

УДК 547.565.5

С.О. Коновалова ^а, К.С. Бурмістров ^б, А.П. Авдєєнко ^а, В.В. Піроженко ^в, М.В. Торопін ^б**Z,E-ІЗОМЕРИЗАЦІЯ N-КАРБАМОІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ**^а Донбаська державна машинобудівна академія, м. Краматорськ, Україна^б Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна^в Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ, Україна

В розчинах N-карбамоіл-1,4-бензохінонмоноімінів існує два процеси: Z,E-ізомеризація відносно зв'язку C=N і загальмоване обертання навколо зв'язку NH₂-C(O)-, які можна зареєструвати за допомогою ЯМР ¹H спектроскопії. Методом аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР ¹H визначено експериментальні значення енергії активації даних процесів 2,6-диметил-N-карбамоіл-1,4-бензохінонмоноіміну ($\Delta G^{\ddagger}_{298}$): 67,21 і 62,05 кДж/моль, відповідно. Встановлено, що Z,E-ізомеризація відносно зв'язку C=N перебігає за інверсійним механізмом. За допомогою квантово-хімічних розрахунків встановлено теоретичні значення бар'єрів 3,5-диметил-N-карбамоіл-1,4-бензохінонмоноіміну і 2,6-диметил-N-карбамоіл-1,4-бензохінонмоноіміну, які добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: Z,E-ізомеризація, квантово-хімічні розрахунки, DFT B3LYP, ЯМР спектроскопія, 1,4-бензохінонімін, інверсія атома азоту, N-карбамоіл-1,4-бензохінонмоноімін.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-152-1-29-10

Вступ

Представники класу N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів є гарними синтонами для спрямованого синтезу на їх основі біологічно активних сполук [1]. Особливо це стосується N-карбамоіл-1,4-бензохінонмоноімінів [2], які мають в своїй структурі вільну групу NH₂, що значно розширює можливості одержання нових похідних на їх основі. Спрямований синтез можливий за умови точного розуміння впливу структурних і електронних факторів замісників біля атома азоту та в хіноїдному ядрі на особливості будови і реакційної здатності даних сполук. Велике значення у вирішенні цього питання має дослідження конформаційних перетворень у розчинах цих сполук і, зокрема, Z,E-ізомеризації відносно зв'язку C=N хіноїдного ядра, а також і визначення енергії активації цього процесу.

N-Заміщені 1,4-бензохінонмоноіміни відносяться до імінних систем загальної формули R¹R²C=N^X, вивченню механізму Z,E-ізомеризації яких присвячено багато публікацій [3–6]. Z,E-

ізомеризація в імінах може здійснюватись через обертання навколо зв'язку C=N (перехідний стан **C** на схемі 1), через лінійний перехідний стан внаслідок інверсії атома азоту, який стає sp-гібридизованим (перехідний стан **D**) (схема 1), або через комбінацією цих обох процесів [7]. Якщо R¹=R², то основні стани **A** і **B** є ідентичними, і спостерігається вироджена ізомеризація (топомеризація).

Термодинамічні активаційні параметри Z,E-ізомеризації залежать від багатьох факторів, що включають просторову будову груп R¹, R², Y, природу розчинників та внутрішньомолекулярні ефекти замісників [3–9].

Синтезовані раніше N-карбамоіл-1,4-бензохінонмоноіміни [2], з одного боку, є хінонімінами, а з іншого – похідними сечовини. Вони проявляють подвійну реакційну здатність [2], характерну як для хінонімінів, так і для сечовин, що значно розширює можливості синтезу нових похідних на їх основі.

© С.О. Коновалова, К.С. Бурмістров, А.П. Авдєєнко, В.В. Піроженко, М.В. Торопін, 2024



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/>).

