

УДК 547.233.1; 544.122.2; 544.18

Ю.А. Чертихина ^а, О.С. Лебедь ^а, Н.В. Куцик-Савченко ^а, А.С. Либ ^а, А.В. Цыганков ^б,
А.В. Просяник ^а

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА

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

^б Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Методом DFT (PBE96) в базисном наборе def2-tzvpp рассчитаны энергетические и электронные параметры инверсии атома азота в аминах H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$). Установлено, что барьеры инверсии аминов, содержащих в заместителях XH_n элементы второго или третьего периодов (за исключением атомов C и Cl), коррелируют с χ - и σ -константами заместителей и возрастают с повышением электроотрицательности последних. Внутримолекулярные взаимодействия имеют подчиненное значение и с увеличением электроотрицательности заместителей XH_n в пределах периода способствуют повышению барьеров инверсии для элементов второго периода (за исключением F) и уменьшению – для третьего периода (за исключением Cl). Основной вклад в уменьшение барьеров вносят донорно-акцепторные взаимодействия неподеленных электронных пар (НЭП) азота и гетероатома X с разрыхляющими орбиталями связей X–H и N–H, соответственно, как правило, возрастающие в переходных состояниях инверсии. Четырехэлектронные взаимодействия между НЭП атомов азота и орбиталями σ -связей при нем или НЭП гетероатомов X, наоборот, способствуют повышению барьеров инверсии. Доминирующий вклад в аномально высокое значение барьера инверсии хлорамина вносят взаимодействия НЭП атомов азота и хлора. Наблюдающиеся энергии взаимодействий НЭП атомов азота с орбиталями Ридберга гетероатомов (в том числе, и взаимодействий $pN \rightarrow 3dS$) отрицают их существенный и, тем более, доминирующий вклад в понижение барьеров инверсии аминов, содержащих гетероатомы третьего периода, по сравнению с аминами, содержащими гетероатомы второго периода той же группы. Небольшие барьеры инверсии соответствующих аминов обусловлены, прежде всего, низкой электроотрицательностью заместителей XH_n (кроме атома Cl).

Ключевые слова: амины; барьеры инверсии; внутримолекулярные взаимодействия; электроотрицательность; корреляционный анализ.

Введение

Конфигурационная устойчивость трехкоординированного атома азота определяется совокупностью электронных и стерических эффектов заместителей у него [1], разделение которых зачастую невозможно. Соответственно, анализ многочисленных экспериментальных данных по инверсии атома азота позволяет лишь качественно описать влияние заместителей на наблюдаемые величины барьеров инверсии.

Введение к атому азота гетероатомов с большей электроотрицательностью, чем у атома уг-

лерода, и содержащих хотя бы одну неподеленную пару электронов (НЭП) повышает барьер инверсии [1]. Так, барьеры инверсии в N-производных азиридин-2,2-дикарбоновых эфиров с увеличением электроотрицательности заместителей у атома азота возрастают в ряду $Me < Cl < Br < MeO < TsO$ от 70 до 132 кДж/моль [2]. Повышенная конфигурационная устойчивость соединений, содержащих у атома азота гетероатом с высокой электроотрицательностью, предположительно может быть результатом увеличения s-характера НЭП атома азота, препятству-

ющего достижению переходного состояния (ПС); относительной стабилизации основного состояния (ОС) аминов за счет уменьшения отталкивания между σ -связями атома азота в более компактном ОС; относительной дестабилизации ПС вследствие увеличения отталкивания НЭП атома азота и заместителя при нем [1].

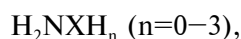
В настоящее время нет убедительных доказательств в пользу доминирующего влияния одного или нескольких факторов, вызывающих повышение барьеров инверсии. Исключением являются работы по плоскостной инверсии [3–7], в которых показано, что барьеры инверсии N-замещенных формальдименов возрастают с увеличением электроотрицательности заместителей у атома азота и s-характера его НЭП [3, 7]; внутримолекулярные взаимодействия способствуют снижению барьеров инверсии иминов [7]; увеличению барьеров с ростом электроотрицательности заместителей XH_n , содержащих элементы второго периода (кроме С) и уменьшению – содержащих элементы третьего периода (кроме Cl) [7]; росту барьеров с уменьшением электроотрицательности заместителей в четвертой и пятой группах и уменьшению – в шестой и седьмой группах Периодической системы [7].

Особый интерес вызывает установление причин резкого снижения барьеров инверсии при переходе от N-алкил- к N-сульфенилпроизводным иминов, хотя они имеют близкие значения электротрицательностей атомов S и C и сравнимые объемы заместителей [8,9]. Несмотря на предложенные объяснения этого явления – (p-d) π -сопряжение ($nN \rightarrow 3dS$) [8], отрицательное сверхсопряжение $nN \rightarrow \sigma^*_{s-x}$ [10] или другие факторы – к настоящему времени не существует единой точки зрения на рассматриваемую проблему.

Настоящая работа посвящена исследованию количественного влияния электронных факторов и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры пирамидальной инверсии атома азота с целью решения поставленных выше задач.

