

УДК 547.565.5

С.О. Коновалова ^а, А.П. Авдєєнко ^а, В.В. Піроженко ^б, С.А. Гончарова ^в**КОНФОРМАЦІЙНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ
N-[АРИЛСУЛЬФОНІЛІМІНО(ФЕНІЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ**^а Донбаська державна машинобудівна академія, м. Краматорськ, Україна^б Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ, Україна^в Сумський державний університет, м. Суми, Україна

Встановлено, що у розчинах N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінон-моноімінів одночасно з процесами *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язків C=N існує атропоізомерія – загальмоване обертання навколо зв'язку =N¹-C=, яке може бути виявлено за наявності у хіноїдному ядрі діастереотопної *ізо*-пропільної групи. Методом аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР ¹H розраховані константи швидкості даного процесу та на їх основі визначені його активаційні термодинамічні параметри. За допомогою квантово-хімічних розрахунків доведено, що визначені експериментальні бар'єри відповідають саме загальмованому обертанню навколо зв'язку =N¹-C=.

Ключові слова: *Z,E*-ізомеризація, квантово-хімічні розрахунки, DFT B3LYP, ЯМР спектроскопія, 1,4-бензохінонімін, атропоізомерія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-75-81**Вступ**

Останнім часом синтезовано значну кількість нових представників класу *N*-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, які є гарними синтонами для спрямованого синтезу на їх основі біологічно активних сполук. Однак це можливо за умови точного уявлення щодо впливу структурних і електронних факторів замісників біля атома азоту на особливості будови, реакційної здатності і механізмів реакцій. Значний вклад у вирішення цього питання надає дослідження *Z,E*-ізомеризації *N*-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів і визначення енергії активації цього процесу.

N-Заміщені 1,4-бензохінонмоноіміни є представниками класу імінних систем R¹R²C=NX, вивченню механізму *Z,E*-ізомеризації яких присвячено багато робіт [1–4]. *Z,E*-Ізомеризація в імінних системах може здійснюватися через обертання навколо зв'язку C=N, внаслідок інверсії атома азоту через лінійний перехідний стан, у якому останній є *sp*-гібридизованим або з комбінацією обох [5]. Термодинамічні параметри *Z,E*-ізомеризації за-

лежать від багатьох факторів, що включають просторову будову груп R¹, R², X, природу розчинників та внутрішньо молекулярні ефекти замісників [1–7].

Раніше досліджено процеси *Z,E*-ізомеризації N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів, які містять в своєму складі два зв'язки C=N, а в хіноїдному ядрі симетрично розташовані групи Me та *t*-Bu. Встановлено інверсійний механізм обох можливих процесів *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язків C=N [8]. Характерною особливістю цих сполук є практично однаковий характер спектрів ЯМР ¹H в широкому діапазоні температур від –95°C до +60°C. Зовсім інша картина спостерігається при введенні до хіноїдного ядра N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів *ізо*-пропільних груп. Вид спектру таких сполук значною мірою залежить від температури реєстрації. Сигнали метильних протонів *ізо*-пропільних замісників вже при кімнатній температурі трохи поширені, а зниження температури призводить спочатку до подальшого розширення цих сигналів, а потім – до їхнього поділу на два сигнала

© С.О. Коновалова, А.П. Авдєєнко, В.В. Піроженко, С.А. Гончарова, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Conformational transformation of N-[arylsulfonylimino(phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines

ли із співвідношенням інтегральних інтенсивностей 1:1, що свідчить про перебіг певного динамічного процесу. Дослідження температурної залежності спектрів ЯМР даних сполук раніше не проводилося і їх можливі конформаційні перетворення не вивчалися.

Метою даною роботи є встановлення особливостей конформаційних перетворень N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів, які містять *ізо*-пропільні замісники в хіноїдному ядрі.

