

УДК 547.565.5

Z,E-ізомеризація *N*-(4-толіл)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів

А.П. Авдєєнко ^а, С.О. Коновалова ^а, В.В. Піроженко ^б, О.М. Лисенко ^в^а Донбаська державна машинобудівна академія, м. Краматорськ, Україна^б Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ, Україна^в Донецький національний медичний університет, м. Лиман, Україна

Встановлено, що в розчинах *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів існує два процеси: *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N, що перебігає за інверсійним механізмом, та загальмоване обертання навколо зв'язку –NH–C(O)–, які можна зареєструвати за допомогою ЯМР ¹H спектроскопії. Визначено експериментальні значення енергії активації даних процесів: 66,4 кДж/моль для інверсії імінного атома азоту та 62,1 кДж/моль для загальмованого обертання навколо зв'язку –NH–C(O)–. Теоретичні значення бар'єрів, розраховані за допомогою квантово-хімічних розрахунків, добре узгоджуються з експериментальними даними.

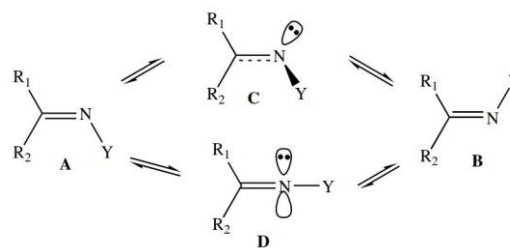
Ключові слова: *Z,E*-ізомеризація, квантово-хімічні розрахунки, DFT B3LYP, ЯМР спектроскопія, 1,4-бензохінонімін, інверсія атома азоту.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-141-2-30-37

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 проведення такого синтезу можливе за умови точного уявлення щодо впливу структурних і електронних факторів замісників біля атома азоту на особливості будови, реакційної здатності і механізмів реакцій. Значний внесок у вирішення цього питання дає 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 $R^1R^2C=N-X$. Вивченню механізму *Z,E*-ізомеризації останніх присвячено багато робіт [1–4]. Встановлено, що *Z,E*-ізомеризація в імінах може здійснюватись через обертання навколо зв'язку C=N (перехідний стан **C** на рис. 1), внаслідок інверсії атома азоту через лінійний перехідний стан, у якому останній є *sp*-гібридизованим (перехідний стан **D**) (рис. 1), або з комбінацією обох [5]. У випадку $R^1=R^2$ стани **A** і **B** є ідентичними, і спостерігається вроджена ізомеризація (топомеризація).

Рис. 1. *Z,E*-ізомеризація імінних систем

Термодинамічні параметри *Z,E*-ізомеризації залежать від багатьох факторів, що включають просторову будову груп R^1 , R^2 , Y , природу розчинників та внутрішньо молекулярні ефекти замісників [1–7].

Раніше синтезовано *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни [8], які, з одного боку, є хінонінами, а, з іншого, відносяться до похідних сечовини. Завдяки цьому вони проявляють подвійну реакційну здатність [9], характерну для цих обох класів сполук, що значно розширює можливості спрямованого синтезу нових похідних на їх основі.

Характерною особливістю спектрів ЯМР ¹H *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів є значне уширення сигналів протонів хіноїдного ядра та арильного фрагменту, що свідчить про наявність в розчинах даних сполук динамічних процесів, які ще не досліджувались.

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

Методика експерименту

N-(4-Толіл)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни (1 а,б) синтезовано за методикою [8]. Характеристики синтезованих сполук відповідають літературним даним [8].

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

Квантово-хімічні розрахунки проводили із використанням програми Firefly version 8 (Granovsky A.A. Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>), яка частково заснована на вихідному коді GAMESS (US) [10]. Молекулярна структура досліджуваних сполук розрахована за допомогою методу DFT із застосуванням функціоналу B3LYP [11] і стандартного базисного набору 6-31+G(d) [12].

