

УДК 547.565.5

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

У розчинах *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів одночасно реалізуються кілька процесів *Z,E*-ізомеризації: швидкий інверсійний процес ізомеризації (топомеризації) відносно хінонімінного зв'язку $C=N^1$; повільний інверсійний процес ізомеризації відносно екзоциклічного зв'язку $C=N^2$ і процес загальмованого обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$, що з'єднує два імінні фрагменти. У спектрах ЯМР 1H виявлено процес ізомеризації щодо екзоциклічного зв'язку $C=N^2$. Визначено теоретичні значення бар'єрів ізомеризації відносно зв'язків $C=N^1$ і $C=N^2$ та загальмованого обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$, а також експериментальні бар'єри *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку $C=N^2$. Встановлено, що в спектрах ЯМР 1H для *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів можливий прояв тільки *Z, E*-ізомеризації відносно зв'язку $C=N^2$.

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

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-156-5-4-11

Вступ

N-Заміщені 1,4-бензохінонмоноіміни є гарними синтонами для спрямованого синтезу на їх основі біологічно активних сполук [1]. Це можливо за умови точного уявлення щодо впливу електронних і структурних факторів замісників біля атома азоту на будову, реакційну здатність і механізми реакцій даних сполук. Значний вклад у вирішення цього питання має дослідження конформаційних перетворень *N*-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, встановлення особливостей їх *Z,E*-ізомеризації і визначення енергії активації цього процесу.

N-Заміщені 1,4-бензохінонмоноіміни є представниками класу імінних систем $R^1R^2C=NX$, вивченню механізму *Z,E*-ізомеризації яких присвячено багато робіт [2–5]. *Z,E*-Ізомеризація в даних системах здійснюється внаслідок інверсії атома азоту через лінійний перехідний стан, у якому останній є *sp*-гібридизованим, а також через обертання навколо зв'язку $C=N$, або з комбіна-

цією обох шляхів [6]. Термодинамічні параметри *Z,E*-ізомеризації залежать від багатьох факторів, що включають просторову будову груп R^1 , R^2 , X , природу розчинників і внутрішньо молекулярні ефекти замісників [2–8].

Раніше докладно досліджено процеси *Z,E*-ізомеризації *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів, які містять в своєму складі два зв'язки $C=N$. Встановлено інверсійний механізм обох можливих процесів *Z,E*-ізомеризації відносно цих зв'язків $C=N$ [9]. Виявлено також, що у розчинах *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів одночасно з процесами *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язків $C=N$ існує атропоізомерія – загальмоване обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$, яке може бути виявлено за наявності у хіноїдному ядрі діастереотопної ізопропільної групи [10].

Хінонмоноіміни (1, 2), з одного боку, є структурними аналогами *N*-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів, в яких атом кисню карбонільної групи

© С.О. Коновалова, А.П. Авдєєнко, В.В. Піроженко, Г.О. Санталова, 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/>).

S.A. Konovalova, A.P. Avdeenko, V.V. Pirozhenko, G.O. Santalova

C=O замінено на групу $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}$, а з іншого – аналогами *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоноімінів, у яких фенільний фрагмент залишку $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{Ph})$ замінений на метильну групу $-\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{Me})$.

N-[Арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоноіміни 1 і 2 (Схема 1), так само як і *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоноіміни, мають 2 імінних атоми азоту, і в них можуть реалізовуватися 2 процеси: ізомеризація (топомеризація) хінонімінного атома азоту (*Z,E*- N^1 процес) і *Z,E*-ізомеризація атома азоту імідоїльної групи (*Z,E*- N^2 процес). У зв'язку з цим можна прогнозувати, що зменшення замісника біля атома вуглецю екзоциклічного зв'язку $\text{C}=\text{N}^2$ в даних сполуках у порівнянні з *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоноімінами має привести до прискорення процесу *Z,E*-ізомеризації відносно цього зв'язку (процес *Z,E*- N^2).

Метою даної роботи є встановлення особливостей *Z,E*-ізомеризації *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоноімінів.

Методика експерименту

N-[Арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоноіміни 1а–е, 2а–с одержано окисненням відповідних *N*-заміщених *n*-амінофенолів тетраацетатом свинцю в етановій кислоті за методикою [11]. Характеристики та спектральні дані хінономоноімінів 1а–е, 2а–с наведені в роботі [12].