Методика експерименту

N-[Арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімініни 1a–c, 2a–d одержано окисненням відповідних N-заміщених *n*-амінофенолів тетраацетатом свинцю в етановій кислоті за методикою [9]. Характеристики та спектральні дані хінонмоноімінів 1a–c, 2a–d наведені в роботі [10].

Спектри ЯМР ^1H реєструвалися на спектрометрі ЯМР VARIAN VXR-300. Точність визначення температури становила 1 К. Квантово-хімічні розрахунки виконані з використанням пакету Firefly QC [11], який частково ґрунтується на вихідному коді пакету GAMESS (US) [12]. Пошук перехідних станів здійснювався за допомогою стандартної процедури оптимізації структури. Оптимізації основних та можливих перехідних станів за всіма геометричними параметрами виконані методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6-31+G(d).

Результати та обговорення

Аналіз спектрів ЯМР ^1H і ^{13}C N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів 1a–c (схема 1) виявляє, що протони $\text{H}^{2,6}$ і $\text{H}^{3,5}$ і атоми вуглецю $\text{C}^{2,6}$ і $\text{C}^{3,5}$ хінонімінового фрагмента незаміщених і симетрично заміщених у хіноїдному ядрі сполук 1a–c при кімнатній температурі проявляються в спектрах ЯМР ^1H і ^{13}C одним сигналом і є попарно еквівалентними [8]. Здійснені методом динамічної спектроскопії ЯМР ^1H дослідження показали, що незалежно від температури реєстрації спектрів ($-95^\circ\text{C} \dots +60^\circ\text{C}$) протони груп R^1 та R^2 у незаміщених та симетрично заміщених у положеннях 2 та 6 хіноїдного ядра хінонімінів 1a–c характеризуються одним загальним для кожної пари набором досить вузьких сигналів. Зниження температури реєстрації спектрів цих сполук до -60°C (розчини в CDCl_3) приводить лише до незначного їх розширення. Поділ сигналів у кожній парі не спостерігається і при температурах нижче -90°C (розчини в CD_2Cl_2).

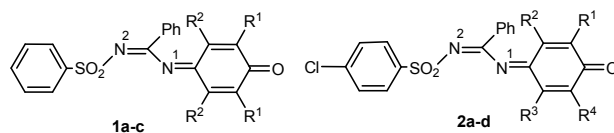


Схема 1

- 1: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ (a), $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Me}$ (b), $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$ (c);
2: $\text{R}^1=\text{R}^4=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (a), $\text{R}^1=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{Me}$ (b),
 $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^3=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ (c), $\text{R}^1=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{Br}$, $\text{R}^3=\text{Me}$ (d)

У випадку хінонмоноіміну 2a, що містить у положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра *ізо*-пропільні групи, вид спектру істотно залежить від температури реєстрації. Сигнали метильних протонів *ізо*-пропільних замісників вже при кімнатній температурі дещо розширені, а зниження температури призводить спочатку до подальшого розширення цих сигналів, а потім і до їх поділу на два сигнали із співвідношенням інтегральних інтенсивностей 1:1, що свідчить про перебіг певного динамічного процесу. Форма лінії сигналів інших протонів (зокрема сигналів хіноїдних протонів і сигналів метильних протонів *ізо*-пропільних замісників) залишається при цьому практично незмінною.

Методом динамічного ЯМР ^1H нами вивчені несиметрично заміщені хінонмоноіміни 2b, c, що містять в хіноїдному ядрі на ряду з метильною групою одну *ізо*-пропільну групу. Зазначимо, що наявність лише одного замісника в 5-положенні хіноїдного кільця (Me або *i*-Pr) приводить до реєстрації в спектрах ЯМР ^1H лише E-ізомеру відносно замісника в 5-положенні. Зниження температури реєстрації спектрів сполук 2b, c як і у разі хіноніміну 2a приводить до розширення та подальшого подвоєння сигналів метильних груп *ізо*-пропільного фрагмента у співвідношенні 1:1.