Методика расчетов

В качестве объектов исследования выбраны изоэлектронные N-производные аммиака I–VIII, в которых минимизировано стерическое влияние заместителей у атома азота 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).

Все расчеты проведены с использованием метода DFT (PBE96 [11]) в базисном наборе атомных функций def2-tzvp [12] при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [13,14]. 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 [15].

Расчетные значения барьеров инверсии атома азота в аминах I–VIII (ΔE_i^\ddagger) определены как разность энергий переходного и основного состояний (табл. 1).

Таблица 1
Барьеры инверсии аминов H_2NXH_n I–VIII

Амин	XH_n	ΔE_i^\ddagger , кДж/моль	χ [5]	σ_i [5]
I	Me	19,67	2,55	0,01
II	NH_2	19,44	3,12	0,08
III	OH	47,76	3,55	0,33
IV	F	61,36	4,00	0,45
V	SiH_3	2,51	1,90	0,06
VI	PH_2	2,74	2,17	0,09
VII	SH	9,73	2,65	0,30
VIII	Cl	39,47	3,05	0,42

Оценка влияния внутримолекулярных взаимодействий (ВВ) на барьеры инверсии проведена с помощью подхода, приведенного в работах [5–7]. Все анализируемые ВВ разбиты на 6 групп, составленных, как правило, на основе учета альтернативных донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий одних и тех же связей (табл. 2) – НЭП атома азота с орбиталями связей X–H (гр. 1) и орбиталями Ридберга атомов, находящихся при атоме азота (гр. 3), НЭП атомов X с НЭП атомов азота и орбиталями связей N–H (гр. 2), с орбиталями Ридберга атомов, находящихся при атоме X (гр. 4), орбиталей σ -связей N–H и X–H с орбиталями Ридберга атомов X, H и N (гр. 5), орбиталей σ -связей, находящихся при атомах N и X (гр. 6).

Донорно-акцепторные взаимодействия, стабилизирующие ОС (ПС) взяты со знаком «–», а четырехэлектронные взаимодействия, дестабилизирующие рассматриваемые состояния, взяты со знаком «+». Влияние каждого взаимодействия на барьер инверсии (ΔE_i) определено как