Z,E-isomerization of N-carbamoyl-1,4-benzoquinone monoimines

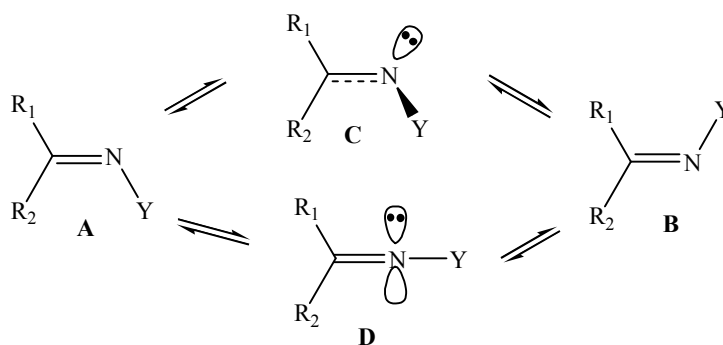


Схема 1

Метою даної роботи є встановлення можливих конформаційних перетворень в розчинах *N*-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів, які можна зареєструвати методом спектроскопії ЯМР ^1H , та визначення механізму і енергій активації даних процесів.

Методика експерименту

2,6-диметил-*N*-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімін **1a** синтезовано за методикою [2]. Характеристики хіноніміну **1a** відповідають літературним даним [2].

Спектри ЯМР ^1H реєстрували на спектрометрах Varian VXR-300 та GEMINI-400 з робочою частотою 300 МГц та 400 МГц, відповідно, відносно ТМС (внутрішній стандарт) в CDCl_3 та CDBr_3 .

Квантово-хімічні розрахунки виконували із використанням програми Firefly version 8 [10], яка частково заснована на вихідному коді GAMESS (US) [11]. Молекулярна структура досліджуваних сполук розрахована за допомогою методу DFT із застосуванням функціоналу B3LYP [12] і стандартного базисного набору 6-31+G(d) [13].

Результати та обговорення

З метою виявлення можливих динамічних процесів конфігураційних перетворень у розчинах *N*-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів і визначення експериментальних значень відповідних бар'єрів було досліджено спектри ЯМР ^1H 2,6-диметил-*N*-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміну **1a** (схема 2) в розчині хлороформу в інтервалі температур від -39°C до $+61^\circ\text{C}$.

На основі аналізу спектрів ЯМР ^1H , було встановлено, що в розчині сполуки **1a** перебігають два процеси: *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку $\text{C}=\text{N}$ і процес загальмованого обертання навколо зв'язку $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-$.

Динамічний процес *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку $\text{C}=\text{N}$ проявляється в тому, що хіноїдні протони $\text{H}^{3,5}$ за кімнатної температури проявляються окремими далеко розташованими сигналами (рис. 1), а при температурі $+61^\circ\text{C}$ починають зливатися. Але при даній температурі злиття тільки починається, і потрібне подальше підвищення температури, що неможливо через початок кипіння хлороформу. Тому дослідження спектрів ЯМР ^1H сполуки **1a** було також виконано в розчині бромформу в інтервалі температур від $+17^\circ\text{C}$ до $+90^\circ\text{C}$ (рис. 2), але складність використання бромформу полягає в тому, що його температура плавлення складає $+8^\circ\text{C}$, і в даному розчиннику неможливо вимірювати спектри при негативних температурах.

Визначення константи швидкості *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку $\text{C}=\text{N}$ було виконано за допомогою методу аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР ^1H , але цей метод вимагає вимірювання спектрів в інтервалі температур, який охоплює як відсутність процесу ізомеризації, так і повне злиття сигналів хіноїдних протонів. Вимірювання спектрів в хлороформе дозволяє визначити температуру відсутності процесу *Z,E*-ізомеризації, за яку було прийнято температуру -50°C (рис. 1), однак при використанні цього розчин-

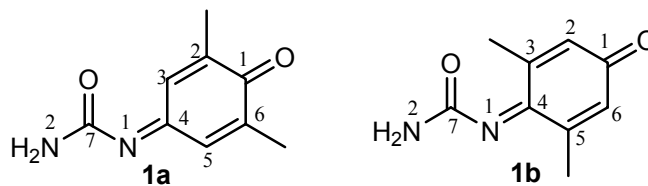


Схема 2

ника неможливо виміряти спектр при повному злитті сигналів. У випадку бромформу спостерігається зворотна картина: є можливість визначити температуру повного злиття сигналів (рис. 2), але неможливо визначити, яку форму лінії мають сигнали за відсутності обмінних процесів.

Тому визначення константи швидкості Z,E -ізомеризації відносно зв'язку $C=N$ було виконано за допомогою методу аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР 1H як у хлороформі, так і у бромформі. У бромформі результати отримано з урахуванням припущення, що параметри спектрів у ньому (півширина ліній та константи спин-спінової взаємодії) є такі ж самі, як і у хлороформі.