У разі несиметрично заміщеного хіноніміну 2d, що містить *ізо*-пропільну групу в положенні 6, метильну групу в положенні 3 і атоми бром у положеннях 2 і 5 хіноїдного ядра, вже при кімнатній температурі спостерігається два сигнали метильних протонів у співвідношенні 1:1, які при нагріванні не зазнавали жодних змін. Враховуючи, що в цій сполуці в положеннях 3 і 5 знаходяться досить об'ємні замісники (Br і Me), можна припустити, що причиною цього явища є загальмоване обертання об'ємного замісника $\text{ArSO}_2\text{N}_2=\text{C}(\text{Ph})-$ біля атома азоту N^1 . Внаслідок загальмованого обертання навколо зв'язку $=\text{N}^1-\text{C}=\text{C}$ діастереотопні метильні групи, що розглядаються, стають магнітно-нееквівалентними.

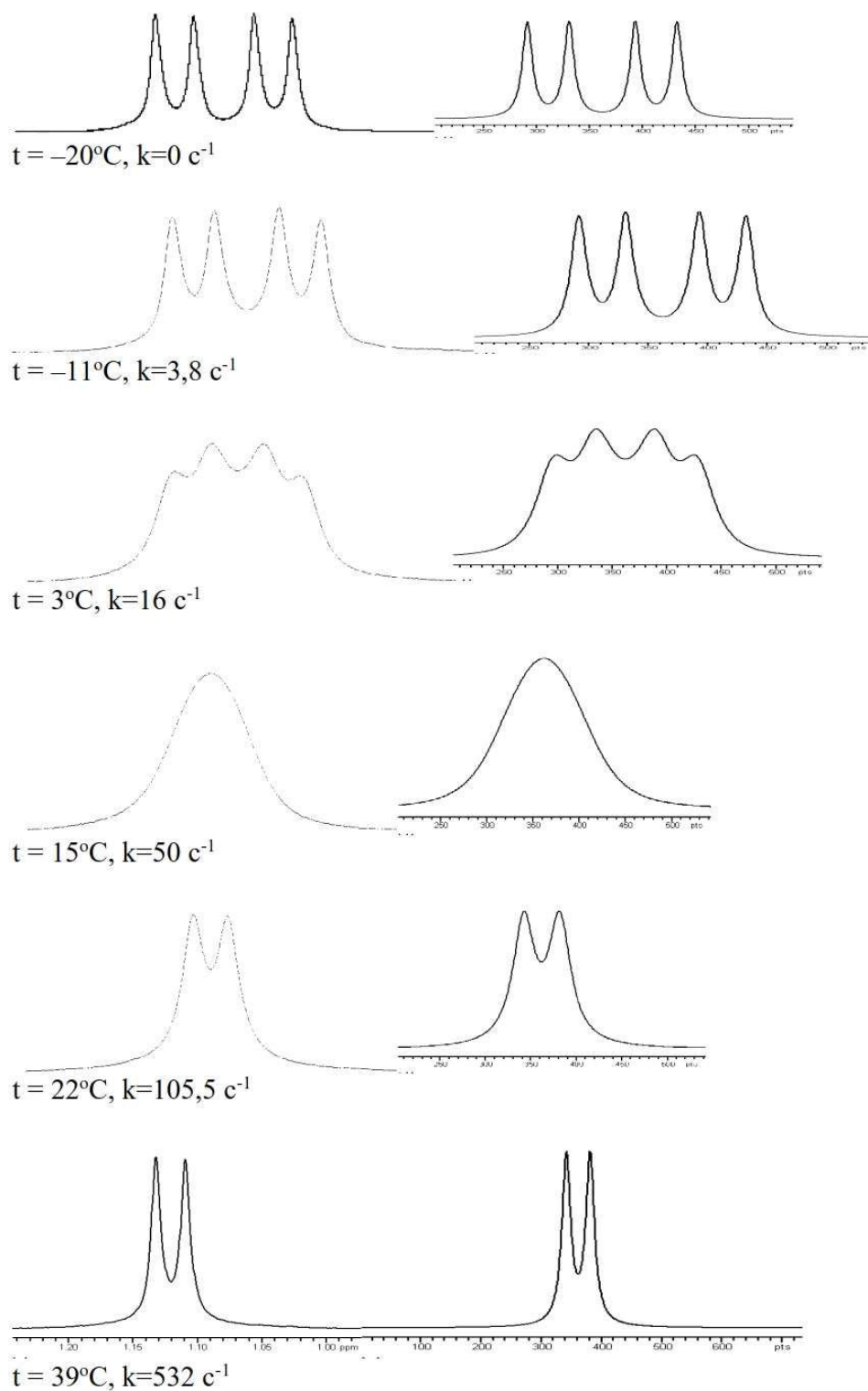


Рис. 1. Експериментальні (ліворуч) та теоретичні (праворуч) спектри метильних протонів *ізо*-пропільних груп бензохіноніміну 2а при різних температурах

Таблиця 1

Активаци́йні термодинамічні параметри процесу обертання навколо зв'язку =N¹-C= в бензохінонмоноімінах 2a–d

Сполука	Розчинник	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К	ΔG^\ddagger_{298} , кДж/моль	k_{298} , с ⁻¹	Температурний інтервал ΔT , К	Число точок, n
2a	CDCl ₃	62,8±1,3	7,1±4,6	60,7	143,5	261–312	10