Результати та обговорення

З метою виявлення можливих динамічних процесів конфігураційних перетворень у розчинах *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів та визначення експериментальних значень відповідних бар'єрів було досліджено спектри ЯМР ^1H 3,5-диметил-*N*-(4-толil)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1a** (схема 1) в інтервалі температур від -50°C до 26°C .

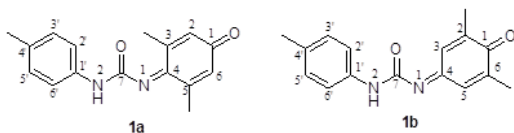


Схема 1

На основі аналізу спектрів було встановлено, що в розчині сполуки **1a** перебігають два процеси:

1) *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку $\text{C}=\text{N}$ (хіноїдні протони $\text{H}^{2,6}$ за кімнатної температури

проявляються синглетом (рис. 2), а при -27°C починають розділятися);

2) процес загальмованого обертання навколо зв'язку $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$ (за температури -50°C у спектрах присутні два *орто*-дублети $\text{H}^{2'6'}$ та $\text{H}^{3'5'}$ 4-толільного фрагменту одного конформера і два малоінтенсивні *орто*-дублети $\text{H}^{2'6'}$ та $\text{H}^{3'5'}$ 4-толільного фрагменту другого конформера (рис. 2); останні з підвищенням температури розширюються і зливаються з більш інтенсивними, а при температурі 26°C протони $\text{H}^{2'6'}$ проявляються одним розширеним синглетом).

За допомогою методу аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР ^1H нами розраховані константи швидкості цих двох динамічних процесів. Вільні енергії активації двох описаних вище процесів ΔG^\ddagger_{298} розраховані за рівнянням Ейрінга [13]:

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

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

Температура злиття сигналів протонів $\text{H}^{2,6}$ хіноїдного ядра двох ізомерів хіноніміну **1a** становить -27°C (246 K) при константі швидкості 122,5. Таким чином, значення енергії активації ΔG^\ddagger_{298} *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку $\text{C}=\text{N}$, що розраховане за рівнянням (1), складає 50,0 кДж/моль.

Для процесу загальмованого обертання навколо зв'язку $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$, що починає спостерігатися у спектрах за температури 26°C (299 K), значення енергії активації ΔG^\ddagger_{298} для сполуки **1a** становить 66,2 кДж/моль.

Аналогічні дослідження спектрів ЯМР ^1H було виконано на прикладі 2,6-диметил-*N*-(4-толil)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1b** (схема 1) в інтервалі температур від 20°C до 55°C . Особливістю спектрів ЯМР ^1H хінонмоноіміну **1b** є наявність окремих квадруплетів протонів хіноїдного ядра $\text{H}^{3,5}$ вже за кімнатної температури (рис. 3). З підвищенням температури спостерігається зближення сигналів протонів $\text{H}^{3,5}$, але дослідження спектрів в хлороформі не дозволяє досягти температури злиття, оскільки хлороформ має температуру кипіння $61,12^\circ\text{C}$. Максимальна температура, при якій вдалося зняти спектр хіноніміну **1b**, становить 55°C (рис. 3).