Таблица 2

Энергии внутримолекулярных взаимодействий в аминах H_2NXH_n I–VIII, кДж/моль

Гр.	ХН _n (амин)	Me(I)	NH ₂ (II)	OH(III)	F(IV)	SiH ₃ (V)	PH ₂ (VI)	SH(VII)	Cl(VIII)
	Взаимодействие	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)	OC (ПС)
1	$nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$	-40,3 (-60,2)	-25,9 (-46,3)	-2,9 (-12,8)	-	-52,6 (-55,8)	-33,7 (-41,8)	-17,3 (-35,9)	-
	$nN \rightarrow \sigma_{X-H}$	52,3 (82,9)	56,3 (83,8)	30,0 (51,8)	-	34,8 (37,2)	47,4 (54,1)	33,0 (48,2)	-
	ΣE_1	12,0 (22,7)	30,4 (37,5)	27,1 (39,0)	-	-17,8 (-18,6)	13,7 (12,3)	15,7 (12,3)	-
	$\Delta \Sigma E_1$	10,7	7,1	11,9	-	-0,8	-1,4	-3,4	-
2	$nX \rightarrow \sigma_{N-H}^*$	-	-25,9 (-17,7)	-21,9 (-50,3)	-20,7 (-35,6)	-	-15,7 (-22,1)	-24,2 (-52,0)	-18,3 (-36,1)
	$nX \rightarrow \sigma_{N-H}$	-	56,3 (59,0)	37,6 (68,5)	74,1 (51,0)	-	21,6 (22,2)	49,3 (50,5)	57,2 (43,3)
	$nX \rightarrow nN$	-	-	15,6 (34,4)	40,6 (81,3)	-	-	11,8 (18,2)	45,0 (88,1)
	ΣE_2	-	30,4 (42,0)	31,3 (52,6)	94,0 (96,7)	-	5,9 (0,1)	36,9 (16,7)	83,9 (95,3)
	$\Delta \Sigma E_2$	-	11,6	21,3	2,7	-	-5,8	-20,2	11,4
3	$nN \rightarrow RY_X^*$	-3,1 (-3,6)	-3,8 (-4,0)	-2,6 (-5,3)	-	-11,3 (-12,6)	-17,7 (-21,7)	-17,7 (-28,6)	-14,7 (-33,3)
	$nN \rightarrow RY_H^*$	-12,1 (-9,8)	-9,5 (-10,0)	-6,9 (-10,5)	-7,2 (-12,8)	-6,6 (-7,2)	-6,7 (-7,1)	-8,4 (-7,0)	-10,2 (-8,2)
	ΣE_3	-15,2 (-13,4)	-13,3 (-14,0)	-9,5 (-15,8)	-7,2 (-18,5)	-17,9 (-19,8)	-24,4 (-28,8)	-26,1 (-35,6)	-24,9 (-41,5)
	$\Delta \Sigma E_3$	1,8	-0,7	-6,3	-11,3	-1,9	-4,4	-9,5	-16,6
4	$nX \rightarrow RY_N^*$	-	-3,8 (-3,2)	-12,0 (-11,3)	-22,8 (-28,7)	-	-	-2,8 (-)	-11,4 (-13,4)
	$nX \rightarrow RY_H^*$	-	-9,5 (-8,0)	-10,7 (-11,2)	-	-	-	-5,7 (-5,7)	-
	ΣE_4	-	-13,3 (-11,2)	-22,7 (-22,5)	-22,8 (-28,7)	-	-	-8,5 (-5,7)	-11,4 (-13,4)
	$\Delta \Sigma E_4$	-	2,1	0,2	-5,9	-	-	2,8	-2,0
5	$\sigma_{N-H} \rightarrow RY_X^*$	-7,2 (-17,7)	-5,8 (-15,2)	-	-	-8,5 (-10,3)	-12,4 (-14,1)	-7,4 (-13,0)	-6,9 (-6,3)
	$\sigma_{N-H} \rightarrow RY_H^*$	-	-	-	-	-4,5 (-9,6)	-2,5 (-9,1)	-4,3 (-7,9)	-
	$\sigma_{X-H} \rightarrow RY_N^*$	-3,4 (-6,0)	-5,8 (-11,4)	-3,2 (-5,5)	-	-7,4 (-2,4)	-6,9 (-5,6)	-4,8 (-4,2)	-
	ΣE_5	-10,6 (-35,6)	-11,6 (-35,9)	-5,6 (-19,6)	-	-20,4 (-26,8)	-21,8 (-28,8)	-16,5 (-25,1)	-6,9 (-19,3)
	$\Delta \Sigma E_5$	-25,0	-24,3	-14,0	-16,1	-6,4	-7,0	-8,6	-12,4
6	$\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{X-H}^*$	-19,0 (-8,0)	-6,2 (-5,2)	-	-	-7,0 (-4,9)	-3,4 (-)	-	-
	$\sigma_{X-H} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$	-21,1 (-27,9)	-6,2 (-7,1)	-	-	-14,0 (-14,4)	-7,8 (-8,9)	-	-
	$\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{N-X}^*$	-	-8,7 (-4,0)	-11,0 (-10,2)	-21,1 (-37,3)	-	(0,0)	-4,5 (-6,1)	-9,7 (-19,2)
	$\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{X-H}$	58,5 (45,7)	27,6 (16,2)	14,3 (-)	-	21,2 (24,7)	16,5 (14,8)	8,3 (-)	-
	ΣE_6	18,4 (9,8)	6,5 (-0,1)	3,3 (-10,2)	-21,1 (-37,3)	0,2 (5,5)	5,3 (5,9)	3,8 (-6,1)	-9,7 (-19,2)
	$\Delta \Sigma E_6$	-8,6	-6,6	-13,5	-16,2	5,3	0,6	-9,9	-9,5
	$\Sigma \Sigma E_{1-6}$	4,6 (-16,5)	29,1 (18,3)	23,9 (23,5)	42,9 (-3,9)	-55,9 (-55,2)	-21,3 (-39,3)	5,3 (-43,5)	31,0 (1,9)
$\Sigma \Delta \Sigma E_{1-6}$	-21,1	-10,8	-0,4	-46,8	0,7	-18,0	-48,8	-29,1	

The effect of substituents electronegativity and intramolecular interactions on the inversion barriers of ammonia derivatives

разность его энергий в переходном и основном состояниях. При анализе аргіогі предполагается аддитивность вкладов энергий ΔE_i в изменение значений ΔE_i^{\ddagger} , то есть, независимо от вида ВВ (донорно-акцепторных или четырехэлектронных) и типа участвующих орбиталей, любое изменение энергий ΔE_i вызывает пропорциональное изменение барьеров инверсии. Суммарное влияние взаимодействий на барьер инверсии в каждой группе ($\Delta \Sigma E_i$) получено по формуле $\Delta \Sigma E_i = \Sigma E_i(\text{ПС}) - \Sigma E_i(\text{ОС})$. Значения $\Sigma \Delta \Sigma E_{1-6}$ получены суммированием соответствующих значений $\Delta \Sigma E_i$ во всех группах. Отрицательные значения $\Delta \Sigma E_i$ и $\Sigma \Delta \Sigma E_{1-6}$ указывают на снижение барьера инверсии за счет рассматриваемых взаимодействий, положительные – на его повышение.

Результаты и обсуждение

Расчетные значения барьеров инверсии аминов I–VIII удовлетворительно коррелируют с электроотрицательностью заместителей (с) [5] при атоме азота (табл. 3, ур. 1). При отдельном рассмотрении данных для аминов I–IV, содержащих у атома азота элементы II периода (подгруппа А), и аминов V–VIII, содержащих элементы третьего периода (подгруппа Б), коэффициенты корреляции снижаются, особенно, для подгруппы Б (табл. 3, ур. 2, 3). Графический анализ (рис. 1) обнаруживает, что корреляции нарушают данные для метиламина (I) и, особенно, для хлорамина (VIII); для последнего наблюдается аномально высокий барьер инвер-

