

УДК 547.415.3; 544.122.2; 544.18

Ю.А. Чертихина <sup>a</sup>, Н.В. Куцик-Савченко <sup>a</sup>, А.В. Цыганков <sup>b</sup>, А.В. Просяник <sup>a</sup>**N-ПРОИЗВОДНЫЕ ФОРМАЛЬДИМИНОВ: ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫМИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ АТОМОВ**<sup>a</sup> ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр<sup>b</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Методом DFT (B3LYP) в базисном наборе 6-311+G(d,p) рассчитаны энергетические и электронные параметры основных (ОС) и переходных состояний (ПС) инверсии изоэлектронных иминов  $H_2C=NXH_n$  ( $XH_n=CH_3(I)$ ,  $NH_2(II)$ ,  $OH(III)$ ,  $F(IV)$ ,  $SiH_3(V)$ ,  $PH_2(VI)$ ,  $SH(VII)$ ,  $Cl(VIII)$ ). Установлено, что при отдельном рассмотрении иминов I–IV и V–VIII энергии неподеленных электронных пар (НЭП) атомов азота уменьшаются, а их разность между ПС и ОС инверсии, s-характер и заселенность НЭП возрастают с увеличением  $\sigma_1$ - и  $\chi$ -констант заместителей  $XH_n$ . Энергии внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий (ВВ), в которых участвуют НЭП атомов азота, и отрицательные заряды на атомах азота всегда больше для ПС и, как правило, уменьшаются с увеличением электроотрицательности атомов X вдоль периода и s-характера НЭП атома азота. Заряды на атомах азота изменяются антибатно суммарным энергиям ВВ. Электроотрицательность заместителя  $XH_n$  оказывает доминирующее влияние на изменение s-характера НЭП, заряда на атоме азота и валентного угла  $C=N-X$ ; заселенность НЭП в основном определяется энергиями донорно-акцепторных взаимодействий. Рассмотрены механизмы влияния электроотрицательности заместителей на энергии ВВ. Заряды на иминных атомах углерода пропорциональны энергиям взаимодействий орбиталей атомов X и иминогруппы; электронодонорная способность заместителей  $XH_n$  в целом возрастает в рядах  $C < F < O < N$  и  $Si < P < Cl < S$ , что соответствует изменению сумм энергий донорно-акцепторных ВВ орбиталей  $\sigma$ -связей C–H, Si–H и НЭП гетероатомов с разрыхляющими орбиталями группы C=N. Доминирующее влияние на изменение зарядов на иминных атомах углерода для иминов с элементами второго периода у атома азота оказывает электроотрицательность заместителей, тогда как для иминов с элементами третьего периода – энергии ВВ.

**Ключевые слова:** имины, инверсия, внутримолекулярные взаимодействия, электроотрицательность, заряд, теория функционала плотности.

**Введение**

Одной из классических проблем стереохимии является инверсия атома азота. Особое внимание уделяется процессам Z,E-изомеризации в имидах, происходящих, как правило, путем инверсии, энергетический барьер которой определяется 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. В последнее время появились работы, в которых рассматривается количественное влия-

ние электроотрицательности заместителей у иминной группы и некоторых внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии и s-характер неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота [3–8]. В частности, показано, что в изоэлектронных N-замещенных формальдимидах внутримолекулярные взаимодействия в целом способствуют снижению барьеров инверсии, но благоприятствуют их увеличению с ростом электроотрицательности заместителей  $XH_n$  у атома азота, содержащих элементы второго периода, и уменьшению – содержащих элементы третьего периода; способствуют уве-

личению барьеров с уменьшением электроотрицательности заместителей  $XH_n$ , когда X элемент четвертой и пятой группы и уменьшению – когда X элемент шестой и седьмой группы Периодической системы [8].

Однако до настоящего времени не достаточно исследована взаимосвязь донорно-акцепторных внутримолекулярных взаимодействий (ВВ) и электронных параметров атомов, входящих в триаду  $C=N-X$ , особенно, атомов азота. В то же время, изменение зарядов на этих атомах, их заселенностей и s-характера должны оказывать значительное влияние на барьеры инверсии иминов.

В данной работе рассмотрено влияние заместителей у атома азота в основных и переходных состояниях инверсии N-производных формальдимина на энергии донорно-акцепторных внутримолекулярных взаимодействий и их взаимосвязь с электронными параметрами атомов иминогруппы.

#### **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 изоэлектронные N-производные формальдимина I–VIII, в которых минимизировано стерическое влияние заместителей у иминового атома углерода на барьеры инверсии:



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

Аналогичное строение внешних электронных оболочек атомов X позволяет максимально корректно исследовать влияние заместителей у атома азота на энергии ВВ и их взаимосвязь с энергетическими и электронными параметрами атомов группы  $C=N$ . Оценка влияния внутримолекулярных взаимодействий на электронные параметры иминов проведена с помощью подхода, приведенного в работе [7]. Все анализируемые взаимодействия разбиты на 3 группы

(табл. 1), включающие в себя взаимодействия НЭП атома азота с орбиталями метиленовой группы и орбиталями Ридберга атомов, находящихся при атоме азота (гр. 1), орбиталей связей X–N и метиленовой группы (гр. 2) и орбиталей связи  $C=N$  и атома X (гр. 3). Для анализа полученных данных рассчитаны алгебраические суммы энергий внутримолекулярных взаимодействий (табл. 1,  $\Sigma E_i$ ), оказывающих, по нашему мнению, основное влияние на рассматриваемый параметр; при этом энергии альтернативных взаимодействий, учитывающих перенос электронной плотности от или к определенному атому или группе (например,  $\sigma_{N-X} \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$  и  $\sigma_{CH_2} \rightarrow \sigma_{N-X}^*$ ), взяты с противоположными знаками.

