

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

КУЦИК-САВЧЕНКО НАТАЛІЯ ВІКТОРІВНА

УДК 547.415.3; 544.122.2

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА БАР'ЄРИ ІНВЕРСІЇ ІМІНІВ

02.00.03 – органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі органічної хімії державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Присяник Олександр Васильович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
завідувач кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Оковитий Сергій Іванович
Дніпропетровський національний університет імені
Олеся Гончара
завідувач кафедри органічної хімії

кандидат хімічних наук
Шишкіна Світлана Валентинівна
Державна наукова установа науково-технологічний
комплекс «Інститут монокристалів» НАН України
завідувач відділу рентгеноструктурних досліджень і
квантової хімії

Захист відбудеться «12» травня 2016 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: Україна, 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, к. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: Україна, 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розіслано «11» квітня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.078.03
кандидат хімічних наук, доцент

Янова К.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність дослідження. Фундаментальні дослідження в галузі органічної хімії перш за все пов'язані з розвитком хімічної теорії, що дозволяє краще зрозуміти особливості електронної будови молекул та взаємного впливу атомів в молекулах та отримувати речовини з заданими властивостями.

Іміни є предметом багатьох теоретичних і експериментальних досліджень, оскільки вони використовуються як вихідні та проміжні сполуки в органічному синтезі, утворюють комплексні сполуки, які мають каталітичну та біологічну активність, використовуються в якості датчиків для металічних іонів та молекулярних перемикачів. Дослідження найбільш характерного для процесу Z,E-ізомеризації імінів механізму інверсії має велике значення для розвитку теорії органічної хімії, оскільки вивчення впливу замісників при іміногрупі на бар'єри інверсії атома Нітрогену дозволяє краще зрозуміти вплив структурних факторів на особливості будови, реакційної здатності та механізмів реакцій органічних сполук.

Процес інверсії атома Нітрогену в імінах досліджений достатньо детально. Але чисельні експериментальні дані переважно отримані на об'єктах з різними замісниками при іміногрупі, що утруднює аналіз впливу останніх на бар'єри інверсії, тоді як теоретичні дослідження квантово-хімічними методами спрямовані в основному на визначення величин бар'єрів інверсії. Відсутність систематичних досліджень послідовності «структура-експеримент-розрахунок» не дозволяє виявити глибинний взаємозв'язок між енергетичними та структурними параметрами молекул. Відкритими залишаються питання про внесок двох- та чотирьох-електронних внутрішньомолекулярних взаємодій (VV), в тому числі, (p-d) π -супряження та негативного надсупряження, в величини бар'єрів інверсії, не з'ясовані причини зниження останніх при переході від N-алкіл- до відповідних N-сульфеніл-імінів або із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру в ряду N-сульфеніл-, N-сульфініл- та N-сульфонілмінів.

Таким чином, систематичне дослідження методами квантової хімії взаємозв'язку між електронною будовою імінів і величинами бар'єрів інверсії атома Нітрогену є актуальним, оскільки лише в цьому випадку можливо забезпечити достовірний аналіз факторів, які впливають на зміну бар'єрів інверсії, шляхом розгляду сполук з необхідними замісниками при іміногрупі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: Дослідження проводились на кафедрі органічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» в межах держбюджетних тем: «Закономірності утворення Нітроген- та Сульфурвмісних гетероциклів. Нові перегрупування в умовах реакції Вільсмайєра» (№ держреєстрації 0112U002060); «Дослідження методів синтезу, властивостей та шляхів використання Нітрогенвмісних сполук» (№ держреєстрації 0111U008598); «Нові синтетичні методи дизайну Нітроген- та Сульфурвмісних біологічно активних сполук» (№ держреєстрації 0115U003159).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення методами квантової хімії взаємозв'язку між структурою імінів, їх електронною будовою та бар'єрами інверсії атома Нітрогену; з'ясування причин зниження бар'єрів інверсії