сии. При исключении этих данных величины ΔE_i^{\ddagger} аминов II–IV и V–VII хорошо коррелируют со значениями с-констант заместителей (табл. 3, ур. 4, 5). Поскольку полученные уравнения отражают зависимость барьеров инверсии от электроотрицательности заместителей у атома азота, при подстановке в них значений χ -констант для метильной группы и атома хлора можно определить теоретические барьеры инверсии для аминов I и VIII, обусловленные лишь электроотрицательностью заместителей; последние соответственно равны –6,3 и 13,3 кДж/моль, что примерно на 26 кДж/моль меньше расчетных значений $\Delta E_i^{\ddagger}(\text{I})$ и $\Delta E_i^{\ddagger}(\text{VIII})$. Следовательно, правомернее говорить об аномально высоких значениях барьеров инверсии для аминов I и VIII, а не, например, ориентируясь на сравнимые электроотрицательности атомов S и C, об их снижении при введении к атому азота атома S вместо атома C.

С целью выяснения причин повышения барьеров инверсии в N-метил- и N-хлораминах мы исследовали влияние электронных факторов и внутримолекулярных донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий.

Величины ΔE_i^{\ddagger} аминов I–VIII не обнаруживают прямой зависимости от индукционных констант заместителей (σ_i) [5], хотя определенная симбатность значений наблюдается ($r=0,776$). При отдельном рассмотрении аминов, содержащих у атома азота элементы II или III периодов, величины ΔE_i^{\ddagger} лучше коррелируют с

Таблица 3

Параметры зависимости барьеров инверсии аминов I–VIII от χ - и σ_i -констант заместителей XN_n и энергий внутримолекулярных взаимодействий ($Y=rX+C$)

Ур. №	Амины	X	Y	ρ	C	s	r
1	I–VIII	χ	ΔE_i^{\ddagger}	29,3	–58,99	7,57	0,938
2	I–IV	χ	ΔE_i^{\ddagger}	31,3	–66,36	8,05	0,923
3	V–VIII	χ	ΔE_i^{\ddagger}	30,6	–61,13	8,05	0,889
4	II–IV	χ	ΔE_i^{\ddagger}	47,5	–126,09	3,69	0,977
5	V–VII	χ	ΔE_i^{\ddagger}	10,2	–17,86	1,10	0,944
6	II–IV	σ_i	ΔE_i^{\ddagger}	100,1	15,28	3,04	0,989
7	V–VII	σ_i	ΔE_i^{\ddagger}	31,3	0,30	0,29	0,996
8	V–VII	$\Sigma \Delta \Sigma E_{1-6}$	ΔE_i^{\ddagger}	–0,15	1,60	1,17	–0,938
9	I–III	$\Sigma \Delta \Sigma E_{1,2}$	ΔE_i^{\ddagger}	1,33	1,13	4,75	0,934
10	V–VII	$\Sigma \Delta \Sigma E_{1,2}$	ΔE_i^{\ddagger}	–0,34	1,43	0,82	–0,970
11	I–IV	$\Delta \Sigma E_3$	ΔE_i^{\ddagger}	–3,50	22,61	4,21	–0,980
12	V–VIII	$\Delta \Sigma E_3$	ΔE_i^{\ddagger}	–2,56	–7,12	5,69	–0,946
13	I–III	$\Sigma \Delta \Sigma E_{1,3}$	ΔE_i^{\ddagger}	2,07	–10,62	5,12	0,923
14	V–VII	$\Sigma \Delta \Sigma E_{1,3}$	ΔE_i^{\ddagger}	–0,25	0,99	0,86	–0,966
15	I–III	$\Delta \Sigma E_5$	ΔE_i^{\ddagger}	2,64	84,63	0,85	0,998
16	V–VII	$\Delta \Sigma E_5$	ΔE_i^{\ddagger}	–3,51	–20,72	0,79	–0,972

σ_i -константами заместителей ($r=0,989$ и $0,888$, соответственно). При исключении данных для аминов I и VIII значения ΔE_i^\ddagger аминов II–IV и V–VII отлично коррелируют со значениями σ_i -констант (табл. 3, ур. 6, 7); при этом, несмотря на сравнимые значения σ_i -констант для заместителей, центральные атомы X которых находятся в одной группе, барьеры инверсии для соответствующих аминов существенно различаются – разница в значениях ΔE_i^\ddagger составляет 17–38 кДж/моль. Очевидно, эти факты указывают, с одной стороны, на доминирующее влияние на барьеры инверсии аминов электроотрицательности заместителей у атома азота, а не их индукционных эффектов, с другой – на некорректность анализа величин барьеров инверсии аминов, содержащих у атома азота элементы разных периодов и групп, основываясь на значениях σ_i -констант заместителей.