Спектри ЯМР ^1H реєструвалися на спектрометрі ЯМР VARIAN VXR-300. Точність визначення температури становила 1 К. Квантово-хімічні розрахунки виконані з використанням пакета Firefly QC [13], який частково ґрунтується на вихідному коді пакету GAMESS (US) [14]. Пошук перехідних станів здійснювався за допомогою стандартної процедури оптимізації структури. Оптимізації основних і можливих перехідних станів за всіма геометричними параметрами виконані методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6-31+G(d).

Результати та обговорення

З метою виявлення особливостей перебігу процесів *Z,E*-ізомеризації *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоноімінів 1а–е, 2а–с було проведено квантово-хімічні розрахунки, які моделюють можливі динамічні процеси для даних структур.

Результати квантово-хімічних розрахунків основних і можливих перехідних станів сполук 1а–е, 2а–с (рис. 1), які відповідають *Z,E*-ізомеризації атома азоту імідоїльної групи (процес *Z,E*- N^2), показали, що різниця енергій *E*- та *Z*-ізомерів для сполук 2а, с становить 0,63 та 0,91 кДж/моль (табл. 1).

Таким чином, встановлено, що заміна фенільного фрагмента в *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоноімінах на метильну групу істотно зрівнює заселеності *E*- і *Z*-ізомерів. Така незначна різниця енергій не дозволяє говорити про перевагу того чи іншого ізомеру, проте передбачає наявність у спектрах ЯМР цих сполук сигналів обох ізомерів, що і спостерігається в експерименті. Характерною особливістю спектрів ЯМР ^1H хінономоноімінів 2а, с є наявність подвійного набору сигналів [12].

У випадку 3,5-диметилзамещеного хінономоіміну 2b різниця енергій *Z*- і *E*-ізомерів вище і становить 6,23 кДж/моль (табл. 1), що при температурі 298 К відповідає відношенню заселеностей 1:12. В результаті в спектрах ЯМР ^1H спостерігається розширення синглету протонів метильної групи фрагменту $\text{C}(\text{Me})=\text{N}_2-$ [12].

Взаємоперетворення *Z*- та *E*-ізомерів (процес *Z,E*- N^2) у хінономоімінах 2а–с відбуваються через перехідний стан PC^1 з валентним кутом $\angle\text{CN}^2\text{S}=150,3-161,3^\circ$ (рис. 1), а величина бар'єру ізомеризації становить 74,39–78,63 кДж/моль при взаємоперетворенні *Z*→*E* (табл. 1). Невелике збільшення бар'єру ізомеризації в порівнянні з аналогічним процесом *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоноімінів [9] повністю відповідає інверсійному механізму і пов'язане зі

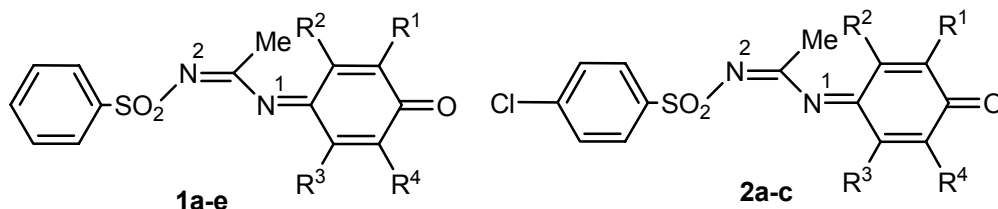


Схема 1. 1: $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (a); $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$ (b); $\text{R}^1=\text{R}^4=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (c); $\text{R}^1=i\text{-Pr}$, $\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$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