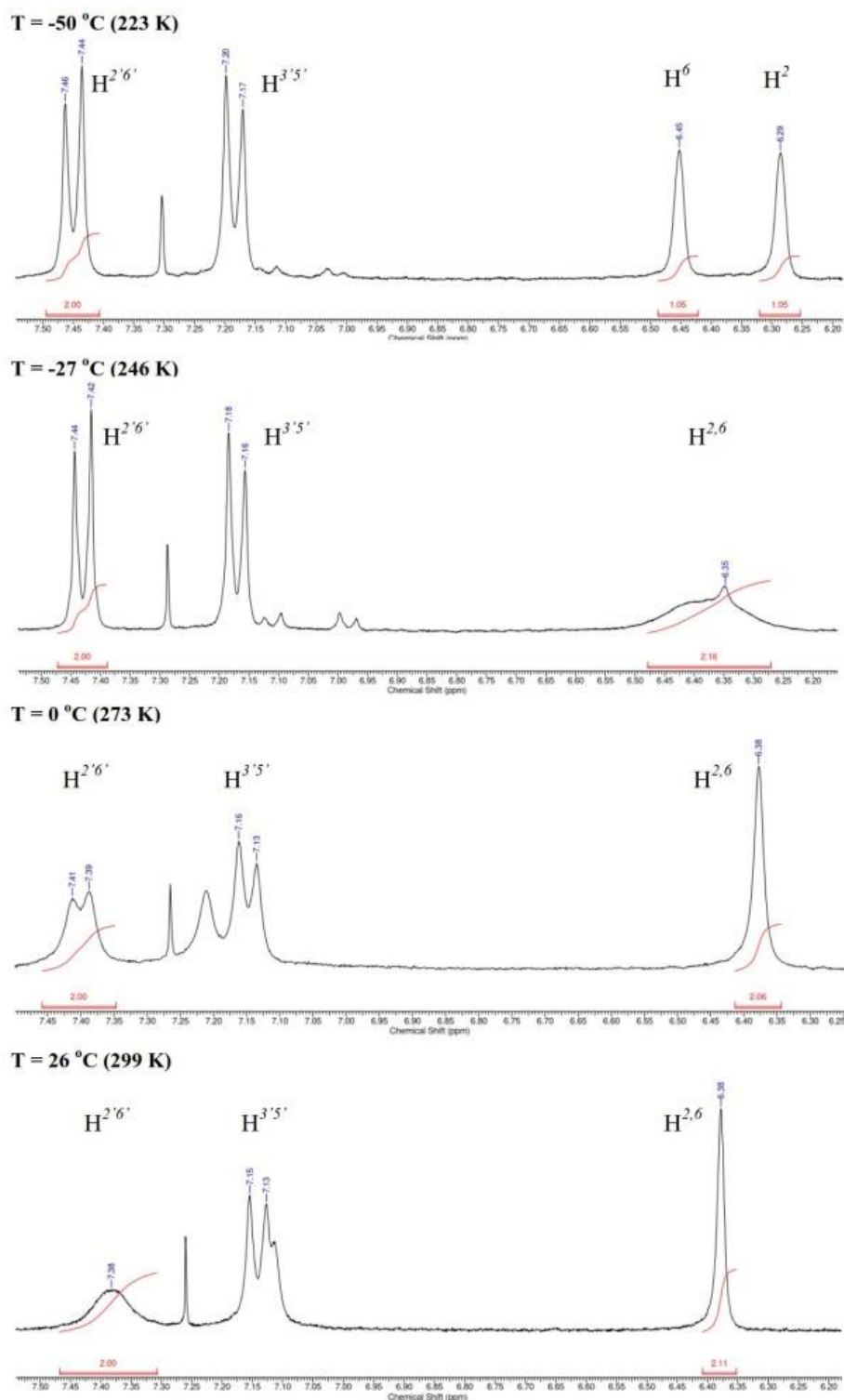
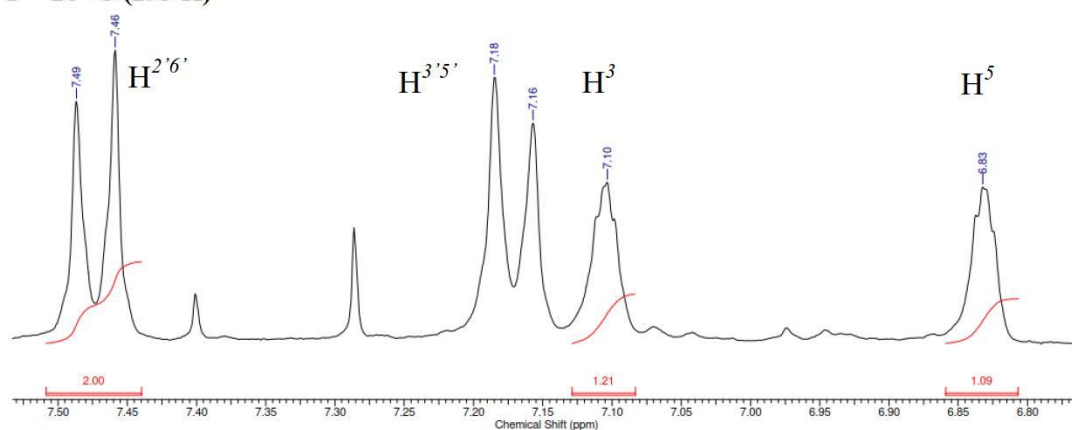