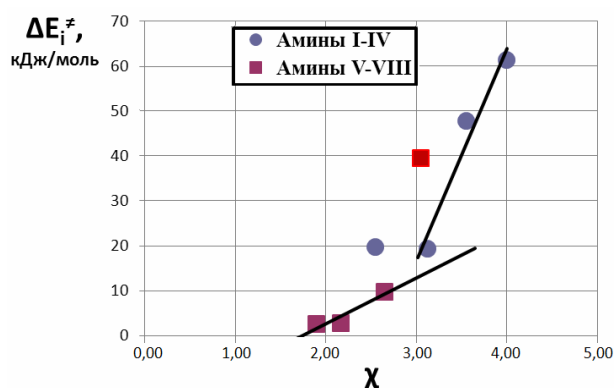


Рис. 1. Зависимости барьеров инверсии от электроотрицательности заместителей XN_n

Величины ΔE_i^\ddagger не обнаруживают зависимости от сумм энергий внутримолекулярных взаимодействий $\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}$ ни при совместном рассмотрении аминов I–VIII ($r=-0,49$), ни при отдельном рассмотрении аминов I–IV и V–VIII ($r=-0,47$ и $0,34$, соответственно) (рис. 2). Анализ графиков, представленных на рис. 1 и 2, указывает на определяющий вклад ВВ в аномальное значение барьера инверсии хлорамина VIII. Действительно, корреляция наблюдается лишь при исключении данных для амина VIII (табл. 3, ур. 8); при этом, изменение значений $\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}$ с увеличением электроотрицательности заместителей способствует снижению барьеров инверсии аминов V–VII. Поскольку уравнение 8 отражает зависимость барьеров инверсии от сумм энергий ВВ $\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}$, при подстановке в него значения $\Delta E_i^\ddagger(\text{VIII})$ можно определить теорети-

ческую величину суммы $\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}^{\text{теор}}(\text{VIII})$, при которой барьер инверсии амина VIII подчинялся бы вышеуказанной корреляции; соответственно, значение $\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}^{\text{теор}}(\text{VIII})$ должно составлять $-189,4$ кДж/моль, что отклоняется от расчетного значения ($\Delta\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}(\text{VIII})=\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}(\text{VIII})-\Delta\Sigma E_{1-6}^{\text{теор}}(\text{VIII})$) на $-160,3$ кДж/моль. По-видимому, изменение энергий стабилизации ОС и ПС инверсии в результате изменения энергий ВВ является основной причиной наблюдающегося увеличения барьера инверсии амина VIII.

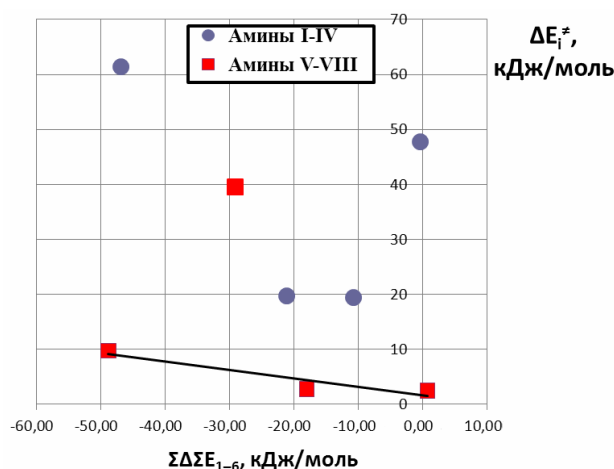


Рис. 2. Зависимости барьеров инверсии от сумм энергий внутримолекулярных взаимодействий $\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}$

С целью определения ВВ, ответственных за изменение расчетных значений $\Sigma\Delta\Sigma E_{1-6}$, проведен анализ изменения величин $\Delta\Sigma\Delta E_i$ по группам 1–6 на основе их корреляций с барьерами инверсии аминов I–IV и V–VIII.

Донорно-акцепторные взаимодействия НЭП атома азота с σ^* -орбиталями связей X–N способствуют снижению барьеров инверсии, тогда как четырехэлектронные взаимодействия орбиталей $n\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{X-N}}$ – их повышению. В целом, несмотря на большие энергии этих ВВ, их суммарное влияние благоприятствует небольшому увеличению барьеров инверсии аминов I–IV (подгруппа А) и практически не влияет на барьеры инверсии аминов V–VIII (подгруппа Б); суммарное влияние этих ВВ незначительно и практически не зависит от гетероатома X ($\delta\Delta\Sigma E_i$ для подгрупп А и Б составляет всего 4,8 и 2,6 кДж/моль, соответственно). Наблюдающиеся изменения в основном обусловлены большей дестабилизацией ПС инверсии в подгруппе А и стабилизацией ПС в случае подгруппы Б. Эти данные наглядно по-

казывают, что при оценке влияния взаимодействий НЭП атома азота с орбиталями σ -связей заместителей у гетероатома X на изменение барьеров инверсии необходимо одновременно рассматривать вклад донорно-акцепторных и четырехэлектронных ВВ. Например, для сульфениламина VII, несмотря на большой вклад взаимодействия $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$ ($-18,6$ кДж/моль), суммарное влияние этого взаимодействия и $nN \rightarrow \sigma_{X-H}$ составляет всего $-3,4$ кДж/моль, что не может оказывать существенное влияние на снижение барьеров инверсии, как предполагалось ранее [10].