при переході від N-алкіл- до ізоелектронних N-алкілсульфенілімінів та із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру в N-Сульфурвмісних імінах.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- Розробити метод оцінювання впливу двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій на електронну будову імінів та бар'єри інверсії атома Нітрогену;
- Провести порівняльний аналіз впливу електронних та просторових факторів і внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії атома Нітрогену в NH- і N-алкілімінах формальдегіду, ацетальдегіду та ацетону;
- Встановити механізм термічної топомеризації N-алкілімінів, для яких експериментально визначені бар'єри. Провести порівняльний аналіз впливу електронних та просторових факторів і внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії атома Нітрогену в NH- і N-алкілімінах, які містять біля імінного атома Карбону елементи другого чи третього періодів (групи EH_n (EMe_n), де $n=3-0$) або атоми Карбону різного ступеня окиснення;
- Провести порівняльний аналіз впливу двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії атома Нітрогену в ізоелектронних N-метил- і N-сульфгідрил-, N-етил- і N-метилсульфенілімінах. Встановити причини зниження бар'єрів інверсії атома Нітрогену при переході від N-алкіл- до N-алкілсульфенілімінів;
- На основі дослідження домінантних двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій, електронних та стеричних ефектів N-замісників встановити причини зниження бар'єрів інверсії атома Нітрогену із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру в N-Сульфурвмісних імінах – N-сульфеніл-, N-сульфініл- та N-сульфонілпохідних.

Об'єкт дослідження – бар'єри інверсії атома Нітрогену, електронна будова та внутрішньомолекулярні взаємодії в NH-, N-алкіл, N-сульфеніл-, N-сульфініл- і N-сульфонілімінах, які містять біля імінного атома Карбону замісники різної природи.

Предмет дослідження – вплив електронегативності, σ - і/або π -електронно-донорних/акцепторних властивостей замісників при іміногрупі і двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій на електронні параметри та величини бар'єрів інверсії атома Нітрогену в NH-, N-алкіл-, N-сульфеніл-, N-сульфініл- і N-сульфонілімінах.

Методи дослідження. Для розрахунку хвильових функцій та геометричних параметрів основних і перехідних станів процесу інверсії атома Нітрогену використаний метод функціонала густини; електронні параметри та енергії внутрішньомолекулярних взаємодій отримані в рамках методу натуральних орбіталей зв'язків; кореляційний аналіз проведений за методом найменших квадратів.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Розроблено метод оцінювання впливу двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій на величини бар'єрів інверсії атома Нітрогену.
- Встановлено інверсійний механізм топомеризації N-алкілімінів, які містять біля імінного атома Карбону замісники різної природи.

- Вперше встановлено, що зростання бар'єрів інверсії при введенні до атома Нітрогену і/або до імінного атома Карбону алкільних груп замість атомів Гідрогену обумовлено більшою електронегативністю атома Карбону порівняно з атомом Гідрогену і/або збільшенням ефективної електронегативності імінного атома Карбону; при цьому вплив двох- та чотирьохелектронних внутрішньомолекулярних взаємодій повинен сприяти зниженню бар'єрів інверсії.

- Вперше встановлено, що бар'єри інверсії атома Нітрогену в NH- і N-алкілімінах, які містять біля імінного атома Карбону елементи другого чи третього періоду (E) періодичної системи, зменшуються при переміщенні по періоду зліва направо зі зменшенням заселеності вільної пари електронів (ВПЕ) атома Нітрогену, зростанням електронегативності замісників і позитивних зарядів на імінних атомах Карбону. При цьому, основний вплив на зміну бар'єрів інверсії мають взаємодії $nN \rightarrow \sigma_{C-E}^*$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-E}$, підлеглий – взаємодії $\sigma_{N-H(C)} \rightarrow \sigma_{C-E}^*$, $\sigma_{C-E} \rightarrow \sigma_{N-H(C)}^*$, $\sigma_{N-H(C)} \leftrightarrow \sigma_{C-E}$.