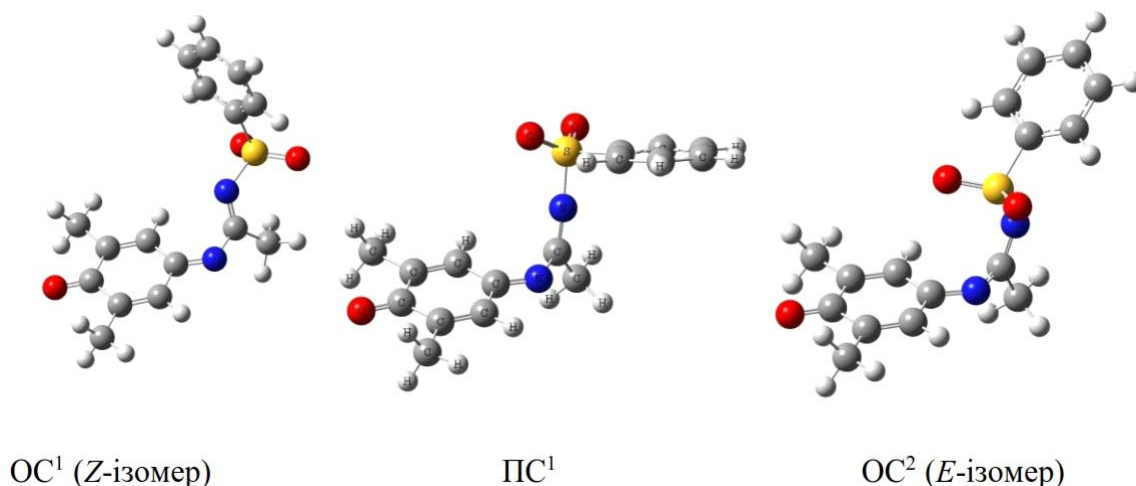


Рис. 1. Основні (OC¹, OC²) та перехідний (PC¹) стан хіномоноіміну 2a, які відповідають *Z,E*-ізомеризації атома азоту імідоїльної групи (*Z,E*-N²)

Таблиця 1

Енергії основних (OC¹, OC²) та перехідного (PC¹) станів хіномоноімінів 2a–c

Сполука	Енергія*					
	розмірність	OC ¹ , Z	OC ² , E	ΔE ¹	PC ¹	ΔE ²
2a	ат.од.	-1352,646026	-1352,645787	0,000239	-1352,6163999	0,029626
	кДж/моль	-3551371,80	-3551371,17	0,63	-3551294,02	77,78
2b	ат.од.	-1352,637585	-1352,639959	0,002374	-1352,609250	0,028335
	кДж/моль	-3551349,64	-3551355,87	6,23	-3551275,25	74,39
2c	ат.од.	-1274,00100	-1274,000654	0,000346	-1273,971050	0,02995
	кДж/моль	-3344889,31	-3344888,40	0,91	-3344810,67	78,63

Примітка: * – ΔE¹=E(OC¹)-E(OC²); ΔE²=E(PC¹)-E(OC¹) – процес *Z,E*-N².

зменшенням об'єму замісника при атомі вуглецю імінного зв'язку C=N². Отримані значення бар'єра ізомеризації також свідчать, що процес *Z,E*-N² може бути зареєстрований у спектрах ЯМР ¹H.

Z,E-Ізомеризація хіномоноімінів 1, 2 відносно зв'язку C=N¹ хінонімінного ядра (процес *Z,E*-N¹) перебігає через перехідні стани PC² (*Z*-ізомер) і PC³ (*E*-ізомер) з близьким до лінійного розташуванням тріади C=N¹-C (рис. 2).

Величина бар'єра топомеризації *E*-ізомеру ΔE⁴ хіномоноімінів 2a–c (табл. 2) не суттєво змінюється у порівнянні з *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохіномоноімінами [9], тобто залишається досить малою. Невисокі значення бар'єрів E³, E⁴ (табл. 2) не дозволяють зареєструвати цей процес за допомогою ЯМР спектроскопії. Значне зниження бар'єра у разі 3,5-диметилпохідного 2b підтверджує інверсійний механізм *Z,E*-ізомеризації хіномоноімінів 1, 2 відносно зв'язку C=N¹.

Згідно з квантово-хімічними розрахунками для хіномоноімінів 1, 2 так само, як і для *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохіномоноімінів [9], характерна наявність процесів загальмованого обертання навколо зв'язку =N¹-C=. Про це свідчить наявність двох стабільних перехідних станів, що відповідають даному процесу: PC⁴ (для *Z*-ізомеру) та PC⁵ (для *E*-ізомеру) (рис. 3).

Величини бар'єрів E⁵, E⁶ (табл. 2), які відповідають перехідним станам PC⁴ і PC⁵, істотно менше відповідних значень для фенілпохідних [9], що підтверджує обертальний механізм даного процесу: зменшення об'єму замісника біля атома вуглецю приводить до зниження бар'єру ізомеризації.