Взаимодействия НЭП гетероатомов X с σ^* -орбиталями связей N–H (табл. 2, группа 2) также способствуют снижению барьеров инверсии (за исключением гидразина II). Однако четырехэлектронные взаимодействия орбиталей $nX \rightarrow \sigma_{N-H}$, в отличие от ВВ $nN \rightarrow \sigma_{X-H}$, лишь в случае гидроксилламина III благоприятствуют существенному увеличению его барьера инверсии; для аминов II, VI и VII влияние этих ВВ незначительно ($0,6-2,7$ кДж/моль), а для галогенаминов IV и VIII и вовсе способствуют уменьшению величин ΔE_i^\ddagger . Основное влияние на повышение барьеров инверсии оказывают взаимодействия $nX \rightarrow nN$ (в равной степени относящиеся и к ВВ группы 1), особенно, в случае галогенаминов. Вероятно, именно взаимодействия $nCl \rightarrow nN$, способствующие дестабилизации ПС инверсии амина VIII на $43,1$ кДж/моль, ответственны за повышение его барьера инверсии на $26,2$ кДж/моль по сравнению с теоретическим, обусловленным только электроотрицательностью атома хлора. В целом, взаимодействия группы 2 способствуют повышению величин ΔE_i^\ddagger для аминов II–IV, VIII и снижению – для аминов VI, VII.

Сумма значений $\Delta \Sigma E_1$ и $\Delta \Sigma E_2$ для аминов I–III и V–VII удовлетворительно коррелирует с барьерами инверсии (табл. 3, ур. 9, 10). Совместное влияние ВВ этих групп способствует повышению величин ΔE_i^\ddagger для аминов I–III и снижению – для аминов V–VII; противоположные зависимости наблюдаются для галогенаминов IV и VIII.

Исходя из величины ΔE_i^\ddagger , найденной для амина VIII, и корреляционного уравнения 10 теоретическое значение энергии ВВ $\Delta \Sigma E_{1,2}^{\text{теор}}$ (VIII) должно составлять $-111,9$ кДж/моль, что на $123,3$ кДж/моль меньше расчетного ($\Delta \Delta \Sigma E_{1,2}$ (VIII) = $\Delta \Sigma E_{1,2}$ (VIII) – $\Delta \Sigma E_{1,2}^{\text{теор}}$ (VIII)). Соответственно, в результате суммарных взаимодействий групп 1 и 2 барьер инверсии амина VIII должен повы-

шаться пропорционально увеличению разности энергий $\Delta \Delta \Sigma E_{1,2}$ (VIII). Сравнимые значения $\Delta \Delta \Sigma E_{1,6}$ (VIII) ($-160,3$ кДж/моль) и $\Delta \Delta \Sigma E_{1,2}$ (VIII) ($-123,3$ кДж/моль) свидетельствуют, что повышенный барьер инверсии хлорамина VIII в основном обусловлен увеличением дестабилизации ПС инверсии в результате взаимодействий групп 1 и 2, доминирующий вклад в которую вносят четырехэлектронные взаимодействия НЭП атома азота и хлора.

Необходимо отметить значительное – на $31,6$ кДж/моль увеличение энергии ВВ $\Delta \Sigma E_2$ при переходе от сульфгидрилламина VII к хлорамину VIII, практически равное повышению энергий взаимодействий значений $nX \rightarrow nN$ для этой пары аминов ($32,0$ кДж/моль). Этот факт, на наш взгляд, дополнительно подтверждает, что главный вклад в аномально высокий барьер инверсии хлорамина VIII вносят именно эти взаимодействия.

Анализ взаимодействий НЭП атома азота с орбиталями Ридберга гетероатомов и водорода (табл. 2, группа 3) показывает, что, в целом, они способствуют незначительному снижению барьеров инверсии, причем, в наибольшей степени, в хлорамине VIII (табл. 3, ур. 11, 12). При этом ВВ $nN \rightarrow RY_X^*$ практически не оказывают влияния на барьеры инверсии аминов I–VI и более значительны для сульфгидрилламина VII и хлорамина VIII, но и для этих аминов вклад ВВ $nN \rightarrow RY_X^*$ в снижение барьеров инверсии относительно небольшой. Так, для амина VII он составляет $10,9$ кДж/моль, что значительно меньше аналогичных вкладов ВВ $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$ ($18,6$ кДж/моль) и, тем более, $nX \rightarrow \sigma_{N-H}^*$ ($27,8$ кДж/моль). Следовательно, взаимодействие $nN \rightarrow 3dS$ не может быть основной причиной снижения барьеров инверсии в S-содержащих аминах по сравнению с алкиламинами (как отмечалось выше, это вообще некорректное сравнение). Более того, ввиду практически одинаковых энергий ВВ $nN \rightarrow RY_X^*$ в ОС и ПС аминов V и VI, они, даже теоретически, не могут оказывать влияния на изменение барьеров инверсии. Низкие значения барьеров инверсии аминов, содержащих элементы X третьего периода, прежде всего, обусловлены малой электроотрицательностью последних (кроме атома хлора).

Аналогично суммам $\Delta \Sigma E_{1,2}$ суммы $\Delta \Delta \Sigma E_{1,3}$ для аминов I–III и V–VII удовлетворительно коррелируют с барьерами инверсии (табл. 3, ур. 13, 14) и обнаруживают аналогичные закономерности.