Вільну енергію активації Z,E -ізомеризації відносно зв'язку $C=N$ ΔG^\ddagger_{298} було розраховано за рівнянням Ейрінга [14]:

$$\Delta G^\ddagger_{298} = 19,14 \cdot T_3 \cdot [10,32 - \lg(k/T_3)], \quad (1)$$

де T_3 – температура процесу топомеризації або злиття сигналів, k – константа швидкості обміну при температурі злиття.

Знайдена константа швидкості у розчині хлороформу, приведена до температури 298 К, дорівнює 14,011, у бромформі – 10,376. Отримані термодинамічні активаційні параметри Z,E -ізомеризації відносно зв'язку $C=N$ наведено в таблиці.

За кінцевий результат вільної енергії активації Z,E -ізомеризації відносно зв'язку $C=N$ сполуки **1a** прийнято значення, що отримане у бромформі, $\Delta G^\ddagger_{298} = 67,21$ кДж/моль.

Загальмоване обертання навколо зв'язку $NH_2-C(O)-$ сполуки **1a** можна розглянути на прикладі сигналів протонів групи NH_2 . При кімнатній і нижчих температурах протони групи NH_2 в спектрі ЯМР 1H виявляються окремими синглетами. З підвищенням температури ці сигнали розширюються, а потім зливаються в один широкий сигнал, який при подальшому підвищенні температури стає дедалі вузчим (рис. 1, 2). Однак визначення активаційного бар'єру загальмованого обертання навколо зв'язку $NH_2-C(O)-$ за допомогою методу аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР 1H треба враховувати, що при

температурі $-39^\circ C$ сигнали протонів групи NH_2 мають невелике розщеплення і ще залишаються широкими, що підтверджує наявність незначних обмінних процесів. Тому невідомо, яка буде півширина цих синглетів за відсутності обміну, що необхідно для точного розрахунку термодинамічних активаційних параметрів.

Визначені термодинамічні активаційні параметри загальмованого обертання навколо зв'язку $NH_2-C(O)-$ сполуки **1a** в розчині хлороформу наведені в таблиці. Аналіз отриманих даних показує, що припущення, які враховані при визначенні цих параметрів, приводять до підвищення довірчих інтервалів отриманих значень.

З метою додаткового підтвердження відповідності процесів Z,E -ізомеризації відносно зв'язку $C=N$ і загальмованого обертання навколо зв'язку $-NH-C(O)-$ з отриманими експериментальними енергіями активації в розчинах хіноніміну **1a**, було досліджено можливі конфігураційні перетворення у молекулі хіноніміну **1a** за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