2b	CDCl ₃	60,0±1,0	-8,3±3,3	62,5	68,5	256–324	12
2c	CDCl ₃	63,9±1,1	-2,1±3,7	64,5	30,0	268–324	11
2d	DMSO-D ₆	–	–	>100	0	293–423	

Методом аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР ¹H нами розраховані константи швидкості динамічного процесу в сполуках 2a–d при різних температурах (рис. 1) та на їх основі визначені активаци́йні термодинамічні параметри (табл. 1).

Як видно з даних табл. 1, збільшення об'єму замісників у положенні 5 хінонімінного ядра приводить до зростання бар'єру аналізованого процесу. У разі наявності об'ємних замісників у положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра хінонмоноіміну 2d перебіг цього процесу стає неможливим. На підставі цього можна припустити, що отримані значення активаци́йних термодинамічних параметрів сполук 2a–d відповідають динамічному процесу обертання навколо зв'язку =N¹-C=.

З метою підтвердження цього висновку методом DFT із застосуванням функціоналу B3LYP були виконані повні оптимізації основних (OC) та можливих перехідних станів (ПС),

які відповідають перехідним станам процесу обертання навколо зв'язку =N¹-C=. Розрахунки було виконано на прикладі хінонімінів 1a–c, які можна вважати модельними для даного класу сполук, і для яких раніше було визначено бар'єри Z,E-ізомеризації [8].