Рассматриваемые параметры атомов азота (табл. 2) должны зависеть, прежде всего, от электронно-акцепторных способностей заместителей  $XH_n$  и сумм энергий ВВ  $\Sigma E1-\Sigma E3$  (табл. 1; энергии отдельных ВВ, переносящих электронную плотность от атома азота, взяты со знаком «+», а к атому азота – со знаком «-»). Анализ расчетных данных для иминов I–VIII показывает, что для основных (ОС) и переходных (ПС) состояний инверсии суммы  $\Sigma E1-\Sigma E3$ , как правило, уменьшаются с ростом  $\sigma_i$ -констант [14], учитывающих индукционное влияние заместителей  $XH_n$ ; следовательно, увеличение электронно-акцепторной способности заместителя  $XH_n$  должно приводить к уменьшению влияния ВВ на исследуемый параметр. Лучшие коэффициенты корреляций ( $r$ ) наблюдаются для сумм  $\Sigma E1$  и  $\Sigma E2$  (табл. 3, ур. 1–4) и ухудшаются при использовании сумм  $\Sigma E3$  ( $r=-0,86$  (ОС) и  $-0,77$  (ПС)). При отдельном рассмотрении иминов, содержащих у атома азота элементы второго (I–IV) или третьего (V–VIII) периодов, коэффициенты  $r$ , как правило, возрастают, особенно для значений  $\Sigma E2$  (ур. 5–8). При использовании  $\chi$ -констант [4], характеризующих электроотрицательность заместителей у атома азота, корреляции наблюдаются лишь при отдельном рассмотрении иминов I–IV и V–VIII; лучшие значения  $r$  также соответствуют суммам  $\Sigma E2$  (ур. 9–12). Поэтому далее в этом разделе при отдельном рассмотрении иминов I–IV и V–VIII приведены данные только для корреляций с использованием сумм  $\Sigma E2$  и  $\sigma_i$ -констант. Арифметические суммы энергий взаимодействий групп 1, 2 или 1–3, как правило, не обнаруживают взаимосвязи со значениями  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -констант, что подтверждает правильность выбранного подхода для анализа.

Суммы энергий  $\Sigma E_i$  всегда больше для пе-

Таблица 1

Энергии внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий в иминах I–VIII  $H_2C=NXH_n$  (кДж/моль)

Гр.	$E^i$	$XH_n$ Взаимодействие	Me	NH <sub>2</sub>	OH	F	SiH <sub>3</sub>	PH <sub>2</sub>	SH	Cl
			OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)
1	$E^1$	$nN \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$	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)
	$E^2$	$nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$	32,3 (85,1)	37,1 (125,5)	0,0 (29,8)	–	31,3 (74,9)	22,5 (69,3)	9,8 (68,1)	–
	$E^3$	$nN \rightarrow RY_{C=}^*$	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)
	$E^4$	$nN \rightarrow RY_X^*$	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)
2	$E^5$	$\sigma_{N-X} \rightarrow \sigma_{CH_2}^*$	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)
	$E^6$	$\sigma_{CH_2} \rightarrow \sigma_{N-X}^*$	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)
3	$E^7$	$\sigma_{X-H} \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	15,2 (38,9)	8,8 (34,1)	0,0 (15,3)	–	6,5 (14,1)	0,0 (12,7)	8,9 (6,3)	–
	$E^8$	$\sigma_{X-H} \rightarrow \pi_{C=N}^*$	29,9 (43,7)	13,6 (5,7)	11,9 (0,0)	–	12,4 (18,9)	0,0 (8,4)	0,0 (0,0)	–
	$E^9$	$\pi_{C=N} \rightarrow \sigma_{X-H}^*$	27,2 (23,1)	7,4 (0,0)	2,6 (0,0)	–	21,6 (18,1)	8,5 (11,3)	0,0 (0,0)	–
	$E^{10}$	$nX \rightarrow \sigma_{C=N}^*$	–	19,3 (5,9)	81,9 (33,5)	45,8 (41,9)	–	11,5 (31,4)	3,6 (42,6)	12,2 (46,0)
	$E^{11}$	$nX \rightarrow \pi_{C=N}^*$	–	37,4 (197,9)	0,0 (141,7)	10,6 (89,0)	–	11,1 (25,6)	65,0 (146,3)	35,7 (89,0)
$\Sigma E1^a)$			133,2 (304,3)	135,8 (321,2)	74,1 (233,6)	72,3 (207,1)	141,4 (279,2)	122,3 (268,5)	93,0 (270,1)	69,6 (226,2)
$\Sigma E2^b)$			121,2 (261,5)	111,7 (271,9)	46,3 (179,0)	34,2 (148,0)	143,9 (247,7)	114,9 (228,8)	78,6 (221,8)	44,3 (171,4)
$\Sigma E3^b)$			103,3 (202,0)	40,0 (28,3)	–44,9 (–11,5)	–22,2 (17,1)	146,6 (232,8)	100,8 (162,0)	1,1 (26,6)	–3,6 (36,4)
$\Sigma E4^r)$			88,8 (209,4)	87,4 (180,0)	70,9 (193,0)	72,3 (198,1)	95,9 (188,5)	87,8 (176,5)	72,7 (165,7)	63,6 (188,0)
$\Sigma E5^a)$			–12,0 (–42,8)	–24,1 (–49,3)	–27,8 (–54,6)	–38,1 (–59,1)	2,5 (–31,5)	–7,4 (–39,7)	–14,4 (–48,3)	–25,3 (–54,8)
$\Sigma E6^e)$			17,9 (59,5)	71,7 (243,6)	91,2 (190,5)	56,4 (130,9)	–2,7 (14,9)	14,1 (66,8)	77,5 (195,2)	47,9 (135,0)
$\Sigma E7^ж)$			101,0	94,5	38,6	30,7	108,4	88,9	58,8	35,5
$\alpha$			2,16	2,43	3,87	4,33	1,72	1,99	2,82	3,87

Примечание: <sup>a)</sup> –  $\Sigma E1 = E^1 + E^2 + E^3 + E^4$ ; <sup>b)</sup> –  $\Sigma E2 = \Sigma E1 + E^5 - E^6$ ; <sup>b)</sup> –  $\Sigma E3 = \Sigma E2 - E^7 - E^8 + E^9 - E^{10} - E^{11}$ ; <sup>r)</sup> –  $\Sigma E4 = E^1 + E^3$ ; <sup>a)</sup> –  $\Sigma E5 = E^5 - E^6$ ; <sup>e)</sup> –  $\Sigma E6 = E^7 + E^8 - E^9 + E^{10} + E^{11}$ ; <sup>ж)</sup> –  $\Sigma E7 = E^1 + E^2$ .