- Вперше показано, що основною причиною зниження бар'єрів інверсії при переході від N-алкіл- до ізоелектронних N-сульфенілімінів є взаємодії вільних пар електронів атома Сульфуру з орбіталями зв'язку $C=N$ ($nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ і $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$); взаємодії $nN \rightarrow 3dS$ і $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$ мають підлегле значення.

- Вперше встановлено, що зростання ступеня окиснення атома Сульфуру в ряду N-сульфеніл-, N-сульфініл- і N-сульфонілімінів повинно приводити до збільшення бар'єрів інверсії з-за зростання електронегативності атома Сульфуру та зменшення енергій взаємодій $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$, $nN \rightarrow 3dS$ і $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$; зниження бар'єрів інверсії, яке спостерігається згідно експериментальних даних, обумовлено домінантним впливом зростання просторового напруження між замісниками біля зв'язку $C=N$.

- Вперше встановлені причини зниження негативного заряду на атомі Нітрогену при введенні N-алкільних груп в молекулу формальдіміну і його підвищення зі збільшенням довжини та розгалуженості N-алкільних груп і ступеня метилування імінного атома Карбону.

Практичне значення отриманих результатів. З'ясування особливостей електронної будови молекул та взаємного впливу атомів в молекулах дозволить проводити цілеспрямований синтез похідних імінів з заданими властивостями завдяки кращому розумінню залежності реакційної здатності і механізмів реакцій від замісників при іміногрупі.

Особистий внесок здобувача полягає в здійсненні аналітичного огляду літератури, квантово-хімічних розрахунків, аналізі і узагальненні отриманих даних. Постановка завдань, обговорення результатів квантово-хімічних розрахунків, формулювання теоретичних положень і висновків виконані спільно з науковим керівником зав. каф. органічної хімії ДВНЗ УДХТУ проф., д.х.н. Присяником О.В. Зроблені в дисертації висновки базуються на матеріалах, отриманих автором особисто. У виконанні окремих квантово-хімічних розрахунків і обговоренні результатів приймав участь доц. каф. органічної хімії ДВНЗ УДХТУ к.х.н О. С. Лебідь.

Апробації результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались на IX, XII та XIII Всеукраїнських конференціях молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпропетровськ, 2011, 2014, 2015); VI та VII Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих

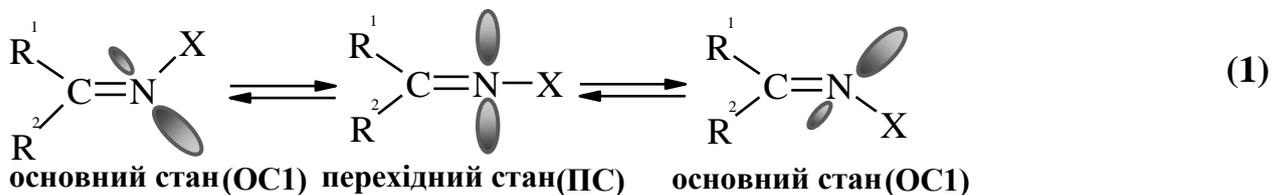
вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2013, 2015); Восьмій всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2014); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів-хіміків «Науково-практичні розробки молодих вчених на сучасному етапі розвитку хімічних технологій» (Херсон, 2014); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю «Наукова Україна» (Дніпропетровськ, 2015); VI Українській конференції «Домбровські хімічні читання-2015» (Чернівці, 2015).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових праць, в тому числі 1 стаття в виданні, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних, 6 статей у наукових фахових виданнях України та 10 тез доповідей в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (179 найменувань) та додатків. Загальний обсяг роботи складає 292 сторінки. Робота містить 57 таблиць, 24 рисунків та 7 таблиць і 53 рисунка в додатках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ містить огляд літератури, присвячений інверсії атома Нітрогену (схема 1) в імінах. В перших двох підрозділах розглядаються механізми термічної Z,E-ізомеризації імінів та вплив замісників при атомі Нітрогену на процес інверсії. В третьому підрозділі нами підтверджено інверсійний механізм термічної топомеризації N-сульфенілімінів і за допомогою кореляційного аналізу встановлені залежності між електронними ефектами замісників в S-арильному кільці ($\sigma^{\circ-}$, $\sigma_{\text{п}}^{-}$, $\sigma_{\text{п}}^{+}$ -константами) та біля імінного атома Карбону (σ^* , σ_{i} -константами) та експериментальними значеннями бар'єрів інверсії N-арилсульфенілімінів.