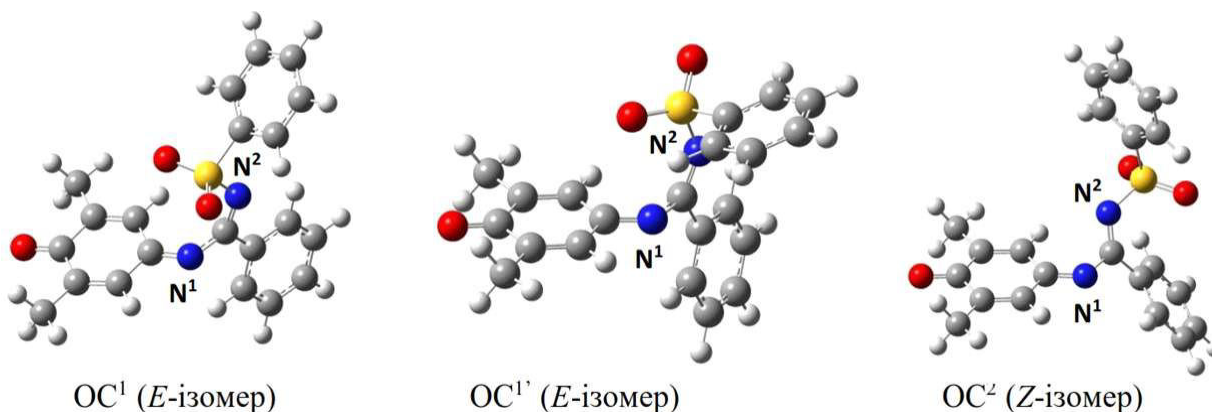
Проведені розрахунки показали наявність трьох основних станів: OC¹ і OC^{1'}, відповідних E-ізомеру з *анти*-розташуванням фрагментів PhSO₂ і Ph по відношенню до подвійного зв'язку C=N², і OC², який відповідає Z-ізомеру з *син*-розташуванням фрагментів PhSO₂ і Ph за відношенням до подвійного зв'язку C=N² (рис. 2). Основна відмінність станів OC¹ та OC^{1'} полягає в різному розташуванні арилсульфонільного фрагменту, різниця енергій (ΔE^1) цих станів становить від 5,61 до 10,95 кДж/моль (табл. 2). Надалі при розрахунку енергетичних бар'єрів конформаційних перетворень, які оцінювалися як різниця енергій відповідних перехідних та ос-

Таблиця 2

Енергії основних станів хінонмоноімінів 1a–c*

Сполука	OC ¹ , ат.од.	OC ^{1'} , ат.од.	ΔE^1 , кДж/моль	OC ² , ат.од.	ΔE^2 , кДж/моль
1a	-1465,745917	-1465,743502	6,34	-1465,740975	12,98
1b	-1544,390856	-1544,388719	5,61	-1544,385723	13,48
1c	-1544,385314	-1544,381145	10,95	-1544,376793	22,37

* – Примітка: $\Delta E^1 = E(OC^{1'}) - E(OC^1)$; $\Delta E^2 = E(OC^2) - E(OC^1)$.

Рис. 2. Основні стани OC¹, OC^{1'} (E-ізомер) та OC² (Z-ізомер) хінонмоноіміну 1c

Таблиця 3

Енергії перехідних станів та теоретичні бар'єри активації загальмованого обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ хінономоімінів **1a-c***

Сполука	ПС ¹ , ат.од.	ΔE^3 , кДж/моль	ПС ² , ат.од.	ΔE^4 , кДж/моль
1a	-1465,725222	54,33	-1465,715462	79,96
1b	-1544,370257	54,08	-1544,360753	79,04
1c	-1544,3464712	101,98	-1544,326366	154,77

* – Примітка: $\Delta E^3 = E(ПС^1) - E(ОС^1)$; $\Delta E^4 = E(ПС^2) - E(ОС^1)$.

новних станів, нами було використано основний стан $ОС^1$, який відповідає глобальному мінімуму енергії.

При пошуку можливих перехідних станів було виявлено наявність двох досить високо лежачих перехідних станів ПС¹ і ПС² (рис. 3), особливістю яких є розташування зв'язку $-C=N^2$ в одній площині з хінонімінним фрагментом. Аналіз структур перехідних станів ПС¹ та ПС² дозволяє віднести їх до перехідних станів, що відповідають процесу обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$. Слід зазначити, що перехідний стан ПС¹ має меншу енергію, ніж перехідний стан ПС² (табл. 3), і відрізняється від стану ПС² розташуванням фенільних кілець і меншою величиною валентного кута $C=N^1-C$: 129,8–138,02° проти ПС² 139,40–139,21°.