реходных состояний и уменьшаются с увеличением электроотрицательности атомов X вдоль периода. Детерминантом этих изменений является соотношение  $\alpha = \Sigma E2(ПС) / \Sigma E2(OC)$  (табл. 1), которое возрастает при движении по периоду слева направо и коррелирует с  $\sigma_i$ -константами заместителей  $XH_n$  (ур. 13–16). Поскольку суммы  $\Sigma E2$  учитывают энергии взаимодействий НЭП атома азота и орбиталей связей N–X и  $CH_2$ ,

среди которых доминируют энергии взаимодействий гр. 1 (табл. 1), значения  $\Sigma E2$  в основном зависят от энергий НЭП атома азота (табл. 2,  $E_nN$ ), что подтверждается соответствующими корреляциями (ур. 17–20). Энергии же НЭП, в свою очередь, уменьшаются с ростом  $\sigma_i$ -констант заместителей  $XH_n$  (ур. 21–24); при этом, изменение величин  $E_nN$  для иминов I–VIII в ПС (~140 кДж/моль) значительно меньше, чем в ОС

(~390 кДж/моль). Более быстрое снижение энергии НЭП в ОС, чем в ПС при движении вдоль периода и является причиной наблюдаемого увеличения коэффициентов  $\alpha$  и, соответственно, относительного увеличения влияния ВВ.

Действительно, разность энергий НЭП атома азота между ПС и ОС (табл. 2,  $\Delta E_{nN}$ ) для иминов I–VIII возрастает с увеличением электроотрицательности атома X и коррелирует с  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -константами ( $r = -0,99$  и  $-0,85$ , соответственно); при отдельном рассмотрении иминов I–IV и V–VIII корреляции значительно улучшаются (ур. 25–28). Соответственно, коэффициенты  $\alpha$  коррелируют с величинами  $\Delta E_{nN}$  (ур. 29, 30); при использовании альтернативных коэффициентов ( $\Sigma E_1(\text{ПС})/\Sigma E_1(\text{ОС})$ ) наблюдается лишь симбатность их изменений, хотя, казалось бы, в этом случае корреляции должны быть лучше, так как в гр. 1 учитываются только взаимодействия НЭП атома азота. Эти наблюдения подчеркивают правильность выбора сумм  $\Sigma E_2$  для анализа и раскрывают механизм влияния индукционного эффекта (электроотрицательности) заместителя у иминного атома азота на суммарную энергию внутримолекулярных взаимодействий  $\Sigma E_1$  и  $\Sigma E_2$  в ОС и ПС инверсии.

s-Характер НЭП атомов азота в иминах I–VIII (табл. 2, %s) возрастает с увеличением  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -констант заместителей  $XN_n$  ( $r = 0,98$  и  $0,79$ , соответственно) и отлично коррелирует с ними при отдельном рассмотрении иминов I–IV и V–VIII (ур. 31–34). Значения %s для иминов I–VIII также коррелируют с суммами  $\Sigma E_1$  и  $E_2$

(ур. 35, 36) и, хуже, с суммами  $\Sigma E_3$ . Однако величины %s возрастают с уменьшением сумм энергий  $\Sigma E_i$ , хотя, казалось бы, s-характер НЭП должен увеличиваться при повышении энергий рассматриваемых взаимодействий, поскольку в них преимущественно участвуют p-составляющие НЭП. «Алогичное» изменение s-характера НЭП объясняется следующим образом. В ПС НЭП атома азота имеет 100%-ый p-характер. При отклонении от ПС p-характер НЭП уменьшается и, соответственно, увеличивается ее s-характер, снижаются энергии НЭП и сопутствующих взаимодействий. Учитывая противоположные векторы изменения величин %s и  $\Sigma E_i$ , можно считать, что последние не оказывают существенного влияния на изменение s-характера НЭП; наоборот, s-характер НЭП атома азота определяет общую энергию рассматриваемых взаимодействий. В целом, электроотрицательность заместителей  $XN_n$  оказывает доминирующее влияние на s-характер НЭП иминного атома азота и энергии соответствующих донорно-акцепторных взаимодействий.

Величины заселенностей НЭП атома азота (табл. 2,  $N^{LP}$ ) в иминах I–IV, V–VIII возрастают с увеличением как  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -констант заместителя  $XN_n$  (табл. 3, ур. 37–40), так и s-характера НЭП (ур. 41, 42) и снижаются при переходе из ОС в ПС. Повышение значений  $N^{LP}$  при движении вдоль периода обусловлено совместным влиянием увеличения «эффективной» электроотрицательности атома азота, на что указывает соответствующее возрастание s-характера его НЭП,

Таблица 2

Энергетические, электронные и геометрические параметры иминов I–VIII  $H_2C=N\overset{X}{N}_n$ 

$XN_n$		$E_{nN}$	$\Delta E_{nN}$	$E_{nX}$	%s	$N^{LP}$	$q^N$	$q^C$	$q^X$	$q^H$	$q^{XN_n}$	$\theta_{C=N-X}, ^\circ$	$I_{C=N}, E$
		кДж/моль											
Me	ОС	-932,5	405,1	-1341,4	30,6	1,910	-0,426	-0,044	-0,394	0,188	0,171	118,08	1,262
	ПС	-527,4		-1341,2	0,0	1,806	-0,471	0,034	-0,361	0,191	0,212	179,31	1,236
$NH_2$	ОС	-993,4	435,3	-850,7	33,4	1,920	-0,248	-0,157	-0,619	0,352	0,085	118,53	1,273
	ПС	-558,1		-743,9	0,0	1,811	-0,271	-0,139	-0,539	0,348	0,157	178,47	1,252
OH	ОС	-1178,7	562,5	-880,2	42,4	1,963	-0,142	-0,125	-0,569	0,473	-0,096	111,53	1,268
	ПС	-616,2		-954,9	0,0	1,846	-0,172	-0,081	-0,443	0,455	0,012	179,06	1,243
F	ОС	-1323,7	655,7	-1098,1	49,1	1,972	-0,005	-0,109	-0,284	–	-0,284	109,06	1,263
	ПС	-668,0		-1230,5	0,0	1,863	-0,083	-0,043	-0,123	–	-0,123	180,00	1,240
$SiH_3$	ОС	-950,9	358,5	-1125,2	28,8	1,888	-0,802	0,022	1,018	-0,174	0,497	124,47	1,262
	ПС	-592,4		-1102,7	0,0	1,809	-0,875	0,092	1,057	-0,177	0,525	179,47	1,246
$PH_2$	ОС	-1017,7	394,0	-1140,4	32,5	1,902	-0,685	-0,021	0,491	-0,042	0,406	123,50	1,265
	ПС	-623,7		-1081,2	0,0	1,803	-0,789	0,031	0,590	-0,052	0,486	172,55	1,251
SH	ОС	-1154,1	495,6	-705,8	40,7	1,942	-0,543	-0,070	0,156	0,127	0,283	117,44	1,270
	ПС	-658,5		-707,7	0,3	1,818	-0,673	-0,033	0,368	0,057	0,425	175,81	1,253
Cl	ОС	-1315,7	655,2	-867,5	48,6	1,964	-0,374	-0,055	0,054	–	0,054	113,42	1,265
	ПС	-660,5		-919,3	0,0	1,870	-0,567	0,025	0,288	–	0,288	180,00	1,243