Слід зазначити, що величини бар'єрів ΔE⁵ та ΔE⁶ (табл. 2) сполук 2a, c, що відповідають обертанню навколо зв'язку =C-N¹=, лежать у межах, що не дозволяють зареєструвати наявність розглянутих ізомерів у спектрах ЯМР ¹H за кімнат-

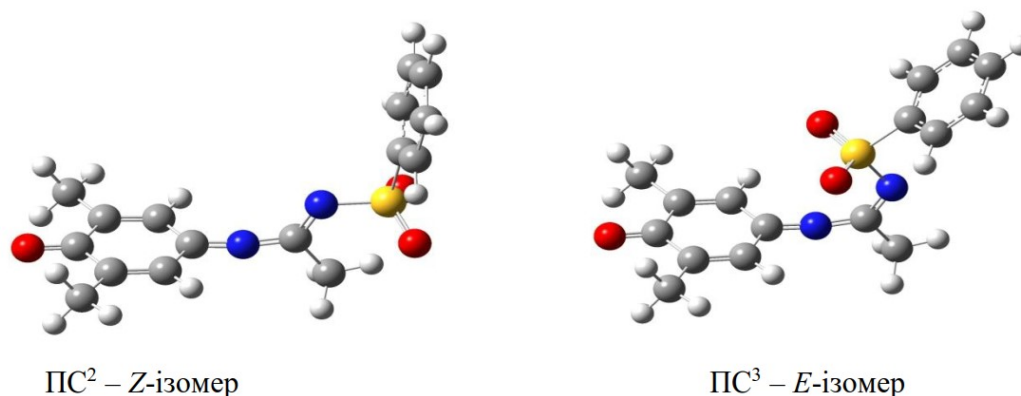


Рис. 2. Перехідні стани PC², PC³ хінономоноіміну 2a, які відповідають топомеризації атома азоту N¹ хінонімінного ядра (*Z,E-N*¹)

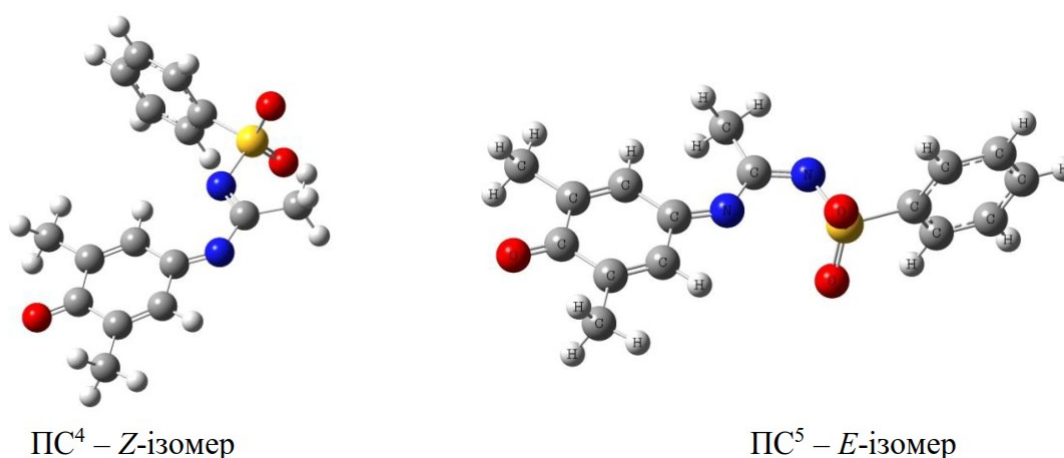


Рис. 3. Перехідні стани PC⁴, PC⁵ хінономоноіміну 2a, які відповідають обертанню навколо зв'язку =N¹–C=

Таблиця 2
Теоретичні значення бар'єрів ізомеризації хінономоноімінів 2a–с

Сполука	Енергія*, кДж/моль			
	Процес <i>Z,E-N</i> ¹			
	<i>Z</i> -ізомер		<i>E</i> -ізомер	
	PC ²	ΔE ³	PC ³	ΔE ⁴
2c	-3344840,15	49,16	-3344856,34	32,06
2a	-3551324,55	47,25	-3551343,51	28,29
2b	-3551321,40	28,24	-3551340,66	15,21
	Обертання навколо зв'язку =C–N ¹ =			
	<i>Z</i> -ізомер		<i>E</i> -ізомер	
	PC ⁴	ΔE ⁵	PC ⁵	ΔE ⁶
2c	-3344868,11	21,20	-3344847,18	41,22
2a	-3551351,30	20,50	-3551329,90	41,90
2b	-3551290,24	59,40	-3551282,36	73,51

Примітка: * – ΔE³=E(PC²)–E(OC¹, *Z*); ΔE⁴=E(PC³)–E(OC², *E*); ΔE⁵=E(PC⁴)–(OC¹, *Z*); ΔE⁶=E(PC⁵)–E(OC², *E*).