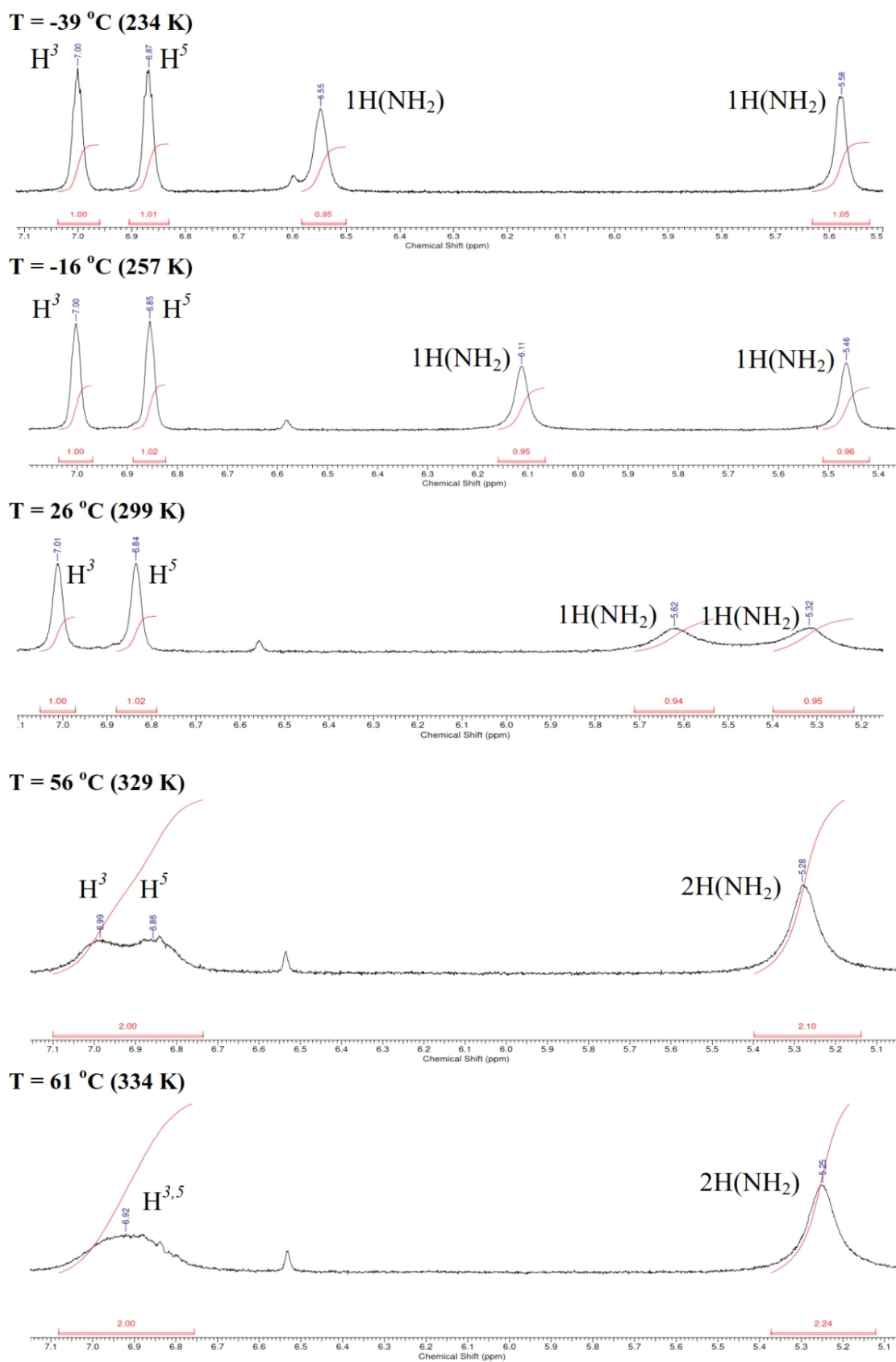
Для визначення теоретичних бар'єрів можливих конфігураційних перетворень у молекулі хіноніміну **1a** було виконано оптимізацію основного стану молекули **1a** і пошук можливих перехідних станів за допомогою методу DFT із застосуванням функціоналу B3LYP та базисного набору 6-31+G(d).