Таблица 3

Взаимосвязь энергий внутримолекулярных взаимодействий, электронных и энергетических параметров атомов и групп атомов иминов I–VIII ( $Y=rX+C$ )

Ур №	Имины		X	Y	$\rho$	C	r	Ур. №	Имины		X	Y	$\rho$	C	r
1	I–VIII	OC	$\sigma_i$	$\Sigma E1$	-171,3	142,5	-0,97	57	I–IV	ПС	$\Sigma E2$	$q^N$	-0,002	-0,241	-0,84
2	I–VIII	ПС	$\sigma_i$	$\Sigma E1$	-197,4	306,7	-0,89	58	V–VIII	ПС	$\Sigma E2$	$q^N$	-0,004	0,115	-0,94
3	I–VIII	OC	$\sigma_i$	$\Sigma E2$	-226,2	136,1	-0,96	59	I–IV	OC	$N^{LP}$	$q^N$	5,389	-10,66	0,93
4	I–VIII	ПС	$\sigma_i$	$\Sigma E2$	-240,3	268,5	-0,93	60	V–VIII	OC	$N^{LP}$	$q^N$	5,186	-10,58	0,99
5	I–IV	OC	$\sigma_i$	$\Sigma E2$	-212,5	124,6	-0,99	61	I–IV	ПС	$N^{LP}$	$q^N$	5,481	-10,29	0,91
6	V–VIII	OC	$\sigma_i$	$\Sigma E2$	-246,0	148,9	-0,98	62	V–VIII	ПС	$N^{LP}$	$q^N$	3,751	-7,571	0,85
7	I–IV	ПС	$\sigma_i$	$\Sigma E2$	-288,3	277,8	-0,98	63	I–IV	OC	$\Sigma E6$	$q^C$	-0,001	-0,031	-0,86
8	V–VIII	ПС	$\sigma_i$	$\Sigma E2$	-170,8	254,6	-0,90	64	V–VIII	OC	$\Sigma E6$	$q^C$	-0,001	0,006	-0,95
9	I–IV	OC	$\chi$	$\Sigma E2$	-67,16	300,3	-0,93	65	I–IV	ПС	$\Sigma E6$	$q^C$	-0,001	0,085	-1,00
10	V–VIII	OC	$\chi$	$\Sigma E2$	-84,74	302,4	-1,00	66	V–VIII	ПС	$\Sigma E6$	$q^C$	-0,001	0,092	-0,95
11	I–IV	ПС	$\chi$	$\Sigma E2$	-88,05	506,1	-0,89	67	I–IV	OC	EnX	$q^C$	0,001	-0,318	-0,96
12	V–VIII	ПС	$\chi$	$\Sigma E2$	-59,66	363,1	-0,93	68	V–VIII	OC	EnX	$q^C$	0,001	-0,195	-0,88
13	I–IV	OC	$\sigma_i$	$\alpha$	5,109	2,084	1,00	69	I–IV	ПС	EnX	$q^C$	0,001	-0,332	-0,96
14	V–VIII	OC	$\sigma_i$	$\alpha$	5,533	1,397	0,98	70	V–VIII	ПС	EnX	$q^C$	0,001	-0,209	-0,90
15	I–IV	ПС	$\sigma_i$	$\alpha$	1,6303	-2,192	0,95	71	II–IV	OC	$\Sigma E4$	$q^C$	-0,002	0,058	-0,92
16	V–VIII	ПС	$\sigma_i$	$\alpha$	1,871	-1,970	0,99	72	V–VII	OC	$\Sigma E4$	$q^C$	0,004	-0,354	0,99
17	I–IV	OC	EnN	$\Sigma E2$	0,242	346,7	0,97	73	II–IV	ПС	$\Sigma E4$	$q^C$	0,005	-1,066	0,99
18	V–VIII	OC	EnN	$\Sigma E2$	0,266	390,5	0,99	74	V–VII	ПС	$\Sigma E4$	$q^C$	0,001	-0,076	0,91
19	I–IV	ПС	EnN	$\Sigma E2$	0,933	767,7	0,95	75	II–IV	OC	$\sigma_i$	$q^C$	0,129	-0,167	1,00
20	V–VIII	ПС	EnN	$\Sigma E2$	0,793	719,8	0,79	76	V–VII	OC	$\sigma_i$	$q^C$	-0,328	0,026	-0,93
21	I–IV	OC	$\sigma_i$	EnN	-923,9	-920,7	-1,00	77	II–IV	ПС	$\sigma_i$	$q^C$	0,255	-0,161	1,00
22	V–VIII	OC	$\sigma_i$	EnN	-246,9	-908,6	-0,99	78	V–VII	ПС	$\sigma_i$	$q^C$	-0,441	0,096	-0,92
23	I–IV	ПС	$\sigma_i$	EnN	-171,7	-527,4	-0,99	79	II–IV	OC	$\chi$	$q^C$	0,054	-0,324	0,98
24	V–VIII	ПС	$\sigma_i$	EnN	-164,6	-596,4	-0,91	80	V–VII	OC	$\chi$	$q^C$	-0,120	0,246	-0,99
25	I–IV	–	$\sigma_i$	ДEnN	558,0	393,3	1,00	81	II–IV	ПС	$\chi$	$q^C$	0,109	-0,475	0,99
26	V–VIII	–	$\sigma_i$	ДEnN	752,2	312,2	0,97	82	V–VII	ПС	$\chi$	$q^C$	-0,163	0,395	-0,99
27	I–IV	–	$\chi$	ДEnN	180,5	-81,95	0,96	83	II–IV	OC	$q^N$	$q^C$	0,194	-0,105	0,97
28	V–VIII	–	$\chi$	ДEnN	254,9	-147,0	0,98	84	V–VII	OC	$q^N$	$q^C$	-0,355	-0,263	-1,00
29	I–IV	–	$\alpha$	ДEnN	108,1	169,4	0,99	85	II–IV	ПС	$q^N$	$q^C$	0,512	0,002	1,00
30	V–VIII	–	$\alpha$	ДEnN	137,2	119,1	1,00	86	V–VII	ПС	$q^N$	$q^C$	-0,615	-0,449	-1,00
31	I–IV	OC	$\sigma_i$	%s	40,85	30,01	1,00	87	I–IV	OC	$\sigma_i$	$q^{Xhn}$	-0,964	0,179	-0,99
32	V–VIII	OC	$\sigma_i$	%s	50,82	26,58	0,99	88	V–VIII	OC	$\sigma_i$	$q^{Xhn}$	-1,077	0,544	-0,97
33	I–IV	OC	$\chi$	%s	11,37	1,216	1,00	89	I–IV	ПС	$\sigma_i$	$q^{Xhn}$	-0,721	0,221	-0,99
34	V–VIII	OC	$\chi$	%s	17,26	-4,531	1,00	90	V–VIII	ПС	$\sigma_i$	$q^{Xhn}$	-0,577	0,556	-0,96
35	I–VIII	OC	$\Sigma E1$	%s	-0,249	64,45	-0,96	91	I–VIII	OC	$\chi$	$q^{Xhn}$	-0,364	1,185	-0,99
36	I–VIII	OC	$\Sigma E2$	%s	-0,188	54,64	-0,98	92	I–VIII	ПС	$\chi$	$q^{Xhn}$	-0,310	1,138	-0,94
37	I–IV	OC	$\sigma_i$	$N^{LP}$	0,148	1,909	0,99	93	I–IV	OC	$\chi$	$q^{Xhn}$	-0,319	1,023	-0,98
38	V–VIII	OC	$\sigma_i$	$N^{LP}$	0,203	1,880	1,00	94	V–VIII	OC	$\chi$	$q^{Xhn}$	-0,370	1,213	-0,98
39	I–IV	ПС	$\sigma_i$	$N^{LP}$	0,133	1,803	1,00	95	I–IV	ПС	$\chi$	$q^{Xhn}$	-0,237	0,847	-0,97