Взаимодействия НЭП гетероатомов X с

орбиталями Ридберга атомов азота и водорода (табл. 2, группа 4) практически не оказывают влияния на изменение барьеров инверсии, хотя и обнаруживают тенденцию к снижению последних с ростом электроотрицательности гетероатомов. Значительно большее влияние на изменение барьеров инверсии оказывают взаимодействия орбиталей σ -связей X–H и N–H с орбиталями Ридберга атомов азота, гетероатомов X и, особенно, атомов водорода (табл. 2, группа 5), благоприятствующие повышению барьеров инверсии аминов I–III и снижению – аминов V–VII с ростом электроотрицательности заместителей по периоду (табл. 3, ур. 15, 16). Суммарное влияние этих взаимодействий, как правило, равно или превышает значения $\Delta\Sigma E_3$ соответствующих аминов; практическое равенство величин $\Delta\Sigma E_3$ и $\Delta\Sigma E_5$ для сульфидриламинов VII еще раз подчеркивает отсутствие доминирующего вклада $nX \rightarrow 3dS$ в расчетное значение его барьера инверсии. Аналогичные выводы можно сделать и из анализа взаимодействий группы 6 (табл. 3).

Выводы

Барьеры инверсии производных аммиака общей формулы H_2NXH_n возрастают с повышением электроотрицательности заместителей. Внутримолекулярные взаимодействия имеют подчиненное значение и с увеличением электроотрицательности атомов X (заместителей XH_n) в пределах периода способствуют повышению барьеров инверсии для элементов второго периода (за исключением F) и уменьшению – для третьего периода (за исключением Cl). Основной вклад в уменьшение барьеров вносят донорно-акцепторные взаимодействия НЭП азота и гетероатома X с разрыхляющими орбиталями связей X–H и N–H, соответственно, как правило, возрастающие в переходных состояниях инверсии. Четырехэлектронные взаимодействия между НЭП атомов азота и орбиталями σ -связей при нем или НЭП гетероатомов X, наоборот, способствуют повышению барьеров инверсии. Доминирующий вклад в аномально высокое в пределах периода значение барьера инверсии хлорамина вносят взаимодействия НЭП атомов азота и хлора. Наблюдающиеся энергии взаимодействий НЭП атомов азота с орбиталями Ридберга гетероатомов (в том числе, и взаимодействий $nN \rightarrow 3dS$) отрицают их существенный и, тем более, доминирующий вклад в понижение барьеров инверсии аминов, содержащих гетероатомы третьего периода, по сравнению с аминами, содержащими гетероатомы вто-

рого периода той же группы. Небольшие барьеры инверсии соответствующих аминов обусловлены, прежде всего, низкой электроотрицательностью заместителей XH_n (кроме атома Cl).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.M.* Nitrogen inversion experiment and theory // *Top. Cur. Chem.* – 1970. – Vol.15. – No. 3. – P.311-377.
2. *1-Substituted aziridine-2,2-dicarboxylic acid esters* / A.V. Prosyaniy, S.V. Bondarenko, S.V. Loban, V.I. Markov // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1985. – Vol.21. – No. 3. – P.285-291.
3. *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.
4. *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.
5. *Куцук-Савченко Н.В., Лебедь О.С., Просьяник 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.
6. *Kutsik-Savchenko N.V., Lebed O.S., Prosyaniy 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.
7. *Чертыхина Ю.А., Куцук-Савченко Н.В., Просьяник А.В.* N-Производные формальдиминол: влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2017. – № 4. – P.37-45.
8. *Bharatam P.V., Kaur A., Kaur D.* Electronic structure of N-sulfonylimines // *J. Phys. Org. Chem.* – 2003. – Vol.104. – No. 3. – P.183-188.
9. *Термическая Z,E-изомеризация иминов. VII. N-Арилсульфенилимины ацетона, мезоксалевого эфира и тетраметилмочевины* / Просьяник А.В., Куцук Н.В., Кольцов Н.Ю. и др. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 2. – С.14-24.
10. *Bharatam P.V., Moudgil R., Kaur D.* Se–N interactions in selenohydroxylamine: a theoretical study // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 2000. – P.2469-2474.
11. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol.77. – P.3865-3868.
12. *Weigend F., Ahlrichs R.* Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem.*

Chem. Phys. – 2005. – Vol.7. – P.3297-3305.

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

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

15. *NBO 5.9* / Gledening E.D., Badenhop 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.

Поступила в редакцію 07.02.2018

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ЗАМІСНИКІВ І ВНУТРІШНЬМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА БАР'ЄРИ ІНВЕРСІЇ ПОХІДНИХ АМІАКУ