ної температури. Величина ж бар'єра обертання навколо зв'язку =N¹–C= для 3,5-диметилзаміщеного 1,4-бензохінономоноіміну 2b (59,4 кДж/моль для *Z*-ізомеру та 73,51 кДж/моль для *E*-ізомеру, табл. 2) свідчить про те, що в спектрах ЯМР ¹H можливий прояв даного процесу.

Таким чином, на підставі квантово-хімічних розрахунків можна припустити, що в спектрах ЯМР ¹H *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонімінів 1, 2 можливий прояв *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N² імідоїльного фрагменту та обертання навколо зв'язку =N¹–C=.

З метою перевірки даних припущень нами було експериментально (методом динамічної спектроскопії ЯМР) вивчено спектри ЯМР ¹H *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоноімінів 1a–e.

Аналіз спектрів ЯМР ¹H показує, що протони всіх груп метилпохідних 1, 2 вже за кімнатної температури проявляються в спектрах подвоєним

набором розширених сигналів різної інтенсивності. Підвищення температури реєстрації спектрів приводить до подальшого розширення сигналів та їх подальшого злиття, що свідчить про існування цих сполук у розчинах у динамічній рівновазі двох *Z*- та *E*-ізомерів щодо екзоциклічного зв'язку C=N² (процес *Z,E*-N²). Відношення заселеностей ізомерів, визначене з інтегральних інтенсивностей сигналів у спектрах, залежить від природи та розташування замісників у хіноїдному ядрі та змінюється від 1:9 до 1:3 (–10°C, розчин CDCl₃).

Віднесення сигналів у спектрах ЯМР до відповідних ізомерів може бути зроблено на підставі положення протонів сигналів групи Me при екзоциклічному зв'язку C=N². У спектрах всіх досліджених сполук ця група проявляється двома сигналами. Менш інтенсивний сигнал метильної групи при атомі вуглецю імінного зв'язку, *цис*-орієнтованого по відношенню до *N*-арилсульфонільного фрагменту, що відповідає *Z*-ізомеру, зміщений у слабше поле на 2,7–2,8 м.ч. порівняно з більш інтенсивним сигналом 2,3–2,4 м.ч. при *транс*-розташуванні цієї групи (*E*-ізомер). Це добре узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків, згідно з якими *E*-ізомер хінономоімінів 1, 2 є енергетично вигіднішим, ніж *Z*-ізомер (табл. 2).

Методом аналізу форми лінії сигналів у спектрах ЯМР [15], зареєстрованих за різних температур, нами було обчислено константи швидкості та на їх основі визначено активаційні термодинамічні параметри процесу *Z,E*-ізомеризації щодо екзоциклічного імінного зв'язку C=N² (табл. 3, процес *Z,E*-N²). Отримані величини бар'єрів для сполук 1a–e досить добре корелюють з теоретично передбаченими значеннями для сполук 2a–c (табл. 1).

Як видно з наведених у табл. 3 даних,

збільшення ефективного об'єму замісників при атомі вуглецю зв'язку C=N² (за рахунок введення замісників у положення 3 і 5 хінонімінного ядра – хінономоімін 1b) приводить до невеликого зменшення енергетичного бар'єру, що підтверджує інверсійний механізм ізомеризації цього процесу.

Реєстрація спектрів симетрично заміщених у хіноїдному ядрі сполук 1a–c, для яких у спектрах ЯМР неможливо зареєструвати обертання навколо зв'язку =N¹–C= через симетричну будову молекули при низьких температурах (до –60°C, розчин у CDCl₃), не показала істотних змін форми сигналів протонів хінонімінного кільця ані в *Z*-, ані в *E*-ізомері. Цей факт свідчить про те, що процес *Z,E*-ізомеризації (топомеризації) відносно хінонімінного зв'язку C=N (процес *Z,E*-N¹), як і у випадку *N*-[арилсульфоніліміно (феніл)метил]-1,4-бензохінономоімінів [9], здійснюється дуже швидко.