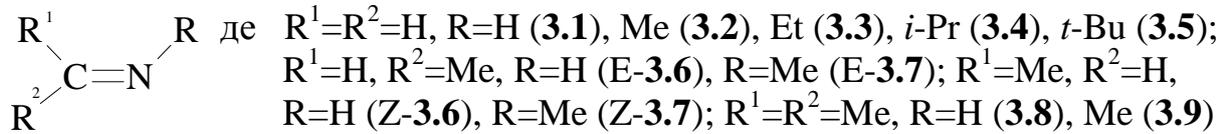


В другому розділі наведений опис квантово-хімічного методу розрахунку енергетичних та електронних параметрів основних і перехідних станів інверсії атома Нітрогену в імінах та алгоритм пошуку перехідних станів процесу інверсії.

Квантово-хімічні розрахунки проведені в рамках теорії функціонала густини (DFT) з використанням функціоналів B3LYP і PBE96 та базисних наборів атомних функцій 6-31+G(d,p) і def2-TZVPP за допомогою програмного комплексу Firefly 7.1. Оптимізація геометрії проведена для всіх систем. Відповідність знайдених точок мінімумам і сідловим точкам підтверджена розрахунком других похідних по координатам. Атомні заселеності, заряди і енергії внутрішньомолекулярних взаємодій отримані в рамках теорії натуральних орбіталей зв'язків (NBO).

Третій розділ присвячено розгляду електронної будови та внутрішньомолекулярних взаємодій в найпростіших імінах **3.1–3.9**. Геометричні параметри імінів **3.1**,

3.2, E-3.6, Z-3.6 відповідають даним мікрохвильової спектроскопії та виконаним раніше розрахункам. Валентні кути при атомі Нітрогену ($\theta_{C=N-R}$, табл. 1) в ОС мінімальні для NH-імінів **3.1, 3.6, 3.8**, значно зростають для імінів **3.2–3.4, E-3.7** і, особливо, для імінів **3.5, Z-3.7, 3.9** і змінюються симбатно зростанню просторових напружень. Водночас зростає і *p*-характер ВПЕ атома Нітрогену (% *p*, табл. 1).



Негативні заряди на атомах Нітрогену (q^N) зменшуються при переході від NH-до N-алкілімінів (табл. 1). Аналогічно, введення метильних груп до імінного атома Карбону (іміни **3.1, 3.6, 3.9** і **3.2, 3.7, 3.9**) приводить до зменшення негативного заряду на ньому (q^C). В той же час для N-алкілімінів **3.2–3.5** спостерігається незначне зростання значень q^N в ряду Me<Et<*i*-Pr<*t*-Bu, що формально узгоджується із зростанням їх індукційних констант. Але одночасне різке зменшення в цьому ж ряду негативних зарядів на α -атомах Карбону N-алкільних груп (C^1) суперечить з донорним впливом алкільних груп, оскільки введення до атома C^1 кожної наступної метильної групи зменшує негативний заряд на ньому на 0,16–0,20e. Відповідно, зростання значень q^N не може бути пов'язано з індукційними константами алкільних груп. Аналіз зміни енергій двохелектронних ВВ, які відповідають за зміщення електронної густини, показав, що збільшення негативних значень q^N в вищенаведеному ряду та зі зростанням ступеня метилування імінного атома Карбону обумовлено збільшенням перенесення електронів від зв'язків C–H метильних груп