Рис. 2. Спектри ЯМР ^1H сполуки **1a** у CDCl_3 при різних температурах

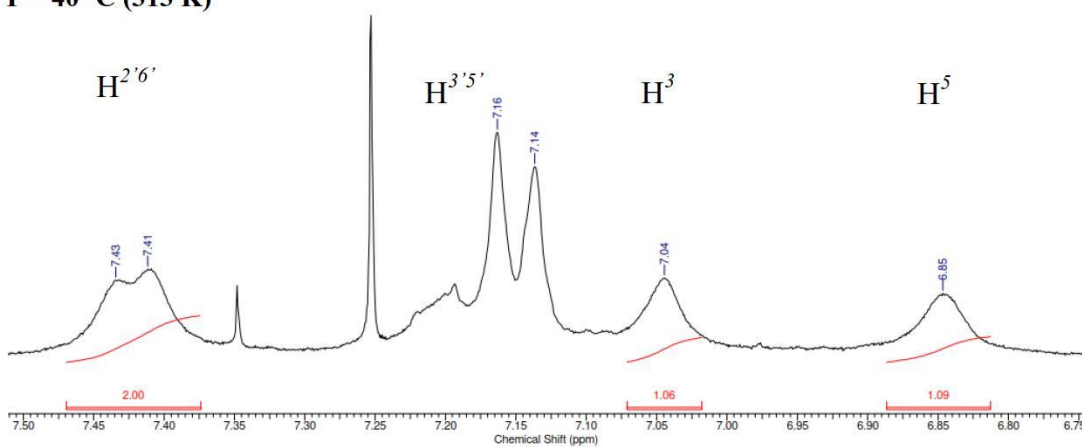
Аналогічні дослідження спектрів ЯМР ^1H було виконано на прикладі 2,6-диметил-*N*-(4-толіл)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1b** (схема 1) в інтервалі температур від 20°C до 55°C. Особливістю спектрів ЯМР ^1H хінонмоно-

іміну **1b** є наявність окремих квадруплетів протонів хіноїдного ядра $\text{H}^{3,5}$ вже за кімнатної температури (рис. 3). З підвищенням температури спостерігається зближення сигналів протонів $\text{H}^{3,5}$, але дослідження

T = 20 °C (293 K)



T = 40 °C (313 K)



T = 55 °C (328 K)