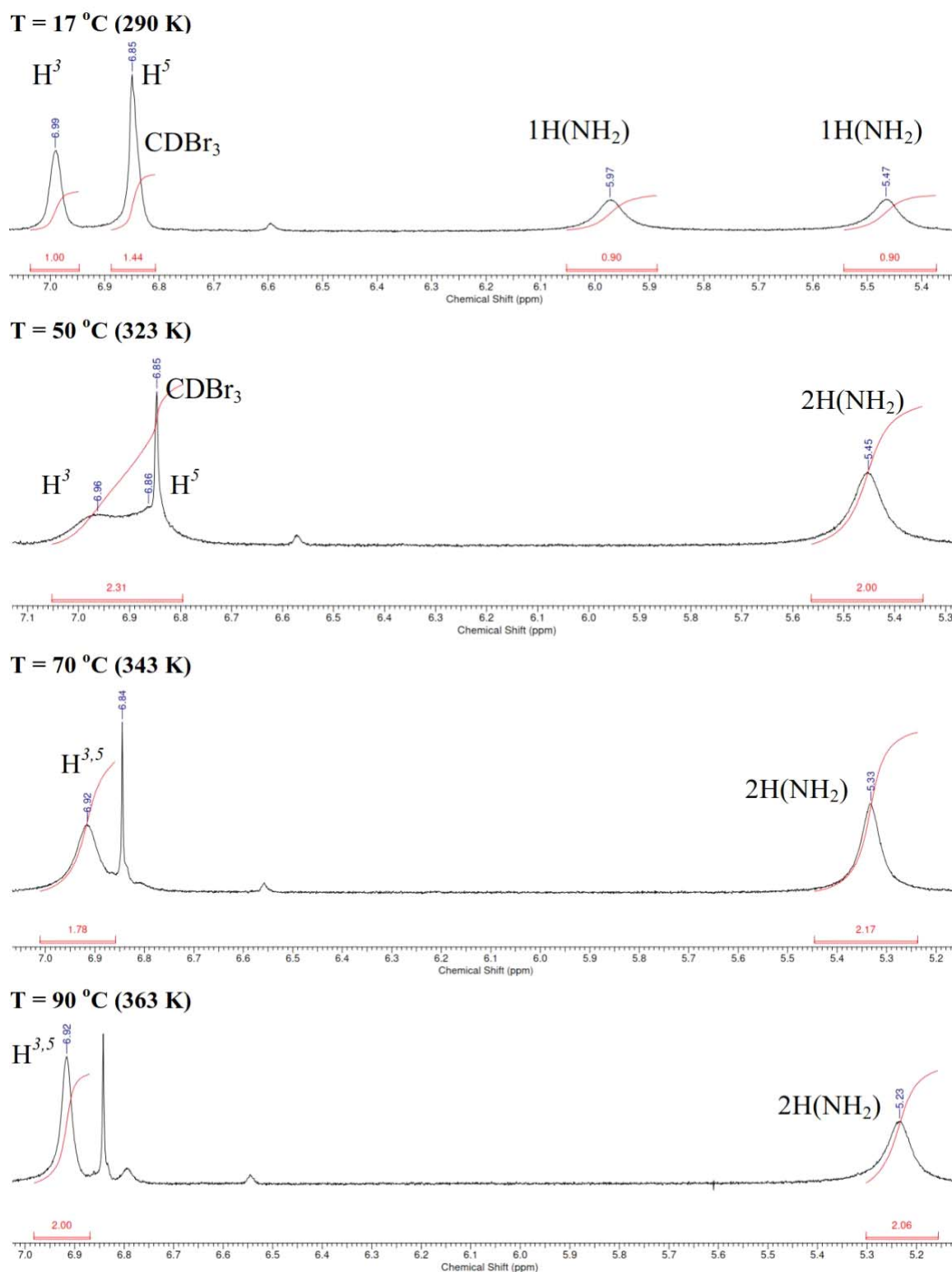
В результаті оптимізації основного і можливих перехідних станів сполуки **1a** було встановлено, що в молекулі **1a** можливі один основний стан ОС і два перехідних PC^1 , PC^2 (рис. 3). Процесу Z,E -ізомеризації відносно зв'язку $C=N$ відповідає перехідний стан PC^1 , а загальмованому обертанню навколо зв'язку $NH_2-C(O)-$ – перехідний стан PC^2 .

У перехідному стані PC^1 молекули **1a** у зв'язку зі зміною ефективної гібридизації атома азоту довжини зв'язків N^1-C^7 (1,35 Е) та $C^4=N^1$ (1,27 Е) менші, ніж довжини зв'язків N^1-C^7 (1,42 Е), $C^4=N^1$ (1,30 Е) в основному стані. Кут $C^4=N^1-C^7$ хіноніміну **1a** у перехідному стані PC^1 має значення 163° , а торсійний кут $O=C^7-N^2-H$ дорівнює 160° . Відхилення валентного кута у перехідному стані PC^1 від 180° , які

Термодинамічні активаційні параметри Z,E -ізомеризації відносно зв'язку $C=N$ та загальмованого обертання навколо зв'язку $NH_2-C(O)-$ сполуки **1a**

Процес	Розчинник	ΔG^\ddagger_{298} , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К
Z,E -ізомеризація відносно зв'язку $C=N$	$CDCl_3$	66,47	$45,80 \pm 1,63$	$-69,24 \pm 5,71$
	$CDBr_3$	67,21	$54,99 \pm 0,60$	$-40,87 \pm 1,78$
загальмоване обертання навколо зв'язку $NH_2-C(O)-$	$CDCl_3$	62,05	$37,75 \pm 1,85$	$-81,45 \pm 6,81$