Таблиця 1

Геометричні (ОС), електронні (ОС) і енергетичні параметри імінів **3.1–3.9**

Імін	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	E-3.6	Z-3.6	E-3.7	Z-3.7	3.8	3.9
q^N, e	-0,562	-0,352	-0,354	-0,355	-0,366	-0,591	-0,575	-0,374	-0,372	-0,594	-0,390
q^C, e	-0,073	-0,092	-0,090	-0,089	-0,096	0,111	0,112	0,098	0,099	0,282	0,273
$\Sigma E, \text{кДж/моль}$	–	–	12,9	26,3	47,7	47,8	51,2	46,5	53,4	103,5	103,8
$\theta_{C=N-R}, ^\circ$	110,8	118,0	118,1	118,2	121,3	110,8	110,3	118,2	121,9	110,3	122,9
% <i>p</i>	58,74	66,65	66,29	66,03	67,04	58,80	59,83	66,63	68,32	60,00	68,63
$E_{\text{пN}}, \text{кДж/моль}$	-969,8	-831,7	-836,0	-839,6	-805,5	-928,0	-945,6	-811,5	-767,9	-907,8	-750,0
$\Delta E_i^{\neq}, \text{кДж/моль}$	114,6	116,6	117,6	115,8	108,4	115,0	112,1	117,1	101,6	116,8	106,6
$\Delta \Sigma E^{1-10}, \text{кДж/моль}$	-70,1	-168,8	-164,9	-163,6	-146,9	-74,5	-73,0	-178,4	-148,7	-78,5	-148,7
$\Delta \Sigma E^1, \text{кДж/моль}$	-31,1	-33,8	-33,5	-32,8	-30,2	-40,3	-22,9	-45,5	-23,9	-32,3	-35,0
$\Delta \Sigma E^2, \text{кДж/моль}$	–	-47,9	-45,1	-43,5	-37,4	–	–	-49,8	-42,9	–	-43,6
$\Delta \Sigma E^3, \text{кДж/моль}$	-18,4	-32,2	-30,7	-31,6	-27,7	-11,7	-23,9	-31,5	-27,9	-17,2	-24,8

до зв'язків N–R і C=N внаслідок взаємодій $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{N-R}^*$ і $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma^*(\pi)_{C=N}$, відповідно. Сумарний вплив цих взаємодій наведено в таблиці 1 (ΣE). Різке зменшення негативних значень q^N і q^C при введенні до відповідних атомів алкільних замісників, на наш погляд, в першу чергу, пов'язано з більшою електронегативністю атома Карбону (2,55) порівняно з атомом Гідрогену (2,20).

Енергія ВПЕ атома Нітрогену в ОС ($E_{\text{пN}}$, табл. 1) зростає симбатно збільшенню значень %*p* і $\theta_{C=N-R}$. З порівняння даних для імінів **Z-3.7** і **E-3.7** видно, що

збільшення значень E_{nN} пов'язане не з індукційним ефектом замісника при атомі Нітрогену, а з ростом його об'єму і відповідним розкриттям кута $\theta_{C=N-R}$.