Згідно з виконаними розрахунками величина бар'єра обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ (ΔE^3 , ΔE^4) хінономоімінів **1a, c**, що не мають замісників у положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра, перевищує 50 кДж/моль (табл. 3), що теоретично дозволяє зареєструвати його методами спектроскопії ЯМР ¹H, але внаслідок симетричної будови цих сполук процес не проявляється у спектрах ЯМР ¹H. Для 3,5-диметилзамещеного хінономоіміну **1b** величина бар'єра

обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ (ΔE^3 , ΔE^4) перевищує 100 кДж/моль (табл. 3), що також не дозволяє зареєструвати його методами спектроскопії ЯМР. Високе значення бар'єру хінономоіміну **1b** (понад 100 кДж/моль) обумовлено неможливістю обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ через стеричні перешкоди.

Можливість зареєструвати процес обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ з'являється лише у разі наявності у хіноїдному ядрі діастереотопних замісників у хінономоімінах **2a-d** (табл. 1).

Отримані теоретичні значення бар'єру обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ сполук **1a-c** (табл. 3) є близькими до експериментальних даних, представлених у таблиці 1 для хінономоімінів **2a-d**. Введення замісників у положення 3 або 5 хіноїдного ядра підвищує бар'єр обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ у хінономоімінах **2a-c** порівняно з хінономоімінами **1a, b**, а наявність об'ємного замісника в положенні 5 хіноїдного ядра в хіноніміні **2d** робить процес обертання неможливим.

На підставі наведених результатів можна зробити висновок, що експериментальні значення термодинамічних параметрів, надані у табл. 1, відповідають процесу атропоізомерії – обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$.

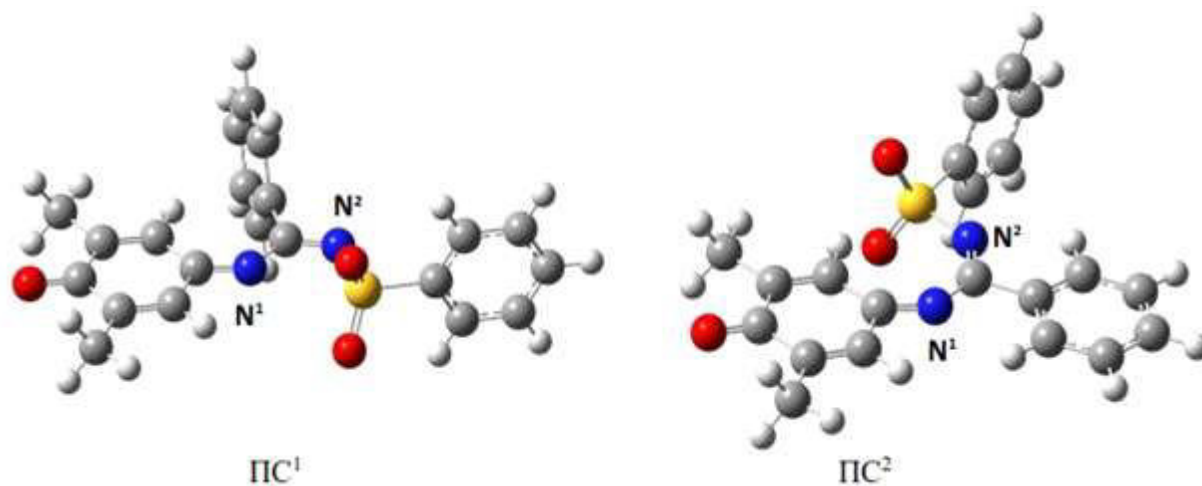


Рис. 3. Перехідні стани ПС¹ і ПС², що відповідають процесу обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ у хінономоіміні **1c**

Таким чином, для N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоноімінів за наявності замісників у положенні 3(5) хіноїдного ядра нами виявлено новий вид атропоізомерії N-заміщених 1,4-бензохінономоноімінів.