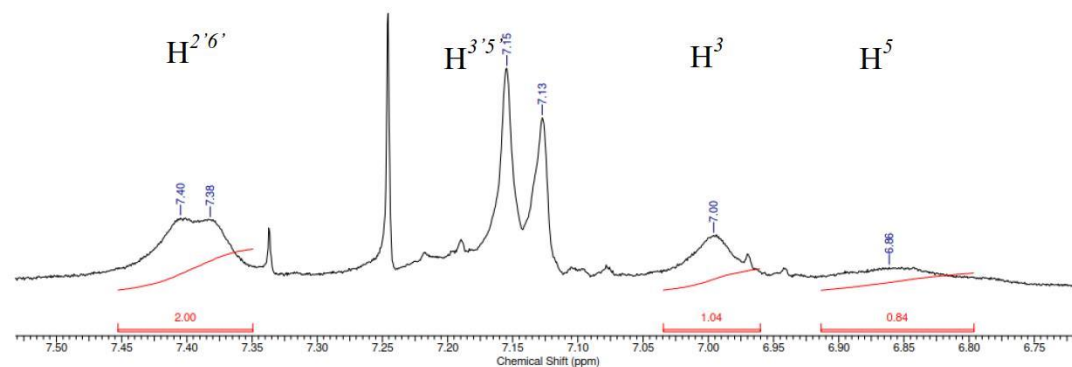


Рис. 3. Спектри ЯМР ^1H сполуки **1b** у CDCl_3 при різних температурах

спектрів в хлороформі не дозволяє досягти температури злиття, оскільки хлороформ має температуру кипіння $61,12^\circ\text{C}$. Максимальна температура, при якій вдалося зняти спектр хіноніміну **1b**, становить 55°C (рис. 3). Використання як розчинника ДМСО з більш високою температурою кипіння для дослідження спектрів ЯМР ^1H сполук **1a**, **b** при

різних температурах є неможливим, оскільки при нагріванні в ДМСО хіноніміни **1a**, **b** розкладаються.

В зв'язку з неможливістю визначення експериментальних значень бар'єрів ізомеризації в розчинах хінонімінів **1b** нами було виконано теоретичні дослідження даних процесів за допомогою квантово-хімічних

розрахунків.

З метою додаткового підтвердження наявності *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N і загальмованого обертання навколо зв'язку –NH–C(O)– з відповідними 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). Розрахунки показали, що в молекулі **1a** можливі два основних стани ОС¹, ОС² (рис. 4).

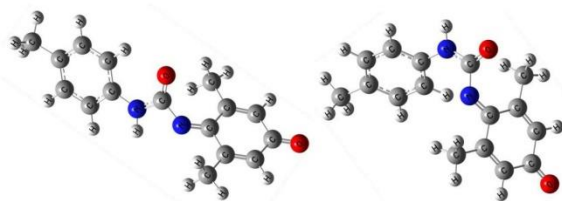


Рис. 4. Основні стани ОС¹ (ліворуч) і ОС² (праворуч) 3,5-диметил-N-(4-толіл)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1a**

Основний стан ОС¹ має валентний кут C⁴N¹C⁷ 129° і торсіонний кут C³C⁴N¹C⁷ 169° (рис. 4, схема 1). Зв'язки N–H та C=O мають *анти*-розташування відносно зв'язку –NH–C(O)–, торсіонний кут HN²C⁷O складає 175°.

Основний стан ОС² має валентний кут C⁴N¹C⁷ 130° та торсіонний кут C³C⁴N¹C⁷ 167°. Зв'язки N–H та C=O мають *син*-розташування відносно зв'язку –NH–C(O)–, торсіонний кут HN²C⁷O складає 5°. Отже, основна відмінність станів ОС¹ та ОС² полягає у різному розташуванні атомів Н, О у фрагменті –NH–C(O)–.

Розраховане за рівнянням Гіббса співвідношення заселеностей в ОС² та ОС¹ за температури 298 К складає 1:98. Така значна різниця не дає можливості зареєструвати сигнал ОС² у спектрах ЯМР. Тому в подальшому при розрахунках енергетичних бар'єрів процесів ізомеризації, що оцінюються як різниця енергій відповідних основних та перехідних станів, буде використовуватися саме основний стан ОС¹, який відповідає глобальному мінімуму енергії.

Для встановлення будови можливих перехідних станів хінонмоноіміну **1a**, у

молекулі якого можливий перебіг одночасно двох процесів, нами побудовано дві поверхні потенціальної енергії (ППЕ): ППЕ, що відповідає процесу *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N, і ППЕ, що відповідає загальмованому обертанню навколо зв'язку –NH–C(O)–. Дані ППЕ необхідні для знаходження усіх можливих глобальних і локальних мінімумів, а також сідлових точок, що відповідають перехідним станам.

Процес *Z,E*-ізомеризації *N*-арил-амінокарбонільних похідних 1,4-бензохінонмоноімінів може перебігати через інверсію атома азоту зв'язку C⁴=N¹ або через обертання навколо зв'язку C⁴=N¹. Тому при побудові першої ППЕ за змінні параметри було обрано значення валентного кута C⁴=N¹–C⁷ (від 120° до 240°) та торсіонного кута C³–C⁴=N¹–C⁷ (від 0° до 360°) (рис. 5,а).