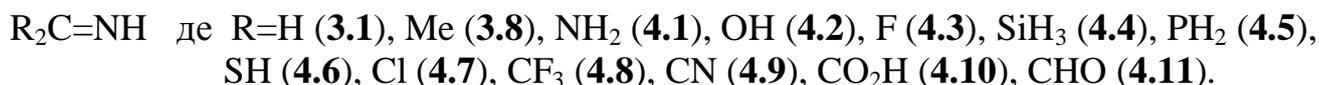
Розрахункові значення бар'єрів інверсії атома Нітрогену (ΔE_i^{\neq} , різниця між повними енергіями ПС і ОС, табл. 1) в імінах **3.1–3.4**, **E-3.6**, **E-3.7** і **3.8** практично не залежать від замісників при іміногрупі. При цьому, незважаючи на збільшення об'єму і σ -електроннодонорних властивостей замісників, величин $\theta_{C=N-R}$ та $\%p$, значення ΔE_i^{\neq} для імінів **3.2–3.4** більші, ніж для іміна **3.1**, що не узгоджується з прийнятим поглядом на вплив електронних і структурних факторів на бар'єри інверсії атома Нітрогену. В той же час, зменшення значень ΔE_i^{\neq} в імінах **3.5**, **Z-3.6**, **Z-3.7** і **3.9** легко пояснюється зростанням просторових напружень в ОС.

Для оцінювання впливу електронних факторів на бар'єри інверсії імінів **3.1–3.5** розглянуті взаємодії безпосередньо пов'язаних з атомом Нітрогену локалізованих молекулярних орбіталей (МО), які, на нашу думку, впливають на процес його інверсії; при цьому двохелектронні ВВ, які стабілізують ОС і ПС враховувались зі знаком «-», а чотирьохелектронні ВВ, які дестабілізують ОС і ПС – зі знаком «+». Сумарний вплив окремих взаємодій на зміну бар'єра інверсії розраховано за виразом $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E_{ПС}^i - \Sigma E_{ОС}^i$, де $\Sigma E_{ПС(ОС)}^i$ є сумою енергій відповідних взаємодій в ОС (ПС). Тоді негативні значення $\Delta \Sigma E^i$ вказують на зниження бар'єрів інверсії за рахунок взаємодій, що розглядаються, позитивні – на його підвищення.

Аналіз даних таблиці 1 свідчить, що сумарний вплив всіх взаємодій $\Delta \Sigma E^{1-10}$ (індекс «1–10» вказує на кількість розглянутих груп взаємодій; тут і далі наведені значення лише для груп, які мають основний вплив на зміну значень ΔE_i^{\neq}) повинен приводити до зниження бар'єрів інверсії за рахунок більшої стабілізації ПС порівняно з ОС. При цьому введення алкільної групи до атома Нітрогену викликає додаткову стабілізацію ПС на 70,2–103,9 кДж/моль, тоді як введення двох метильних груп до імінного атома Карбону – всього на 8,3 кДж/моль. Таким чином, зміною енергій ВВ неможливо пояснити зростання бар'єрів інверсії (за винятком імінів **3.5**, **Z-3.6**, **Z-3.7** і **3.9**) при введенні алкільних груп до атомів зв'язку $C=N$ при приблизно рівних стеричних взаємодіях. Єдиним поясненням може бути більша електронегативність атома Карбону в порівнянні з атомом Гідрогену і/або підвищення ефективної електронегативності імінного атома Карбону, що добре узгоджується із зміною зарядів на атомах Нітрогену і Карбону іміногрупи. Зменшення бар'єрів інверсії імінів **3.5**, **Z-3.6**, **Z-3.7** і **3.9** обумовлено зростанням стеричних взаємодій.

Раніше стверджувалось, що на зміну бар'єрів інверсії в імінах $R^1R^2C=NR$ в основному впливають двохелектронні ВВ типу $nN \rightarrow \sigma_{C-R_1(R_2)}^*$, які сприяють стабілізації ПС інверсії. При цьому не розглядався вплив чотирьохелектронних ВВ $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R_1(R_2)}$, які, навпаки, дестабілізують ПС інверсії. Дійсно, в імінах **3.1–3.9** енергія взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{C-R_1(R_2)}^*$ максимальна і сягає в ПС 168,5–182,2 кДж/моль, але і енергія взаємодій $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R_1(R_2)}$ в ПС значна і складає 138,5–158,5 кДж/моль. Сумарний вплив цих взаємодій повинен сприяти зменшенню бар'єрів інверсії, але він практично не змінюється при заміні атомів Гідрогену біля іміногрупи на алкіли (табл. 1, $\Delta \Sigma E^1$). Більш того, вплив цих взаємодій на зменшення бар'єрів інверсії близький або й менше впливу ВВ орбіталей зв'язків $C-N(C)$ N-алкільних груп з орбіталами зв'язку $C=N$ ($\Delta \Sigma E^2$) та орбіталей зв'язків $N-H(C)$ і $=C-N(C)$ ($\Delta \Sigma E^3$).

