьеров инверсии и не оказывать значи-

тельного влияния на изменение энергий взаимодействий $\Sigma\Delta E^{1-5}$. Они способствуют небольшому увеличению значений ΔE_i^{\neq} с увеличением электроотрицательности атомов X в иминах III–V и практически не влияют на барьеры инверсии иминов VI–IX.

Ключевое влияние на изменение энергий $\Sigma\Delta E^{1-5}$ оказывают взаимодействия НЭП гетероатомов X и орбиталей σ -связей X–N с σ - и π -орбиталями связей C=N (гр. 5, значения $\Delta\Sigma E^5$), поскольку значения $\Delta\Sigma E^5$, для иминов III–V, VIII, IX значительно превышают суммарные энергии взаимодействий групп 1–4. Взаимодействия этой группы также должны приводить к снижению значений ΔE_i^{\neq} , но с увеличением электроотрицательности заместителя у атома азота барьеры инверсии за счет взаимодействий гр. 5 для иминов III–V должны повышаться (ур. 22), а для иминов VI–VIII – снижаться (ур. 23), что соответствует векторам изменений энергий $\Sigma\Delta E^{1-5}$ для этих иминов. Исключение, как и ранее, составляют данные для иминов II, IX, которые обнаруживают аномально малые значения $\Delta\Sigma E^5$. Доминирующее влияние на величины $\Delta\Sigma E^5$ оказывают взаимодействия НЭП атомов X с σ - и π -орбиталями связей C=N (ур. 24, 25). Это наблюдение указывает, что аномально малое значение $\Sigma\Delta E^{1-5}$ для N-хлорформальдимида (IX) обусловлено взаимодействиями НЭП атомов хлора с НЭП атома азота и орбиталями связей C=N. Скорее всего, аномально малое значение $\Sigma\Delta E^{1-5}$ для N-метилформальдимида (II) вызвано отсутствием взаимодействий этого типа.

В большинстве случаев рассмотренные внутримолекулярные донорно-акцепторные и четырехэлектронные взаимодействия в иминах I–IX увеличиваются в ПС по сравнению с ОС; исключение составляют взаимодействия $pN \rightarrow RY^*_{C=N}$, $\sigma_{N-X} \rightarrow \sigma^*_{CH_2}$, $\sigma_{N-X} \leftrightarrow \sigma_{CH_2}$, $\sigma_{X-H} \leftrightarrow \pi_{C=N}$, $\sigma_{X-H} \leftrightarrow \sigma_{C=N}$ и $pX \leftrightarrow \sigma_{C=N}$. Отрицательные значения $\Sigma\Delta E^{1-5}$, наблюдающиеся для всех рассматриваемых иминов, свидетельствуют, с одной стороны, что донорно-акцепторные взаимодействия оказывают доминирующее влияние на общее изменение энергий внутримолекулярных взаимодействий, с другой – способствуют снижению барьеров инверсии, независимо от заместителей у атома азота. Отталкивание между σ -связями атома азота и между неподеленными электронными парами атома азота и гетероатома действительно меньше в ОС и способствуют увеличению барьеров инверсии. Однако суммарное влияние донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий имеет второсте-

пенный вклад в изменение барьеров инверсии при рассматриваемом изменении электроотрицательности заместителей у атома азота.

Отдельного рассмотрения заслуживает анализ влияния атома X в заместителе у азота на барьеры инверсии изоэлектронных иминов II–IX, учитывая, что наблюдаемые барьеры в основном определяются электроотрицательностью заместителей у атома азота, а аналогичное строение внешних электронных оболочек атомов X, находящихся в одной группе периодической системы, предполагает подобие внутримолекулярных взаимодействий в соответствующих парах рассматриваемых иминов.

Взаимодействия НЭП атома азота с НЭП атома X и/или орбиталями связей X–N (гр. 2) с уменьшением электроотрицательности атома X при движении вниз по группе способствуют повышению барьеров инверсии для элементов пятой группы и понижению – для элементов остальных групп периодической системы. Разница в значениях $\Delta\Sigma E^2$, как правило, невелика (2,2–14,8 кДж/моль) и за исключением элементов шестой группы (56,3 кДж/моль) не может оказывать существенного влияния на наблюдаемое снижение значений ΔE_i^{\neq} . Следует отметить, что взаимодействия типа $pN \leftrightarrow pX$ могут способствовать значительному повышению барьеров инверсии только в N-галогенформальдимидах V, IX.

Взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями Ридберга соседних атомов – X и C= (гр. 3) при движении вниз по группе также способствуют снижению барьеров инверсии; при этом минимальная разница в значениях $\Delta\Sigma E^3$ наблюдается для элементов четвертой группы (6,7 кДж/моль), максимальная – для седьмой (46,1 кДж/моль). Вклад этих взаимодействий в уменьшение барьеров инверсии несопоставим с наблюдающимся их снижением на 87,0–148,0 кДж/моль. Соответственно, взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями Ридберга атомов X и C= не могут быть ответственными за снижение барьеров инверсии, прежде всего, в N-силлформальдимида (VI) относительно N-метилформальдимида (II).