У спектрах сполук, що містять у хіноїдному ядрі ізопропильні замісники, при низьких температурах спостерігаються зміни форми лінії сигналів метильних груп ізопропильного замісника, характерні для вищеописаних процесів загальмованого обертання навколо зв'язку =N¹–C=. Однак, якщо в спектрах фенілпохідних [9] метильні групи ізопропильних замісників починали проявлятися подвійним набором сигналів вже при температурах нижче 10°C [9], то для метилпохідних 1 аналогічне подвоєння реєструється в спектрах при значно нижчих температурах: нижче –45°C для сполуки 1c і нижче –20°C для сполуки 1e. Таке зниження температури коалесценції знаходиться у відповідності до результатів квантово-хімічних розрахунків, згідно з якими заміна бензольного кільця при атомі вуглецю імінного зв'язку у фенілпохідних [9] на меншу за

Таблиця 3

Активаційні термодинамічні параметри процесу *Z,E*-ізомеризації в хінономоімінах 1a–e (процес *Z,E*-N²)

Сполука	Розчинник	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К	$\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$, кДж/моль	Температурний інтервал ΔT , К	Кількість вимірів, n
1a	CDCl ₃	79.2±1.6(<i>E</i> → <i>Z</i>)	33.9±5.1	69.10	275–336	11
		68.91±1.4(<i>Z</i> → <i>E</i>)	10.36±4.6	65.8		
1b	CDCl ₃	59.4±0.4(<i>E</i> → <i>Z</i>)	–19.9±1.2	65.4	249–336	15
		52.0±0.3(<i>Z</i> → <i>E</i>)	–27.7±1.2	60.3		
1c	CDCl ₃	68.6±0.4(<i>E</i> → <i>Z</i>)	3.21±1.4	67.69	260–335	24
		62.85±0.4(<i>Z</i> → <i>E</i>)	–7.62±1.2	65.16		
1d	CDCl ₃	73.9±0.7(<i>E</i> → <i>Z</i>)	18.4±2.4	68.50	268–336	23
		67.9±0.6(<i>Z</i> → <i>E</i>)	8.1±1.8	65.5		
1e	CDCl ₃	70.8±0.8(<i>E</i> → <i>Z</i>)	10.0±2.8	67.8	267–335	12
		64.6±0.8(<i>Z</i> → <i>E</i>)	0.6±2.7	64.5		

розмірами групи Me у сполуках 1, 2 приводить до прискорення процесів загальмованого обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ та до зниження бар'єра обертання хінономоімінів 1, 2 (табл. 2) порівняно з *N*-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінономоінінами [10]. Слід також зазначити, що зазначене подвоєння сигналів метильних груп ізопропильних замісників у всіх досліджених сполуках спостерігається лише для більш заселеного *E*-ізомеру (рис. 2), що узгоджується з результатами квантово-хімічних розрахунків, які передбачили значно меншу величину бар'єра обертання *Z*-ізомеру порівняно з *E*-ізомером (табл. 2).

Внесок ізомеризаційного процесу (*Z,E*- N^2) у зміни форми лінії сигналів метильних груп ізопропильних замісників не дає можливості розглянути досить великий температурний інтервал і строго розрахувати величини бар'єрів загальмованого обертання в метилпохідних $1c-e$, проте кількісна оцінка ефекту заміни бензольного кільця на метильну групу може бути зроблена на основі констант швидкостей даного процесу. Таке порівняння нами було зроблено на прикладі сполуки 1e та 3 (схема 2), в яких за рахунок наявності ізопропильного замісника в *ortho*-положенні до хінонімінного зв'язку $C=N$ процеси обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$ повинні перебігати з найбільшим бар'єром порівняно з іншими сполуками.

У припущенні рівності напівширини ліній груп Me у спектрах ЯМР обох сполук за відсутності динамічних процесів нами за формою лінії сигналів протонів метилів ізопропильних груп були розраховані константи швидкості даного процесу для сполуки 1e при декількох температурах. На рис. 4 наведені спектри метильних груп ізопропильного замісника при $-57^\circ C$ та $9,5^\circ C$. Розрахунок величини константи швидкості обертання для сполуки 1e за температури $9,5^\circ C$ дає значення 1030 c^{-1} , що відповідає величині вільної енергії активації $52,8\text{ кДж/моль}$ і є трохи менше вільної енергії активації обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$, обчисленої для сполуки 3 за тієї ж температури ($64,5\text{ кДж/моль}$).

На підставі викладених фактів можна зробити висновок, що у розчинах *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоімінів одночасно реалізуються кілька процесів *Z,E*-ізомеризації:

– швидкий інверсійний процес ізомеризації (топомеризації) відносно хінонімінного зв'язку $C=N^1$;

– повільний інверсійний процес ізомеризації відносно екзоциклічного зв'язку $C=N^2$;

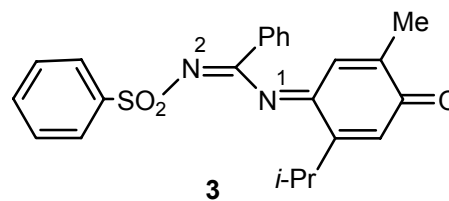


Схема 2

– процес загальмованого обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$, що з'єднує два імінні фрагменти;

– у спектрах ЯМР 1H можливий прояв процесу ізомеризації щодо екзоциклічного зв'язку $C=N^2$.