Рис. 1. Спектри ЯМР 1H сполуки **1a** у $CDCl_3$ при різних температурах

Рис. 2. Спектри ЯМР ^1H сполуки **1a** у CDBr_3 при різних температурах

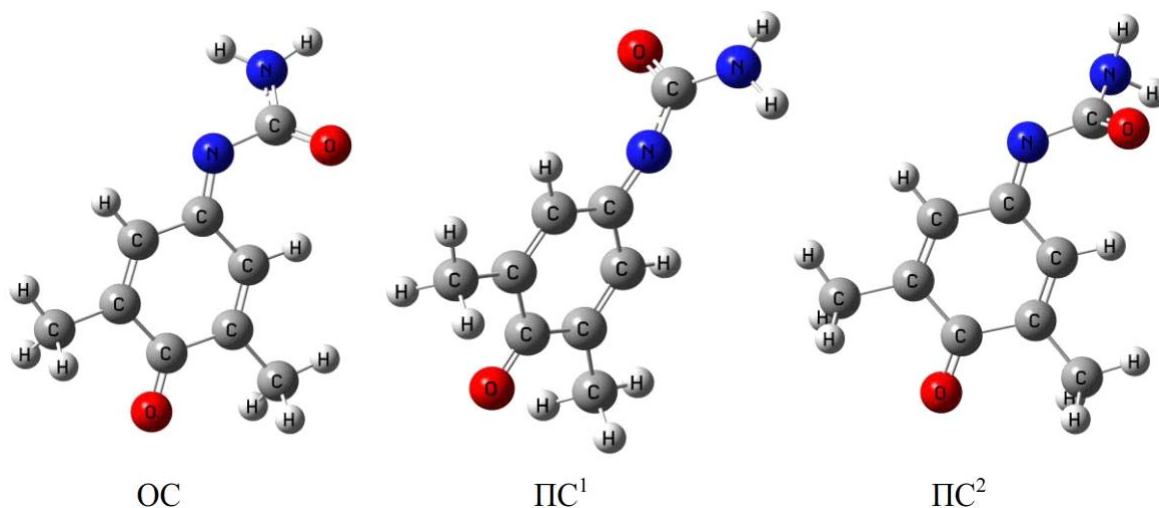


Рис. 3. Основний стан OC та перехідні стани PC¹ та PC² хінонмоноіміну **1a**

характерні для ПС при інверсійному механізмі, може бути пов'язане зі складним комплексом електронних, Ван-дер-Ваальсових та інших взаємодій в молекулі даної сполуки.

Наведені структурні параметри PC¹, а також близьке до лінійного розташування атомів C⁴=N¹-C⁷ у перехідному стані, свідчать про інверсійний механізм Z,E-ізомеризації відносно зв'язку C=N.

У перехідному стані PC² хіноніміну **1a** значення довжин зв'язків також є меншим у порівнянні з основним станом. Так, довжина зв'язку N¹-C⁷ складає 1,38 Е (у порівнянні з 1,42 Е в OC), а довжина зв'язку C⁴=N¹ дорівнює 1,29 Е (у порівнянні з 1,30 Е в OC). Кут C⁴=N¹-C⁷ у PC² молекули **1a** має значення 127°, а торсійний кут O=C⁷-N²-H складає 60°.

На основі отриманих результатів знайдено теоретичні значення бар'єрів Z,E-ізомеризації та загальмованого обертання навколо зв'язку NH₂-C(O)- хінонмоноіміну **1a** ΔE як різницю між енергією перехідного E² та основного (E₁=-608,954151 ат.од.) станів. Так, для процесу Z,E-ізомеризації отримано значення бар'єру 68,19 кДж/моль (E₂=-608,928178 ат.од.), яке добре узгоджується з експериментальним значенням ΔG[‡]₂₉₈=67,21 кДж/моль. Теоретичне значення бар'єру загальмованого обертання навколо зв'язку NH₂-C(O)- становить 64,71 кДж/моль (E₂=-608,929505 ат.од.), що є близьким до експериментального значення ΔG[‡]₂₉₈=62,05 кДж/моль (табл.). Узгодженість теоретичних і експериментальних значень свідчить про те, що обраний метод квантово-хімічних розрахунків добре підходить до визначення бар'єрів активації Z,E-ізо-

ризації досліджуваних сполук.