Аналіз ППЕ для процесу *Z,E*-ізомеризації показує, що на ній присутні глобальні мінімуми ОС¹, ОС^{1'}, локальні мінімуми С, С', сідлові точки А, В, В'. *Z,E*-Ізомеризація хіноніміну **1a** відбувається із ОС¹ в ОС^{1'} через перехідний стан, якому відповідає сідлова точка А. Окрім цього, можливий також перехід із ОС¹ у стан С через перехідний стан В та рівнозначний йому перехід із ОС¹ у С' через В' (рис. 5,а). В результаті оптимізації перехідних станів, які відповідають сідловим точкам А і В, було отримано єдину структуру ПС¹, для якої є характерними значення валентного кута C⁴N¹C⁷ 162° та торсіонного кута C³C⁴N¹C⁷ 90°; атоми Н, О фрагменту –NH–C(O)– розміщені перпендикулярно відносно площини хіноїдного ядра хіноніміну **1a** (рис. 6).

На основі отриманих даних розраховано теоретичне значення бар'єру *Z,E*-ізомеризації хінонмоноіміну **1a**, ΔE, як різниця між енергією основного E¹ та перехідного E² станів (табл.). Отримане значення 47,6 кДж/моль добре узгоджується з експериментальним значенням бар'єру ΔG[‡]₂₉₈, що розраховане за рівнянням Ейрінга.

Слід зазначити, що відхилення валентного кута у перехідному стані ПС¹ від 180°, яке є характерним для ПС при інверсійному механізмі, може бути пов'язане з тим, що молекула має складну конфігурацію внаслідок комплексу електронних, Ван-дер-Ваальсових та інших взаємодій. Порівняльний аналіз геометричних параметрів вузла C⁴N¹C⁷ хіноніміну **1a** в основному та перехідному станах показує, що у перехідному стані довжини зв'язків C⁷–N¹ (1,35 Å) та C⁴=N¹ (1,27 Å)

зменшуються у порівнянні з довжиною зв'язків C^7-N^1 (1,40 Å) та $C^4=N^1$ (1,29 Å) в основному стані. Цей факт обумовлений зміною ефективної гібридизації атома азоту хіноніміну **1a** в перехідному стані у порівнянні з основним. На основі всього вищенаведеного можна стверджувати, що *Z,E*-ізомеризація хінонмоноіміну **1a** перебігає за інверсійним механізмом.

Для ППЕ, що відповідає загальмованому обертанню навколо зв'язку $-NH-C(O)-$, змінними параметрами були значення торсійного кута $O=C^7-N^2-H$ (від 0° до 180°) та торсійного кута $H-N^2-C^1-C^{2'}$ (від -40° до 80°), що відповідають процесу обертання навколо зв'язку C^7-N^2 (рис. 5,б). Аналіз даної ППЕ показує, що на ній присутні глобальні мінімуми OC^1 , OC^2 та сідлова точка **D**.