Висновки

Вперше для *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоімінів визначено теоретичні значення бар'єрів ізомеризації відносно зв'язків $C=N^1$ та $C=N^2$ та загальмованого обертання навколо зв'язку $=N^1-C=$, а також експериментальні бар'єри *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку $C=N^2$. Встановлено, що швидкості перебігу цих процесів залежать від стеричних характеристик замісників при атомах вуглецю обох імінних зв'язків. Встановлено, що в спектрах ЯМР 1H для *N*-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоімінів можливий прояв тільки *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку $C=N^2$. *N*-[Арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінономоімініни характеризуються нижчими величинами бар'єрів *Z,E*-ізомеризації щодо хінонімінного зв'язку в порівнянні з *N*-ацил-1,4-бензохінономоінінами, що обумовлено зменшенням різниці енергії НЕП атома азоту N^1 в основному та перехідному станах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдєєнко А.П., Коновалова С.О. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів: монографія. – Краматорськ: ДДМА, 2018. – 516 с.
2. *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.
3. *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.

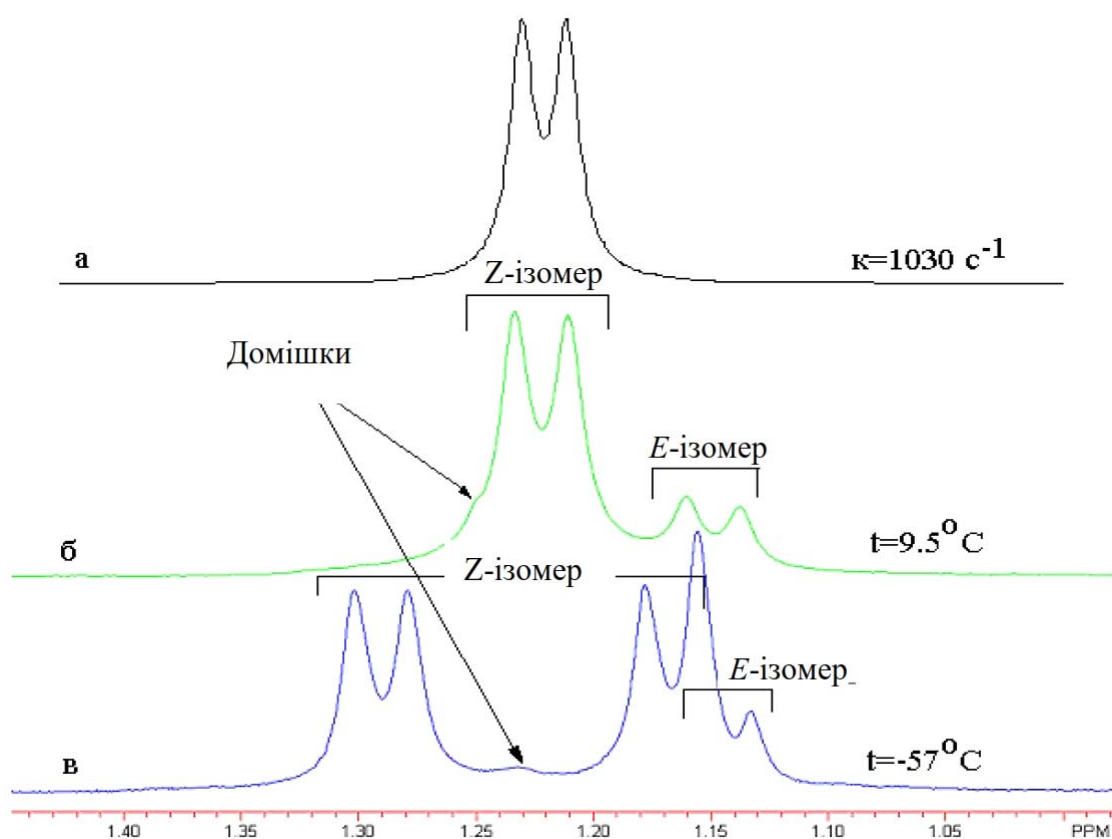


Рис. 4. Теоретичний (а) та експериментальні спектри метильних протонів ізопропильних груп бензохіноніміну **1e** при температурі $+9.5^{\circ}\text{C}$ (б) та -57°C (в)

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. *The origin of the E/Z isomer ratio of imines in the interstellar medium* / de la 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.