*N-Derivatives of formalimine: interrelation between the donor-acceptor intramolecular interactions and electronic parameters of atoms*

Продолжение таблицы 3

Ур. №	Имины	X	Y	$\rho$	C	r	Ур. №	Имины	X	Y	$\rho$	C	r		
40	V-VIII	ПС	$\sigma_i$	N <sup>LP</sup>	0,156	1,791	0,88	96	V-VIII	ПС	$\chi$	q <sup>XHn</sup>	-0,197	0,913	-0,97
41	I-IV	ОС	%s	N <sup>LP</sup>	0,004	1,803	0,98	97	I-IV	ОС	$\sigma_i$	$\theta_{C-N-X}$	-22,52	119,2	-0,98
42	V-VIII	ОС	%s	N <sup>LP</sup>	0,004	1,775	0,99	98	V-VIII	ОС	$\sigma_i$	$\theta_{C-N-X}$	-30,32	126,3	-1,00
43	I-IV	ОС	$\Sigma E2$	N <sup>LP</sup>	-0,001	1,996	-1,00	99	I-VIII	ОС	$\chi$	$\theta_{C-N-X}$	-7,377	138,2	-0,95
44	V-VIII	ОС	$\Sigma E2$	N <sup>LP</sup>	-0,001	2,001	-0,99	100	I-IV	ОС	$\chi$	$\theta_{C-N-X}$	-6,939	137,2	-0,91
45	I-IV	ПС	$\Sigma E2$	N <sup>LP</sup>	-0,001	1,927	-0,99	101	V-VIII	ОС	$\chi$	$\theta_{C-N-X}$	-10,130	144,5	-0,99
46	V-VIII	ПС	$\Sigma E2$	N <sup>LP</sup>	-0,001	2,019	-0,95	102	I-IV	ОС	$\Sigma E7$	$\theta_{C-N-X}$	0,127	105,9	0,99
47	I-VIII	ОС	N <sup>LP</sup>	DEnN	3551,3	-6368	0,97	103	V-VIII	ОС	$\Sigma E7$	$\theta_{C-N-X}$	0,160	108,1	0,99
48	I-VIII	ПС	N <sup>LP</sup>	DEnN	4189,9	-7165	0,97	104	II-IV	ОС	$\sigma_i$	l <sub>C=N</sub>	-0,026	1,275	-0,98
49	I-IV	ОС	%s	q <sup>N</sup>	0,020	-0,984	0,96	105	V-VII	ОС	$\sigma_i$	l <sub>C=N</sub>	0,030	1,261	0,97
50	V-VIII	ОС	%s	q <sup>N</sup>	0,021	-1,385	1,00	106	II-IV	ПС	$\sigma_i$	l <sub>C=N</sub>	-0,033	1,254	-1,00
51	I-IV	ОС	$\chi$	q <sup>N</sup>	0,287	-1,154	1,00	107	V-VII	ПС	$\sigma_i$	l <sub>C=N</sub>	0,022	1,247	0,80
52	V-VIII	ОС	$\chi$	q <sup>N</sup>	0,361	-1,483	1,00	108	II-IV	ОС	$\chi$	l <sub>C=N</sub>	-0,011	1,308	-1,00
53	I-IV	ПС	$\chi$	q <sup>N</sup>	0,267	-1,130	0,99	109	V-VII	ОС	$\chi$	l <sub>C=N</sub>	0,011	1,242	1,00
54	V-VIII	ПС	$\chi$	q <sup>N</sup>	0,263	-1,369	1,00	110	II-IV	ПС	$\chi$	l <sub>C=N</sub>	-0,014	1,293	-0,96
55	I-IV	ОС	$\Sigma E2$	q <sup>N</sup>	-0,004	0,082	-0,92	111	V-VII	ПС	$\chi$	l <sub>C=N</sub>	0,009	1,230	0,92
56	V-VIII	ОС	$\Sigma E2$	q <sup>N</sup>	-0,004	-0,195	-1,00	-	-	-	-	-	-	-	-

и уменьшение сумм энергий донорно-акцепторных взаимодействий  $\Sigma E2$  (ур. 43–46), приводящим к снижению переноса электронной плотности от НЭП атома азота. Снижение заселенностей НЭП в ПС по сравнению с ОС при одновременном повышении электроотрицательности атома азота в результате перехода из  $sp^2$ - в  $sp$ -гибридное состояние вызвано увеличением энергий НЭП в ПС, приводящим к возрастанию на 104–160 кДж/моль сумм  $\Sigma E2$  в ПС по сравнению с ОС, и, соответственно, увеличению переноса электронной плотности от НЭП атома азота. Этот вывод подтверждается соответствующим увеличением коэффициентов  $\alpha$  (табл. 1) и корреляциями величин N<sup>LP</sup> со значениями  $\Delta E_{nN}$  (ур. 47, 48).