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

Методом DFT (PBE96) в базисному наборі def2-tzvp розраховані енергетичні та електронні параметри інверсії атома Нітрогену в амінах H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$). Встановлено, що бар'єри інверсії амінів, які містять в замісниках XH_n елементи другого або третього періодів (за винятком атомів C і Cl), корелюють з χ - і σ_r -константами замісників і зростають з підвищенням електронегативності останніх. Внутрішньомолекулярні взаємодії мають підлегли значення та зі збільшенням електронегативності замісників XH_n в межах періоду сприяють збільшенню бар'єрів інверсії для елементів другого періоду (за винятком F) і зменшенню – для третього періоду (за винятком Cl). Основний вклад у зменшення бар'єрів вносять донорно-акцепторні взаємодії вільних пар електронів (ВПЕ) атома Нітрогену та гетероатома X з розпушувачими орбіталями зв'язків X–H і N–H, відповідно, які, як правило, зростають в перехідних станах інверсії. Чотириелектронні взаємодії між ВПЕ атомів Нітрогену і орбіталями його σ -зв'язків або ВПЕ гетероатомів X, навпаки, сприяють підвищенню бар'єра інверсії. Домінуючий вклад в аномально високі значення бар'єру інверсії хлораміну вносять взаємодії ВПЕ атомів Нітрогену та Хлору. Енергії взаємодій ВПЕ атомів Нітрогену з орбіталями Рідберга гетероатомів (в тому числі, і взаємодій $nN \rightarrow 3dS$) заперечують їх суттєвий і, тим більше, домінуючий вклад у зниження бар'єрів інверсії амінів, які містять гетероатоми третього періоду, в порівнянні з амінами, у складі яких є гетероатоми другого періоду тієї ж групи. Невеликі бар'єри інверсії відповідних амінів обумовлені, перш за все, низькою електронегативністю замісників XH_n (крім атома Cl).

Ключові слова: аміни; бар'єри інверсії; внутрішньомолекулярні взаємодії; електронегативність; кореляційний аналіз.

THE EFFECT OF SUBSTITUENTS ELECTRONEGATIVITY AND INTRAMOLECULAR INTERACTIONS ON THE INVERSION BARRIERS OF AMMONIA DERIVATIVES

Yu.A. Chertihina^a, O.S. Lebed^a, N.V. Kutsik-Savchenko^a, A.S. Lib^a, A.V. Tsygankov^b, A.V. Prosyaniuk^a

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

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

The energy and electronic parameters of the nitrogen inversion in the amines H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$) have been calculated using DFT (PBE96/def2-tzvp) method. It has been established that the inversion barriers of the amines containing elements of the second or third period at the nitrogen atom (with the exception of C and Cl) correlate with the χ - and σ_r -constants of the XH_n substituents and increase with an increase in electronegativity of the substituents. Intramolecular interactions have a secondary influence on the inversion barriers; they promote an increase in the inversion barriers of the amines containing elements of the second period (except for F) and a decrease in the inversion barriers of the amines containing elements of the third period (except for Cl) with increasing the electronegativity of XH_n substituents along the period. The donor-acceptor interactions of the lone pairs of the nitrogen atom and heteroatom X with the antibonding orbitals of X–H and N–H bonds make a main contribution to a decrease in the inversion barriers, these interactions increasing commonly in the transition states of inversion. The repulsive interactions of the nitrogen lone pair with orbitals of nitrogen σ -bonds or the lone pairs of heteroatom X, on the contrary, contribute to an increase in the inversion barriers. The interactions between the lone pairs of nitrogen and chlorine atoms make a dominating contribution to the abnormally high value of the inversion barrier of chloramine. The observed energies of the interactions between nitrogen lone pair and Rydberg orbitals of heteroatoms (including the $nN \rightarrow 3dS$ interactions) disprove the significant and, especially, dominant contribution of these interactions to a decrease in the inversion barriers of amines containing heteroatoms of the third period in comparison with amines containing heteroatoms of the second period of the same group. Small inversion barriers of the corresponding amines are mainly due to the low electronegativity of the XH_n substituents (with the exception of Cl).

Keywords: amines; inversion barriers; intramolecular interactions; electronegativity; correlation analysis.

REFERENCES

1. Lehn J.M. Nitrogen inversion experiment and theory. *Topics in Current Chemistry*, 1970, vol. 15, no. 3, pp. 311-377.
2. Prosyaniuk A.V., Bondarenko S.V., Loban' S.V., Markov V.I. 1-Substituted aziridine-2,2-dicarboxylic acid esters. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1985, vol. 21, pp. 285-291.
3. 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.
4. 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.

5. 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).

6. 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.

7. Chertihina Y.A., Kutsik-Savchenko N.V., Prosyaniuk A.V. N-Proizvodnye formal'diminov: vliyanie elektrootritsatelnosti zamestitelei i vnutrimolekulyarnykh vzaimodeistvi 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).

8. Bharatam P.V., Amita, Kaur D. Electronic structure of N-sulfonylimines. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2003, vol. 16, pp. 183-188.

9. Prosyaniuk A.V., Kutsik N.V., Koltsov N.Yu., Yukhno A.G., Konovalova S.A., Avdeenko A.P. Termicheskaya Z,E-izomerizatsiya iminov. VII. N-Arilsulfeniliminy atsetona, mezoksalevogo efira i tetrametilmocheviny [The thermal Z,E-isomerization of imines VII. N-arylsulfonylimines of acetone, mesoxalic ester and tetramethyl urea]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 2, pp. 14-24. (in Russian).

10. Bharatam P.V., Moudgil R., Kaur D. Se-N interactions in selenohydroxylamine: a theoretical study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2000, no. 12, pp. 2469-2474.

11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, pp. 3865-3868.

12. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, pp. 3297-3305.

13. 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.

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

15. 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.