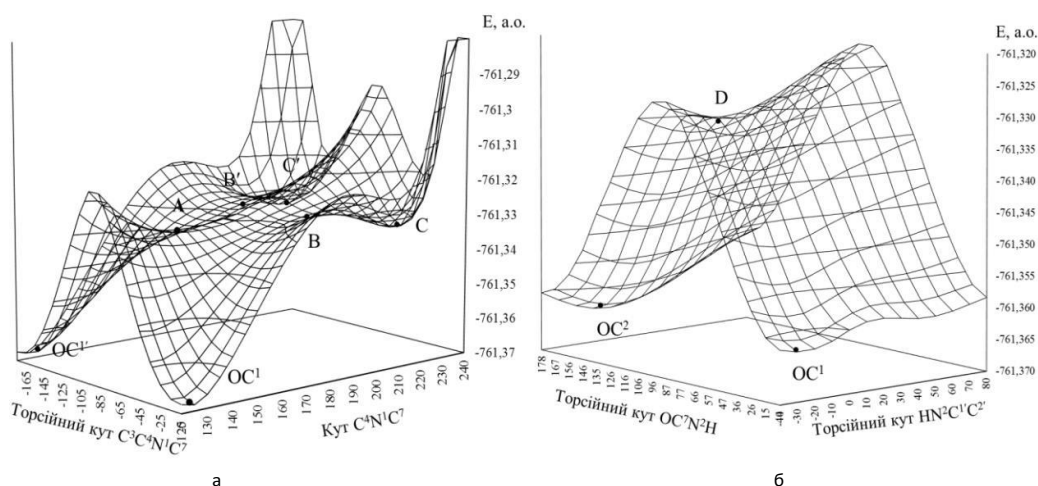


Рис. 5. Поверхні потенційної енергії 3,5-диметил-*N*-(4-толіл)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1a**, що відповідають: а – процесу *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку $C^4=N^1$; б – процесу загальмованого обертання навколо зв'язку $-NH-C(O)-$

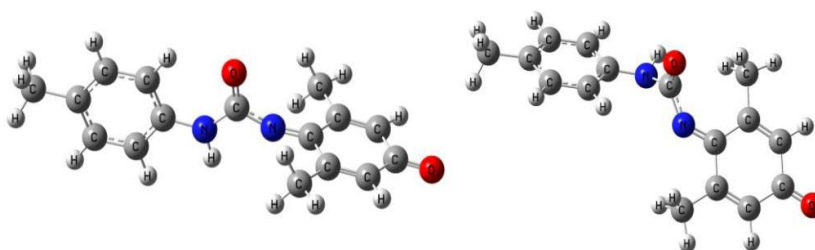


Рис. 6. Перехідні стани PS^1 (ліворуч) та PS^2 (праворуч) 3,5-диметил-*N*-(4-толіл)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1a**

Енергії основних (E^1) і перехідних (E^2) станів бензохінонмоноіміну **1a** та теоретичні (ΔE) і експериментальні (ΔG_{298}^\ddagger) бар'єри *Z,E*-ізомеризації та загальмованого обертання навколо зв'язку $-NH-C(O)-$

Номер сполуки	E^1 , ат.од.	E^2 , ат.од.	ΔE , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль
1a	-879,3203568	-879,3015071 (PS^1)	47,6	50,0
		-879,2952974 (PS^2)	63,3	66,2

Загальмоване обертання навколо зв'язку –NH–C(O)– перебігає із OC^1 в OC^2 через перехідний стан, якому відповідає сидлова точка **D**. В результаті оптимізації структури, що відповідає цій точці, було отримано перехідний стан PC^2 , для якого є характерними значення валентного кута $C^4N^1C^7$ 137° та торсіонного кута $C^3C^4N^1C^7$ 172° ; атом кисню фрагменту –NH–C(O)– виступає із площини хіноїдного ядра хіноніміну **1a** (рис. 6).

Теоретичне значення бар'єру ΔE загальмованого обертання навколо зв'язку –NH–C(O)– хіноніміну **1a**, розраховане як різниця між енергією основного E^1 та перехідного E^2 станів, дорівнює 63,3 кДж/моль, що добре узгоджується з експериментальним результатом бар'єру ΔG_{298}^\ddagger , отриманим за рівнянням Ейрінга (табл.).

Для додаткового підтвердження інверсійного механізму *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N в *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінах нами проведено теоретичні розрахунки бар'єру *Z,E*-ізомеризації ΔE для 2,6-диметил-*N*-(4-толіл)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **1b**, який визначено як різницю між енергіями основного та перехідного станів. Теоретичне значення бар'єру *Z,E*-ізомеризації для хіноніміну **1b** складає $\Delta E=52,5$ кДж/моль, яке вище бар'єру для хіноніміну **1a** ($\Delta E=47,6$ кДж/моль), що є додатковим підтвердженням інверсійного механізму *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і є індикатором наявності у 3,5-диметилпохідних 1,4-бензохінонімінів активованого стерично напруженого зв'язку C=N [14].