Отрицательный заряд на атоме азота (табл. 2, q<sup>N</sup>), напротив, увеличивается при переходе из ОС в ПС вследствие повышения электроотрицательности атома азота при переходе из « $sp^2$ » в  $sp$ -гибридное состояние и снижается при движении вдоль периода с увеличением s-характера НЭП (ур. 49, 50) и электроотрицательности заместителя XH<sub>n</sub> (ур. 51–54). Значения q<sup>N</sup> симбатно связаны с суммами энергий ВВ SEi; лучшие корреляции, как всегда, наблюдаются для иминов I–IV и V–VIII со значениями SE2 (ур. 55–58), но совместных корреляций для ими-

нов I–VIII не наблюдается ( $r=0,43$  (ОС) и 0,75 (ПС)). Уменьшение отрицательных зарядов на атомах азота с одновременным снижением величин  $\Sigma E_i$ , отвечающих за перенос электронной плотности от атомов азота, указывает на доминирующее влияние электроотрицательности заместителя XH<sub>n</sub> на значения q<sup>N</sup>.

Таким образом, электроотрицательность заместителя у атома азота оказывает решающее влияние на s-характер НЭП и заряд на атоме азота. С другой стороны, заселенность НЭП, прежде всего, зависит от суммы энергий донорно-акцепторных взаимодействий. Несмотря на эти различия, параметры %s, N<sup>LP</sup> и q<sup>N</sup> тесно связаны между собой и коррелируют друг с другом (ур. 41, 42, 49, 50, 59–62), что подчеркивает совместное влияние на них электроотрицательностей заместителей и сумм энергий донорно-акцепторных взаимодействий.

Заряд на иминном атоме углерода (табл. 2, q<sup>C</sup>) в основном должен зависеть от заместителя XH<sub>n</sub>, определяющего «эффективную» электроотрицательность атома азота, значений q<sup>N</sup> и  $\pi$ -донорной способности НЭП атомов X и азота. Однако значения q<sup>C</sup> в имидах I–VIII, I–IV и V–VIII не коррелируют с  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -константами заместителей XH<sub>n</sub>, значениями q<sup>N</sup> и суммами энергий  $\Sigma E4$  или  $\Sigma E5$  (табл. 1). Зависимости обнару-

живаются лишь для сумм  $\Sigma E_6$  (табл. 1; табл. 3, ур. 63–66), учитывающих перенос электронной плотности от атома X; при этом, увеличение сумм  $\Sigma E_6$  должно способствовать повышению отрицательных значений  $q^c$ , что и наблюдается. Следовательно, одним из основных факторов, определяющим величину заряда на иминном атоме углерода, является перенос электронной плотности за счет взаимодействий гр. 3. При этом, сумма энергий  $\Sigma E_6$ , отражающая электронодонорную способность заместителей  $XN_n$ , возрастает в рядах  $C < F < N < O$  (ОС),  $C < F < O < N$  (ПС) и  $Si < P < Cl < S$  (ОС, ПС), что, кроме первого ряда, соответствует изменению сумм энергий донорно-акцепторных ВВ орбиталей связей C–H, Si–H и НЭП гетероатомов (табл. 2,  $E_nX$ ) с разрыхляющими орбиталями группы C=N (ур. 67–70). В целом, анализ сумм  $\Sigma E_6$  обнаруживает, что закономерности их изменения для иминов I–IV и V–VIII нарушают N-метил-(I) и N-хлорпроизводные (VIII), для которых наблюдаются «аномально» низкие – не соответствующие закономерностям изменений энергий НЭП атома азота при замене заместителя  $XN_n$  – энергии орбиталей  $\sigma$ -связей C–H и НЭП атома хлора.

Сравнимое по абсолютной величине влияние на заряд на иминном атоме углерода оказывают суммы  $\Sigma E_4$  (табл. 1). Однако их влияние на значения  $q^c$  значительно меньше – если максимальное изменение сумм  $\Sigma E_6$  в иминах I–IV, V–VIII достигает 80 (ОС) – 184 (ПС) кДж/моль, то сумм  $\Sigma E_4$  – всего 30 кДж/моль. В целом, суммы  $\Sigma E_4$  для иминов I–IV и V–VIII изменяются симбатно значениям  $q^c$ . При исключении данных для иминов I и VIII, суммы  $\Sigma E_4$  для иминов II–IV и V–VII коррелируют со значениями  $q^c$  (ур. 71–74); однако, с увеличением сумм  $\Sigma E_4$  в большинстве случаев наблюдается не повышение, а снижение отрицательных зарядов на иминном атоме углерода, что указывает на минорную роль этих ВВ и доминирующее влияние взаимодействий гр. 3 на наблюдающееся изменение значений  $q^c$ .

Необходимо отметить, что величины  $q^c$  для иминов II–IV и V–VII в ОС и ПС прекрасно коррелируют с  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -константами заместителей  $XN_n$  и значениями  $q^N$  (ур. 75–86). При этом, когда X – элемент второго периода увеличение электроотрицательности заместителей приводит к уменьшению отрицательного заряда на иминном атоме углерода, что, по-нашему мнению, указывает на доминирующее влияние электроотрицательности заместителей на изменение

заряда  $q^c$ ; для элементов третьего периода наблюдается противоположная закономерность, что свидетельствует о доминантном влиянии энергий ВВ.