Також були проведені теоретичні розрахунки бар'єру Z,E-ізомеризації ΔE для 3,5-диметил-N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміну **1b** (як різниця між енергіями перехідного та основного станів). При інверсійному механізмі Z,E-ізомеризації введення алкільних замісників у положення 3 і 5 хіноїдного ядра має сприяти зниженню бар'єра Z,E-ізомеризації у порівнянні з відповідним 2,6-диметилзаміщеним хіноніміном **1a**. У результаті отримано теоретичне значення бар'єру Z,E-ізомеризації для хіноніміну **1b** ΔE=41,6 кДж/моль, яке нижче за бар'єр для 2,6-диметилзаміщеного хіноніміну **1a**, і є додатковим підтвердженням інверсійного механізму Z,E-ізомеризації відносно зв'язку C=N N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів, а також є індикатором наявності у 3,5-диметилпохідних 1,4-бензохінонімінах активованого стерично напруженого зв'язку C=N. Значно нижче значення бар'єру Z,E-ізомеризації хіноніміну **1b** підтверджується також тим, що вже за кімнатної температури протони хіноїдного ядра H^{2,6} хіноніміну **1b** в спектрі ЯМР ¹H проявляються одним вузьким синглетом [2].

Згідно з літературними даними інверсія атому азоту являє собою spⁿ→p перехід неподіленої пари електронів азоту [15], а ефекти, які збільшують p-характер неподіленої пари в основному стані, зменшують бар'єр інверсії. Аналіз квантово-хімічних розрахунків показує, що в основному стані хіноніміну **1b** p-характер неподіленої пари електронів атому азоту складає 74,69%, що більше, ніж для 2,6-похідного (69,91%). Це є ще одним підтвердженням інверсійного механізму Z,E-ізо-

меризації N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів.

Термодинамічні активаційні параметри Z,E-ізомеризації відносно зв'язку C=N і загальмованого обертання навколо зв'язку NH₂-C(O)-N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів, що отримані в даній роботі, добре узгоджуються з даними, отриманими раніше для N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів [16], які є їх аналогами.

Висновки

Встановлено, що у розчинах N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів одночасно спостерігаються два процеси: Z,E-ізомеризація відносно зв'язку C=N та загальмоване обертання навколо зв'язку NH₂-C(O)-, які зареєстровані за допомогою спектроскопії ЯМР ¹H. Для 2,6-диметил-N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміну отримано експериментальні значення бар'єрів активації Z,E-ізомеризація відносно зв'язку C=N ($\Delta G^*_{298\text{K}}=67,21$ кДж/моль) та загальмованого обертання навколо зв'язку NH₂-C(O)- ($\Delta G^*_{298\text{K}}=62,05$ кДж/моль). На основі експериментально визначених бар'єрів цих процесів і квантово-хімічних розрахунків встановлено, що Z,E-ізомеризація відносно зв'язку C=N N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів перебігає за інверсійним механізмом. Теоретичні значення бар'єрів, розраховані за допомогою квантово-хімічних розрахунків, добре узгоджуються з експериментальними даними.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдеєнко А.П., Коновалова С.О. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. – Краматорськ, 2018. – 516 с.
2. Activated sterically strained C=N bond in N-substituted p-quinone mono- and diimines: XV. Synthesis, structure, and reactions with alcohols of N-carbamoyl-1,4-benzoquinone imines / Konovalova S.A., Avdeenko A.P., Polishchuk M.V., Lysenko E.N., Baumer V.N., Omel'chenko I.V., Goncharova S.A. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2015. – Vol.51. – No. 12. – P.1739-1744.
3. *Врожденная 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.
4. *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.
5. *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. – P.L6.
6. *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.
7. *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.
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* // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2017. – № 4. – С.37-45.
9. *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.
10. *Granovsky A.A. Firefly version 8.* – Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
11. *General atomic and molecular electronic structure system* / Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol.14. – No. 11. – P.1347-1363.
12. *Mardirossian N., Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals* // *Mol. Phys.* – 2017. – Vol.115. – No. 19. – P.2315-2372.
13. *Takeuchi M., Yoshida M., Nagashima U. Differences between Gaussian and GAMESS basis sets (II) –6-31G and 6-31G*–* // *J. Comput. Chem. Jpn.* – 2021. – Vol.7. – Art. No. 2020-0010.
14. *Carvalho-Silva V.H., Coutinho N.D., Aquilanti V. Temperature dependence of rate processes beyond Arrhenius and Eyring: activation and transitivity* // *Front. Chem.* – 2019. – Vol.7. – Art. No. 380.
15. *Lehn J.M. Nitrogen inversion. Experiment and theory* // *Top. Curr. Chem.* – 1970. – Vol.15. – No. 1. – P.311-377.
16. *Synthesis and structure of N-alkyl(aryl)aminocarbonyl-1,4-benzoquinone imines* / Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Sergeeva A.G., Zubatyuk R.I., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2008. – Vol.44. – No. 12. – P.1765-1772.