Висновки

Встановлено, що у розчинах *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів одночасно перебігає два процеси: *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N та загальмоване обертання навколо зв'язку –NH–C(O)–, які можна зареєструвати за допомогою спектроскопії ЯМР 1H . На основі експериментально визначених бар'єрів цих процесів і квантово-хімічних розрахунків встановлено, що *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N для *N*-ариламінокарбоніл-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. *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.
2. *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.
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.
4. *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.
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. *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.
7. *N-Производные* формальдиминов: влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота / Чертихина Ю.А., Куцик-Савченко Н.В., Просяник А.В. // Вопросы химии и хим. технол. – 2017. – № 4. – С.37-45.
8. *Synthesis* and structure of *N*-alkyl(aryl)amino-carbonyl-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.
9. *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.
10. *General* atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldrige 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.
- 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.
 - Takeuchi M., Yoshida M., Nagashima U. Differences between Gaussian and GAMESS Basis Sets (II) –6-31G and 6-31G*– // *J. Comput. Chem. Jpn. Int. Ed.* – 2021. – Vol.7. – Art. No. 2020-0010.
 - 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.
 - Авдеєнко А.П. Активований стерично напружений зв'язок C=N в N-заміщених пінонімінах: Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.03. – Дніпро: УДХТУ, 2020. – 377 с.
 - tret-butyl-1,4-benzokhinonov [Degenerated Z,E-isomerization of 4-arylsulfonylimino-2,6-di-tert-butyl-1,4-benzoquinones]. *Zh Org Khim.* 1983; 19(4): 825-527. (in Russian).
 - Rozhenko AB, Kyrilchuk 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.
 - Garcia de la Concepcion J, 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(1): L6. doi: 10.3847/2041-8213/abf650.
 - 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.
 - 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.
 - Chertihina YA, Kutsik-Savchenko NV, Prosyaniuk AV. N-derivatives of formalimine: effect of substituents electronegativity and intramolecular interactions on the nitrogen inversion barriers. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2017; (4): 37-45. (in Russian).
 - 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.
 - Konovalova SA, Avdeenko AP, Polishchuk MV, Lysenko EN, Baumer VN, Omel'chenko IV, et al. 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.
 - 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.
 - 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(19): 2315-2372. doi: 10.1080/00268976.2017.1333644.
 - 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.
 - 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.
 - Avdeenko AP. *Aktivovanyi sterychno napruzhenyi zv'yazok S=N v N-zamishchenykh p-khinoniminakh* [Activated sterically strained C=N bond in N-substituted p-quinoneimines] [dissertation]. Dnipro (Ukraine): Ukrainian State University of Chemical Technology; 2020. 377 p. (in Ukrainian).

Надійшла до редакції 18.11.2021

Z,E-Isomerization of N-(4-tolyl)aminocarbonyl-1,4-benzoquinone monoimines

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

^a Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine

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

^c Donetsk National Medical University, Liman, Ukraine

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

We showed that there are two following processes in the solutions of N-arylamino carbonyl-1,4-benzoquinone monoimines: the Z,E-isomerization with respect to the C=N bond, which proceeds under the inversion mechanism, and the hindered rotation around the –NH–C(O)– bond. These processes can be registered by ¹H NMR spectroscopy. The calculated experimental values of the activation energy of these processes are 66.4 kJ mol⁻¹ and 62.1 kJ mol⁻¹ for the inversion of the imine nitrogen atom and hindered rotation around the –NH–C(O)– bond, respectively. The theoretical values of the barriers determined by quantum-chemical calculations well agree with the experimental data.

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

References

- 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.
- Belov VV, Loban SV, Burmistrov KS, Prosyaniuk AV. Vyrozhdannaya Z,E-izomerizatsiya 4-arylsul'fonilimino-2,6-di-