Увеличение электроотрицательности атомов X в заместителях  $XN_n$  в иминах I–VIII приводит к снижению отрицательных зарядов на атомах X (табл. 2,  $q^X$ ) для элементов второго периода ( $N > O > F$ ) и положительных – для элементов третьего периода ( $Si > P > S > Cl$ ). Противоположные векторы изменения значений  $q^X$  для элементов второго и третьего периодов объясняются различными вкладами полярностей связей X–H, возрастающих с увеличением электроотрицательности атома X, и количества связей X–H; при этом заряды на атомах водорода групп  $XN_n$  (табл. 2,  $q^H$ ) при отдельном рассмотрении иминов с элементами второго и третьего периодов у атома азота прямо пропорциональны значениям электроотрицательностей элементов по Полингу [15] ( $r=1,00$ ) и в большей степени зависят от последних в ОС ( $\rho=0,29$  и  $0,43$ ), чем в ПС ( $\rho=0,26$  и  $0,32$ ) вследствие меньшей разницы электроотрицательностей атомов N и X. Суммарные заряды заместителей  $XN_n$  (табл. 2,  $q^{Xn}$ ) уменьшаются с увеличением их электроотрицательности в периодах и, в отличие от значений  $q^X$  для иминов I–IV и V–VIII, коррелируют с  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -константами заместителей у иминного атома азота (ур. 87–90, 93–96). Наблюдающиеся корреляции значений  $q^{Xn}$  и  $\chi$ -констант для иминов I–VIII (ур. 91, 92) показывают, что последние, в отличие от  $\sigma_i$ -констант, определяются только величиной суммарного заряда заместителя  $XN_n$ , зависящего от кумулятивного влияния индукционного эффекта и эффектов сверхсопряжения и сопряжения. Следует отметить, что значения  $q^X$  и  $q^{Xn}$  не обнаруживают зависимости от энергий ВВ и их сумм, хотя, в некоторых случаях, для триад иминов II–IV и V–VII и наблюдаются отдельные корреляции.

Валентный угол C=N–X (табл. 2,  $\theta_{C-N-X}$ ) уменьшается при движении вдоль периода с увеличением электроноакцепторной способности заместителя  $XN_n$  и для иминов I–IV и V–VIII коррелирует с  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -константами (ур. 97, 98, 100, 101); в последнем случае наблюдается корреляция и для иминов I–VIII (ур. 99), что указывает на более общий характер влияния электроотрицательности заместителя. Значения  $\theta_{C-N-X}$  изменяются симбатно суммам энергий  $E^1$  и  $E^2$  (табл. 1,  $\Sigma E_7$ ) в ОС иминов I–VIII ( $r=0,88$ ) и коррелируют с ними при отдельном рассмотрении данных для иминов I–IV и V–VIII (ур. 102,

103); при дополнительном учете остальных энергий ВВ корреляции ухудшаются. Однако уменьшение валентных углов  $\theta_{C-N-X}$  вдоль периода не может быть следствием снижения сумм энергий  $\Sigma E7$ , стабилизирующих ОС иминов – следовательно, доминантное влияние на них оказывает электроотрицательность заместителей у атома азота.

Длина связи  $C=N$  (табл. 2,  $I_{C=N}$ ) в ПС вследствие уменьшения степени гибридизации атома азота короче, чем в ОС, и зависит от электроноакцепторной способности заместителя  $XH_n$  и энергий донорно-акцепторных и четырехэлектронных ВВ; однако, вероятно, в связи с многофакторностью влияний не обнаруживает четких зависимостей от отдельных составляющих. Следует все же отметить, что для иминов II–IV и V–VII значения  $I_{C=N}$  увеличиваются симбатно повышению энергий  $E_nX$  ( $r=0,70-0,99$ ) и коррелируют с  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -константами заместителей у атома азота (ур. 104–111); при этом увеличение электроноакцепторности последних приводит к укорочению связи для иминов II–IV и удлинению – для иминов V–VII.

#### Выводы

При отдельном рассмотрении иминов I–IV и V–VIII увеличение  $\sigma_i$ - и  $\chi$ -констант заместителей  $XH_n$  приводит к уменьшению энергии НЭП атомов азота и увеличению их разности между ПС и ОС инверсии, s-характера НЭП и ее заселенности. Энергии ВВ, в которых участвует НЭП атома азота, и отрицательный заряд на атоме азота всегда больше для ПС и, как правило, уменьшаются с увеличением электроотрицательности атома X вдоль периода и s-характера НЭП. Электроотрицательность заместителя  $XH_n$  оказывает решающее влияние на изменение s-характера НЭП, заряда на атоме азота и валентного угла  $C=N-X$ ; заселенность НЭП, в основном, определяется энергией донорно-акцепторных взаимодействий.

Заряд на иминном атоме углерода пропорционален энергиям взаимодействий орбиталей атома X и иминогруппы; электронодонорная способность заместителей  $XH_n$ , в целом, возрастает в рядах  $C < F < O < N$  и  $Si < P < Cl < S$ , что соответствует изменению сумм энергий донорно-акцепторных ВВ орбиталей  $\sigma$ -связей  $C-H$ ,  $Si-H$  и НЭП гетероатомов с разрыхляющими орбиталями группы  $C=N$ . Доминирующее влияние на изменение заряда  $q^C$  в иминах с элементами второго периода у атома азота оказывает электроотрицательность заместителей, тогда как, для иминов с элементами третьего периода –

энергии ВВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* Nitrogen inversion experiment and theory // *Top. Cur. 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. et al. // *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-иминах // *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 CN bond in N-alkylimines: A theoretical study // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – Vol.1072. – P.15-20.
6. *Barriers about double carbon-nitrogen bond in imine derivatives (aldimines, oximes, hydrazones, azines)* / Blanco F., Alkorta I., de la Cierva J., Elguer J. // *Croat. Chem. Acta.* – 2009. – Vol.82. – No. 1. – P.173-183.
7. *Куцук-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.
8. *Чертыхина Ю.А., Куцук-Савченко Н.В., Просяник А.В.* N-Производные формальдиминов: влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2017. – № 4. – P.37-45.
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. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // *Chem. Rev.* — 1991. — Vol.91. — No. 2. — P.165-195.

15. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. Изд. 2-е, исправленное. — М.: Химия, 1971. — 416 с.