6. *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.

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. *Чертихина Ю.А., Куцик-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-Изомеризация N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов* / Пирожено В.В., Роженко А.Б., Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Леденева О.П. // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2013. – № 3. – С.14-19.

10. *Z,E-Конформаційні перетворення N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів* / Коновалова С.О., Авдеєнко А.П., Пирожено В.В., Гончарова С.А. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2023. – № 2. – С.75-81.

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

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

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

14. *General atomic and molecular electronic structure system* / Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A.,

Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol.14. – No. 11. – P.1347-1363.

15. Пироженко В.В. Спектроскопическое исследование электронного строения и конфигурационной устойчивости некоторых производных бензохинониминов: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03. – Киев, 1992. – 174 с.

Надійшла до редакції 23.10.2023

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

S.A. Konovalova ^a, A.P. Avdeenko ^{a, *}, V.V. Pirozhenko ^b, G.O. Santalova ^a

^a Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine

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

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

In solutions of N-[arylsulfonylimino(methyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines, several Z,E-isomerization processes occur simultaneously: a fast inversion isomerization process (topomerization) relative to the C=N¹ quinoneimine bond; a slow inversion isomerization process relative to the C=N² exocyclic bond; and a process of inhibited rotation around the =N¹-C= bond that connects two imine fragments. In the ¹H NMR spectra, isomerization with respect to the C=N² exocyclic bond was only detected. The theoretical values of the isomerization barriers for the C=N¹ and C=N² bonds, as well as for the inhibited rotation around the =N¹-C= bond were determined, along with the experimental Z,E-isomerization barriers for to the C=N² bond. It was established that in the ¹H NMR spectra for N-[a r y l s u l f o n y l i m i n o (m e t h y l) m e t h y l] - 1 , 4 - b e n z o q u i n o n e m o n o i m i n e s , o n l y Z , E - i s o m e r i z a t i o n r e l a t i v e t o t h e C = N ² b o n d c a n b e o b s e r v e d .

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

REFERENCES

1. Avdeenko AP, Konovalova SA. *Quinone imines: from anti-cancer drugs to molecular computers*. Kramatorsk: Donbas State Engineering Academy; 2018. 516 p.
2. 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.
3. 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.
4. Belov VV, Loban SV, Burmistrov KS, Prosyaniy AV. Vyrozhdenaya Z,E-izomerizatsiya 4-arylsul'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).
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. 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.
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. 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, Konovalova SA, Avdeenko AP, Ledeneva OP. Z,E-Isomerization of N-[arylsulfonylimino(phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonimines. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2013; (3): 14-19. (in Russian).
10. Konovalova SA, Avdeenko AP, Pirozhenko VV, Goncharova SA. Conformational transformation of N-[arylsulfonylimino(phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2023; (2): 75-81. doi: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-75-81.
11. Avdeenko AP, Burmistrov KS, Dubina VL, Skriep VI. N-[N-Aren(alkan)sul'fonilbenzimidoyl]proizvodnye p-kininiminov [N-[N-Arene(alkane)sulfonylbenzimidoyl]-p-quinone imine derivatives]. *Ukr Chem J.* 1980; 46(10): 1081-1083. (in Russian).
12. Ledeneva OP. *Sintez, struktura ta reaktsiina zdatnist' N-atsil- i N-[arilsul'fonilimino(metil, fenil)metil]-1,4-benzohinonmonoiminiv* [Synthesis, structure and reactivity of N-acyl- and N-[arylsulfonylimino(methyl,phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines] [dissertation]. Dnipro (Ukraine): Ukrainian State University of Chemical Technology; 2016. 285 p. (in Russian).
13. Granovsky AA. *Firefly version 8* [Internet]. Available from: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
14. 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.
15. Pirozhenko VV. *Spektroskopicheskoe issledovanie elektronogo stroeniya i konfiguratsionnoi ustoychivosti nekotorykh proizvodnykh benzokhinoniminov* [Spectroscopic study of the electronic structure and configurational stability of some benzoquinoneimine derivatives] [dissertation]. Kiev; 1992. 174 p. (in Russian).