Взаимодействия орбиталей связи N–X с орбиталями метиленовой группы (гр. 4) при движении вниз по группе вообще способствуют незначительному повышению барьеров инверсии (разница в значениях $\Delta\Sigma E^4$ составляет 8,9 – 22,7 кДж/моль).

Взаимодействия НЭП гетероатомов X и орбиталей связей X–N с σ - и π -орбиталями σ -

связей C=N (гр. 5) оказывают решающее влияние на изменение сумм энергий внутримолекулярных взаимодействий гр. 2–5 ($\Sigma\Delta E^{2-5}$). Однако изменения значений ΔE^5 должны приводить, как правило, к значительному увеличению барьеров инверсии с уменьшением электроотрицательности атома X в группе Периодической системы. Разница значений ΔE^5 для элементов четвертой – шестой групп составляет 38,3–104,8 кДж/моль; лишь в случае элементов седьмой группы (12,1 кДж/моль) она не должна оказывать существенного влияния на изменение значений ΔE_i^\ddagger .

Анализ значений $\Sigma\Delta E^{2-5}$, в которых учтены все взаимодействия, вызванные заменой атома X, обнаруживает, что они способствуют:

а) снижению барьеров инверсии всех рассматриваемых иминов;

б) увеличению значений ΔE_i^\ddagger с ростом электроотрицательности атома X для элементов второго периода (кроме атома углерода, имин II) (ур. 26) и уменьшению – для элементов третьего периода (кроме атома хлора, имин IX) (ур. 27);

в) повышению барьеров инверсии с уменьшением электроотрицательности атома X в четвертой и пятой группах и уменьшению – в шестой и седьмой группах Периодической системы.

Полученные данные убедительно говорят о том, что барьеры инверсии атома азота в исследованных имидах в основном зависят от электроотрицательности заместителей у атома азота, а внутримолекулярные взаимодействия, несмотря на большую суммарную энергию, имеют подчиненное значение.

Выводы

В изоэлектронных N-замещенных формальдимидах основное влияние на барьеры инверсии и s-характер НЭП атомов азота оказывает электроотрицательность заместителей XN_n . Суммарное влияние донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий имеет подчиненное значение и способствует снижению барьеров инверсии формальдимидов; основной вклад вносят донорно-акцепторные взаимодействия. Отталкивание между σ -связями атома азота и между неподеленными электронными парами атома азота и гетероатома с увеличением электроотрицательности последнего уменьшается в ОС и, наоборот, способствуют увеличению барьеров инверсии. Сумма внутримолекулярных взаимодействий с увеличением электроотрицательности заместителей XN_n , содержащих эле-

менты второго периода (кроме C), способствует повышению барьеров инверсии, тогда как для содержащих элементы третьего периода (кроме Cl) – их уменьшению; с ростом электроотрицательности заместителей XN_n в четвертой и пятой группах Периодической системы барьеры снижаются, а в шестой и седьмой группах – повышаются. Противоположные векторы изменения энергий внутримолекулярных взаимодействий в основном обусловлены взаимодействиями НЭП гетероатомов X и орбиталей σ -связей X–N с σ - и π -орбиталями связей C=N, взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$ и $nN \leftarrow \sigma_{CH_2}^*$ имеют подчиненное значение, а взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{X-N}^*$ и $nN \rightarrow RY_X^*$ (в том числе, $nN \rightarrow 3d$) незначительны и практически не должны влиять на барьеры инверсии атома азота в рассмотренных имидах. Аномальное значение суммарной энергии взаимодействий для N-хлорформальдимида обусловлено взаимодействиями НЭП атомов хлора с НЭП атома азота и связями C=N, а в случае N-метилформальдимида – отсутствием этих взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* Nitrogen inversion experiment and theory // *Top. Curr. Chem.* – 1970. – Vol.15. – No.3. – P.311-377.
2. *Kessler H.* Detection of hindered rotation and inversion by NMR spectroscopy // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1970. – Vol.9. – No.3. – P.219-235.
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., Zhu L., Guo Y., Li M., Tian A., Pu X., Wong N.-B. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2010. – Vol.951. – No.1-3. – P.7-13.
4. *Куцук-Савченко Н.В., Лебедь О.С., Просяник А.В.* Влияние заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии атома азота в HN-имидах // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2015. – № 2. – С.45-52.
5. *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.
6. *Brown C., Grayson B.T., Hudson R.F.* Z-E isomerisation of N-sulphenylimines // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1979. – No.4. – P.427-434.
7. *Kessler H., Leibfritz D.* Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XVIII Vergleich der Inversionsgeschwindigkeiten am doppelt gebundenen Stickstoff bei Guanidinen und Imidazolidinimininen // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1970. – Vol.737. – No.1. – P.53-60.