Надійшла до редакції 19.09.2023

Z,E-ISOMERIZATION OF N-CARBAMOYL-1,4-BENZOQUINONE MONOIMINES

S.A. Konovalova ^a, K.S. Burmistrov ^b, A.P. Avdeenko ^{a, *},
V.V. Pirozhenko ^c, M.V. Toropin ^b

^a Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine

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

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

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

There are two following processes in the solutions of N-carbamoyl-1,4-benzoquinone monoimines: Z,E-isomerization with respect to the C=N bond and hindered rotation around the –NH–C(O)– bond, which can be registered by ¹H NMR spectroscopy. The experimental values of the activation energy of these processes (ΔG_{298}^\ddagger) were determined as 67.21 and 62.05 kJ/mol, respectively. Z,E-Isomerization with respect to the C=N bond was found to run under the inversion mechanism. The theoretical values of the barriers of 3,5-dimethyl- and 2,6-dimethyl-N-carbamoyl-1,4-benzoquinone monoimines were calculated by quantum chemical calculations, they agreed well with experimental data.

Keywords: Z,E-isomerization; quantum chemical calculations; DFT B3LYP; NMR spectroscopy; 1,4-benzoquinone imine; inversion of the nitrogen atom; N-carbamoyl-1,4-benzoquinone monoimines.

REFERENCES

1. Avdeenko AP, Konovalova SO. *Quinone imines: from anticancer drug to molecular computers*. Kramatorsk; 2018. 516 p.
2. Konovalova SA, Avdeenko AP, Polishchuk MV, Lysenko EN, Baumer VN, Omel'chenko IV, Goncharova S.A. Activated sterically strained C=N bond in N-substituted p-quinone mono- and diimines: XV. Synthesis, structure, and reactions with alcohols of N-carbamoyl-1,4-benzoquinone imines. *Russ J Org Chem*. 2015; 51: 1739-1744. doi: 10.1134/S1070428015120131.
3. Belov VV, Loban SV, Burmistrov KS, Prosyaniy AV. Vyrozhdeniyya Z,E-izomerizatsiya 4-arilsul'fonilimino-2,6-ditert-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): 825-827. (in Russian).
4. 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.
5. 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.
6. 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: 84-97. doi: 10.3390/org2020008.
7. 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.
8. Chertihina YA, Kutsik-Savchenko NV, Prosyaniy AV. 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).
9. 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.
10. Granovsky AA. *Firefly version 8* [Internet]. Available from: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
11. 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.
12. Mardirossian N, Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Mol Phys*. 2017; 115: 2315-2372. doi: 10.1080/00268976.2017.1333644.
13. Takeuchi M, Yoshida M, Nagashima U. Differences between Gaussian and GAMESS basis sets (II) –6-31G and 6-31G*–. *J Comput Chem Jpn*. 2021; 7: 2020-0010. doi: 10.2477/jccjie.2020-0010.
14. Carvalho-Silva VH, Coutinho ND, Aquilanti V. Temperature dependence of rate processes beyond Arrhenius and Eyring: activation and transitivity. *Front Chem*. 2019; 7: 380. doi: 10.3389/fchem.2019.00380.
15. Lehn JM. Nitrogen inversion. Experiment and theory. *Top Curr Chem*. 1970; 15(1): 311-377.
16. Avdeenko AP, Konovalova SA, Sergeeva AG, Zubatyuk RI, Palamarchuk GV, Shishkin OV. Synthesis and structure of N-alkyl(aryl)aminocarbonyl-1,4-benzoquinone imines. *Russ J Org Chem*. 2008; 44: 1765-1772. doi: 10.1134/S1070428008120075.