Поступила в редакцию 27.10.2017

#### Н-ПОХІДНІ ФОРМАЛЬДІМІНІВ: ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНИМИ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИМИ ВЗАЄМОДІЯМИ І ЕЛЕКТРОННИМИ ПАРАМЕТРАМИ АТОМІВ

Ю.А. Чертихіна, Н.В. Куцик-Савченко, О.В. Циганков, О.В. Просяник

Методом DFT (B3LYP) у базисному наборі 6-311+G(d,p) розраховані енергетичні та електронні параметри основних (ОС) і перехідних станів (ПС) інверсії ізоелектронних імінів  $H_2C=NXH_n$  ( $XH_n=CH_3(I)$ ,  $NH_2(II)$ ,  $OH(III)$ ,  $F(IV)$ ,  $SiH_3(V)$ ,  $PH_2(VI)$ ,  $SH(VII)$ ,  $Cl(VIII)$ ). Встановлено, що при окремому розгляді імінів I–IV та V–VIII енергії вільних пар електронів (ВПЕ) атомів Нітрогену зменшуються, а їх різниця між ПС і ОС інверсії, s-характер і заселеність ВПЕ зростають зі збільшенням  $\sigma_-$  та  $\chi$ -констант замісників  $XH_n$ . Енергії внутрішньомолекулярних донорно-акцепторних взаємодій (ВВ), в яких беруть участь ВПЕ атомів Нітрогену, і негативні заряди на атомах Нітрогену завжди більше для ПС і, як правило, зменшуються зі збільшенням електронегативності атомів X уздовж періоду та s-характеру ВПЕ атома Нітрогену. Заряди на атомах Нітрогену змінюються антибатно сумарним енергіям ВВ. Електронегативність замісника  $XH_n$  має домінуючий вплив на зміну s-характеру ВПЕ, заряду на атомі Нітрогену та валентного кута  $C=N-X$ ; заселеність ВПЕ в основному визначається енергіями донорно-акцепторних взаємодій. Розглянуто механізми впливу електронегативності замісників на енергії ВВ. Заряди на імінних атомах Карбону пропорційні енергіям взаємодій орбіталей атомів X та іміногрупи; електронно-донорні властивості замісників  $XH_n$  у цілому зростають в рядах  $C < F < O < N$  і  $Si < P < Cl < S$ , що відповідає зміні сум енергій донорно-акцепторних ВВ орбіталей s-зв'язків C–H, Si–H і ВПЕ гетероатомів з розпушуючими орбіталями групи C=N. Домінуючий вплив на зміну зарядів на імінних атомах Карбону для імінів з елементами другого періоду біля атома Нітрогену має електронегативність замісників, тоді як для імінів з елементами третього періоду — енергії ВВ.

**Ключові слова:** іміни; інверсія; внутрішньомолекулярні взаємодії; електронегативність; заряд; теорія функціоналу густини.

#### N-DERIVATIVES OF FORMALDIMINE: INTERRELATION BETWEEN THE DONOR-ACCEPTOR INTRAMOLECULAR INTERACTIONS AND ELECTRONIC PARAMETERS OF ATOMS

Y.A. Chertihina <sup>a</sup>, N.V. Kutsik-Savchenko <sup>a</sup>, A.V. Tsygankov <sup>b</sup>, A.V. Prosyaniuk <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

The energy and electronic parameters of the inversion ground (GS) and transition states (TS) of the isoelectronic imines  $H_2C=NXH_n$  ( $XH_n=CH_3(I)$ ,  $NH_2(II)$ ,  $OH(III)$ ,  $F(IV)$ ,  $SiH_3(V)$ ,  $PH_2(VI)$ ,  $SH(VII)$ ,  $Cl(VIII)$ ) have been calculated using DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) method. When imines I–IV and V–VIII are considered separately, the energies of the nitrogen lone pairs (LP) decrease and this energies difference between TS and GS, s-character of LP and its population increase with increasing  $\sigma_-$  and  $\chi$ -constants of  $XH_n$  substituents. The energies of the donor-acceptor intramolecular interactions, in which the nitrogen lone pairs participate, and the negative charges on the nitrogen atoms are always higher for the GS. These parameters usually decrease with an increase in both X atom electronegativity along of the period and s-character of the nitrogen lone pair. Inverse relation is observed for charges on the nitrogen atoms and total energies of intramolecular interactions. Electronegativity of  $XH_n$  substituent has a dominant influence on the change of s-character of the nitrogen lone pair, the charge on the nitrogen atom and the valence angle  $C=N-X$ . The population of the nitrogen lone pair, in general, depends on the energies of the donor-acceptor interactions. The mechanisms of influence of the substituent electronegativity on the energies of the intramolecular interactions have been considered. Charges on the imino-carbon atoms are proportional to the energies of the interactions between the X atom orbitals and the imino-group orbitals. Donating ability of  $XH_n$  substituents, in general, increases in the following series:  $C < F < O < N$  and  $Si < P < Cl < S$ . These regularities correspond to the change of energies sum of donor-acceptor intramolecular interactions of orbitals of C–H, Si–H  $\sigma$ -bonds and lone pairs of heteroatoms with antibonding orbitals of C=N group. Substituents electronegativity has a dominant influence on the changes of charges on the imino-carbon atoms for the imines with elements of the second period as X substituent, whereas the energies of intramolecular interactions prevail for the imines with elements of the third period.

**Keywords:** imines; inversion; intramolecular interactions; electronegativity; charge; 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. Vliyaniye zamestitel'ei 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. Blanco F., Alkorta I., de la Cierva J., Elguer J. Barriers about double carbon-nitrogen bond in imine derivatives (aldimines, oximes, hydrazones, azines). *Croatica Chemica Acta*, 2009, vol. 82, no. 1, pp. 173-183.
7. 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).
8. Chertihina Y.A., Kutsik-Savchenko N.V., Prosyaniuk A.V. N-Proizvodnyie formal'diminov: vliyaniye elektrootritsatel'nosti zamestitel'ei vnutrimolekulyarnykh vzaimodeystvii na bar'ery inversii atoma azota [N-Derivatives of formaldimine: effect of substituents electronegativity and intramolecular interactions on the nitrogen inversion barriers]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 4, pp. 37-45. (in Russian).
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., Baldrige 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., Badenhoop 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. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical Reviews*, 1991, vol. 91, pp. 165-195.
15. Dey K., Selbin D., *Teoreticheskaya neorganicheskaya khimiya* [Theoretical inorganic chemistry]. Khimiya, Moscow, 1971. 416 p. (in Russian).