8. Blanco F., Alkorta I., de la Cierva J., 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.

9. Koch W., Holthausen M.C. A chemist's guide to density functional theory. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2001. – 300 p.

10. 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.

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

12. Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0 [Electronic resource]. – Access mode: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

13. NBO 5.9 / 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, 2012.

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

15. Куцик-Савченко Н.В., Лебедь О.С., Просяник А.В. HN- и N-метилимины формальдегида, ацетальдегида и ацетона: электронное строение и барьеры инверсии атома азота // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія.* – 2015. – Т.23. – № 1. – С.21-29.

Поступила в редакцію 23.05.2017

N-DERIVATIVES OF FORMALDIMINE: EFFECT OF SUBSTITUENTS ELECTRONEGATIVITY AND INTRAMOLECULAR INTERACTIONS ON THE NITROGEN INVERSION BARRIERS

Y.A. Chertihina, N.V. Kutsik-Savchenko, A.V. Prosyaniuk
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The energy and electronic parameters of the nitrogen atom inversion in imines $H_2C=NXH_n$ (where $XH_n = H, CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH,$ and Cl) have been calculated using DFT (B3LYP/6-311+G (d,p)) method. It has been established that the inversion barriers correlate with the χ -constants of the XH_n substituents. When imines containing elements of the second or third periods at the nitrogen atom are considered separately, the inversion barriers correlate with the s-character of the lone pairs (LP) of nitrogen atoms. The electronegativity of the substituent XH_n has a decisive influence on the inversion barrier and s-character of the nitrogen lone pair. The intramolecular interactions promote the following effects: (a) reducing the inversion barriers of imines, (b) increasing the barriers with an increase in the electronegativity of XH_n substituents containing elements of the second period (except C), and their decrease for XH_n substituents containing elements of the third period (except Cl), and (c) increasing the barriers with a decrease in the electronegativity of XH_n substituents, if X is an element from the fourth and fifth groups, and decreasing the barriers if X is an element from the sixth or seventh groups of the periodic table. The opposite vectors of energy change of intramolecular interactions are mainly determined by the interactions of lone pairs of heteroatoms X and the orbitals of the X-H bonds with σ - and π -orbitals of C=N bonds; $nN \rightarrow \sigma_{CH_2}$ and $nN \leftarrow \sigma_{CH_2}$ interactions have a minor importance, and $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$ and $nN \rightarrow RY_x^*$ interactions (including $nN \rightarrow 3d$) are insignificant and practically should not affect the barriers of the nitrogen atom inversion in the considered imines.

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. Kessler H. Detection of hindered rotation and inversion by NMR spectroscopy. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 1970, vol. 9, no. 3, pp. 219-235.
3. He S., Tan Y., Xiao X., Zhu L., Guo Y., Li M., Tian A., Pu X., Wong N.-B. 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.
4. Kutsik-Savchenko N.V., Lebed' O.S., Prosyaniuk O.V. Vliyanie zamestitelei u iminnogo atoma ugleroda na bar'ery inversii atoma azota v HN-iminakh [Effect of substituents at the imine carbon on the nitrogen inversion barriers in the HN-imines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, no. 2, pp. 45-52. (in Russian).
5. 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 CN bond in N-alkylimines: a theoretical study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, vol. 1072, pp. 15-20.

6. Brown C., Grayson B.T., Hudson R.F. Z-E isomerisation of N-sulphenylimines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1979, pp. 427-434.

7. Kessler H., Leibfritz D. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XVIII Vergleich der Inversionsgeschwindigkeiten am doppelt gebundenen Stickstoff bei Guanidinen und Imidazolidinimininen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1970, vol. 737, no. 1, pp. 53-60. (in German).

8. Blanco F., Alkorta I., de la Cierva J., Elguer J. Barriers about double carbon-nitrogen bond in imine derivatives (aldimines, oximes, hydrazones, azines). *Croatia Chemica Acta*, 2009, vol. 82, no. 1, pp. 173-183.

9. Koch W., Holthausen M.C., *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001. 300 p.

10. 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.

11. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., 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.

12. Granovsky A.A., *Firefly version 8.2.0* [Electronic resource]. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

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

14. Kutsik-Savchenko N.V., Lebed' O.S., Prosyaniuk O.V. NH- i N-alkilformal'diminy: elektronnoe stroenie i bar'ery inversii atoma azota [NH- and N-alkylformaldimines: electronic structure and barriers of nitrogen inversion]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, no. 1, pp. 15-23. (in Russian).

15. Kutsik-Savchenko N.V., Lebed' O.S., Prosyaniuk O.V. HN- i N-metiliminy formal'degida, atsetal'degida i atsetona: elektronnoe stroenie i bar'ery inversii atoma azota [The HN- and N-methylimines of formaldehyde, acetaldehyde and acetone: electronic structure and nitrogen inversion barriers]. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*, 2015, vol. 23, no. 1, pp. 21-29. (in Russian).