Висновки

Встановлено, що у розчинах N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоноімінів одночасно з процесами Z,E-ізомеризації відносно зв'язків C=N існує атропоізомерія – загальмоване обертання навколо зв'язку =N¹-C=. Цей процес може бути виявлений тільки за наявності у хіноїдному ядрі діастереотопної ізо-пропільної групи. За допомогою квантово-хімічних розрахунків доведено, що визначені експериментальні активаційні термодинамічні параметри відповідають загальмованому обертанню навколо зв'язку =N¹-C=.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Z,E-Isomerism in a series of substituted iminophosphonates: quantum chemical research / Rozhenko A.B., Kyrylchuk A.A., Lapinska Y.O., Rassukana Y.V., Trachevsky V.V., Pirozhenko V.V., Leszczynski J., Onysko P.P. // *Organics*. – 2021. – Vol.2. – No. 2. – P.84-97.
2. The origin of the E/Z isomer ratio of imines in the interstellar medium / Concepcion J.G., Jimenez-Serra I., Corchado J.C., Rivilla V.M., Martin-Pintado J. // *Astrophys. J. Lett.* – 2021. – Vol.912. – No. 1. – Art. No. L6.
3. N-Derivatives of formaldimines: the reason for the high nitrogen inversion barriers in N-methyl- and N-chloroimines / Chertykhina Y.A., Kutsik-Savchenko N.V., Murashevych B.V., Lebed O.S., Tsygankov A.V., Melnik I.I., Prosyaniuk A.V. // *Eur. Chem. Bull.* – 2020. – Vol.9. – No. 3. – P.107-113.
4. Вырожденная Z,E-изомеризация 4-арилсульфонилимино-2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинонов / Белов В.В., Лобань С.В., Бурмистров К.С., Просяник А.В. // *Журн. орг. хим.* – 1983. – Т.19. – № 4. – С.825-827.
5. Galvez J., Guirado A. A theoretical study of topomerization of imine systems: Inversion, rotation or mixed mechanisms? // *J. Comput. Chem.* – 2010. – Vol.31. – No. 3. – P.520-531.
6. Чертихина Ю.А., Куцик-Савченко Н.В., Просяник А.В. N-Производные формальдимино: влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2017. – № 4. – С.37-45.
7. Z,E-isomerization mechanism for N-arylthio-1,4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations / Pirozhenko V.V., Rozhenko A.B., Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Santalova A.A. // *Magn. Reson. Chem.* – 2008. – Vol.46. – No. 9. – P.811-817.

8. Z,E-Изомеризация N-[арилсульфонилимино(феніл)метил]-1,4-бензохинономоноімінів / Пироженко В.В., Рожченко А.Б., Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Леденева О.П. // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2013. – № 3. – С.14-19.

9. N-[N-Арен(алкан)сульфонилбензимидаил]производные п-хининиминов / Авдеенко А.П., Бурмистров К.С., Дубина В.Л., Скрипец В.И. // *Укр. хим. журн.* – 1980. – Т.46. – № 10. – С.1081-1083.

10. Леденцова О.П. Синтез, структура та реакційна здатність N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил,феніл)метил]-1,4-бензохінономоноімінів: Дис...канд. хім. наук: 02.00.03. – Дніпро: УДХТУ, 2016. – 285 с.

11. Granovsky A.A. Firefly version 8. – Available from: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

12. 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.

Надійшла до редакції 27.01.2023

CONFORMATIONAL TRANSFORMATION OF N-[ARYLSULFONYLIMINO(PHENYL)METHYL]-1,4-BENZOQUINONEMONOIMINES

S.A. Konovalova ^a, A.P. Avdeenko ^{a, *}, V.V. Pirozhenko ^b, S.A. Goncharova ^c

^a Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine

^b Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^c Sumy State University, Sumy, Ukraine

* e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

It was established that in the solutions of N-[arylsulfonylimino(phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines there are both Z,E-isomerization relative to C=N bonds and atropoisomerism (inhibited rotation around the =N¹-C= bond). The latter can be detected when there are the diastereotopic isopropyl groups in the quinoid ring. The rate constants of this process were calculated by the method of analysis of the full line in the ¹H NMR spectra. Activation thermodynamic parameters were determined on their basis. With the help of quantum-chemical calculations, we proved that the determined experimental barriers corresponded exactly to the inhibited rotation around the bond =N¹-C=.

Keywords: Z,E-isomerization; quantum chemical calculation; DFT B3LYP; NMR spectroscopy; 1,4-benzoquinone imine; atropoisomerism.

REFERENCES

1. Rozhenko AB, Kyrylchuk AA, Lapinska YO, Rassukana YV, Trachevsky VV, Pirozhenko VV, et al. Z,E-isomerism in a series of substituted iminophosphonates: quantum chemical research. *Organics*. 2021; 2(2): 84-97. doi: 10.3390/org2020008.
2. de la Concepcion JG, Jimenez-Serra I, Corchado JC, Rivilla VM, Martin-Pintado J. The origin of the E/Z isomer ratio of imines in the interstellar medium. *Astrophys J Lett*. 2021; 912: L6. doi: 10.3847/2041-8213/abf650.

3. Chertykhina YA, Kutsik-Savchenko NV, Murashevych BV, Lebed OS, Tsygankov AV, Melnik II, et al. N-derivatives of formaldimines: the reason for the high nitrogen inversion barriers in N-methyl- and N-chloroimines. *Eur Chem Bull.* 2020; 9(3): 107-113. doi: 10.17628/ecb.2020.9.107-113.
4. Belov VV, Loban SV, Burmistrov KS, Prosyaniy AV. Vyrozhdannaya Z,E-izomerizatsiya 4-arilsul'fonilimino-2,6-di-tert-butyl-1,4-benzohinonov [Degenerate Z,E-isomerization of 4-arylsulfonylimino-2,6-di-tert-butyl-1,4-benzoquinones]. *Zh Org Khim.* 1983; 19(4): 825-527. (in Russian).
5. Galvez J, Guirado A. A theoretical study of topomerization of imine systems: inversion, rotation or mixed mechanisms? *J Comput Chem.* 2010; 31: 520-531. doi: 10.1002/jcc.21323.
6. Chertihina YA, Kutsik-Savchenko NV, Prosyaniy AV. N-proizvodnye formaldiminov: vliyanie elektrootritsatelnosti zamestitelei i vnutrimolekulyarnykh vzaimodeistvii na baryery 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; (4): 37-45. (in Russian).
7. Pirozhenko VV, Rozhenko AB, Avdeenko AP, Konovalova SA, Santalova AA. Z,E-isomerization mechanism for N-arylthio-1,4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations. *Magn Reson Chem.* 2008; 46: 811-817. doi: 10.1002/mrc.2254.
8. Pirozhenko VV, Rozhenko AB, Konovalova SA, Avdeenko AP, Ledeneva OP. Z,E-Isomerization of N-[arylsulphonylimino(phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonimines. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2013; (3): 14-19. (in Russian).
9. Avdeenko AP, Burmistrov KS, Dubina VL, Skripec VI. N-[N-Aren(alkan)sul'fonilbenzimidoyl]proizvodnye p-hininiminov [N-[N-Arene(alkane)sulfonylbenzimidoyl]-p-quinone imine derivatives]. *Ukr Chem J.* 1980; 46(10): 1081-1083. (in Russian).
10. Ledeneva OP. *Sintez, struktura ta reaktsiina zdatnist' N-atsil- i N-[arilsul'fonilimino(metil, fenil)metil]-1,4-benzohinonmonoiminiv* [Synthesis, structure and reaction activity of N-acyl- and N-[arylsulfonylimino(metil, phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines]. [dissertation]. Dnipro (Ukraine): Ukrainian State University of Chemical Technology; 2016. 285 p. (in Russian).
11. Granovsky AA. *Firefly version 8* [Internet]. Available from: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
12. Schmidt MW, Baldrige KK, Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J Comput Chem.* 1993; 14: 1347-1363. doi: 10.1002/jcc.540141112.