В четвертому розділі розглянуто вплив замісників біля імінного атома Карбону на бар'єри інверсії атома Нітрогену та електронну будову NH- та N-алкіл-імінів. На відміну від замісників біля атома Нітрогену, вплив на бар'єри інверсії замісників біля імінного атома Карбону практично не досліджений. З метою встановлення основних залежностей їх впливу нами розраховані енергетичні та електронні параметри ОС і ПС інверсії NH-імінів **3.1, 3.8, 4.1–4.11**, в яких мінімізовані стеричні взаємодії замісників при зв'язку C=N (табл. 2):



Бар'єри інверсії атома Нітрогену в імінах **3.8, 4.1–4.3** і **4.4–4.7** залежать від типу α -атомів замісників біля імінного атома Карбону – зменшуються приблизно на 50 кДж/моль при переміщенні по періоду зліва направо і практично не змінюються при переміщенні по групі; корелюють з σ_i -константами замісників (рис. 1) і не виявляють прямої залежності від електронегативностей (χ) і σ_R -констант замісників та зарядів на імінних атомах Карбону (q^C). В той же час, при окремому розгляді імінів, які містять біля імінного атома Карбону елементи 2-го (іміни **3.8, 4.1–4.3**) або 3-го періодів (іміни **4.4–4.7**), величини ΔE_i^\ddagger виявляють залежність від значень χ і q^C (рис. 2, 3). При цьому, кореляція значень ΔE_i^\ddagger з σ_R -константами спостерігається лише для π -електронодонорних замісників (рис. 4). Бар'єри інверсії імінів **4.8–4.10** з π -електроноакцепторними замісниками не корелюють із значеннями χ -, σ_i -, σ_R -констант і q^C , що, можливо, пов'язано із значною структурною відмінністю цих груп.

Таблиця 2

Геометричні (ОС), електронні (ОС) і енергетичні параметри імінів **3.1, 3.8, 4.1–4.11**

Імін	3.1	3.8	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11
ΔE_i^\ddagger , кДж/моль	114,7	117,4	94,3	92,9	70,1	119,9	96,7	81,4	69,1	99,2	104,5	113,2	123,6
N^{LP} , e	1,951	1,945	1,922	1,904	1,887	1,948	1,920	1,896	1,870	1,931	1,931	1,940	1,943
q^N , e	-0,641	-0,668	-0,802	-0,815	-0,736	-0,607	-0,661	-0,702	-0,630	-0,535	-0,495	-0,534	-0,524
q^C , e	-0,103	0,280	0,576	0,838	1,003	-0,525	-0,284	-0,064	0,145	0,088	0,070	0,079	0,044
$\theta_{C=N-H}$, °	110,8	110,7	111,7	111,4	112,0	112,1	112,9	113,3	113,0	111,6	111,1	109,4	109,4
% p	62,16	63,67	62,45	62,48	61,63	63,28	64,08	63,80	63,99	63,43	61,52	62,80	62,26
$l_{C=N}$, Å	1,272	1,279	1,284	1,265	1,244	1,288	1,276	1,268	1,249	1,261	1,278	1,269	1,276
$\Delta \Sigma E^1$, кДж/моль	-25,7	-44,5	-81,6	-136,1	-207,0	14,6	-53,3	-122,7	-206,0	-97,5	-47,8	-80,3	-54,1
$\Delta \Sigma E^2$, кДж/моль	-25,1	-18,5	6,1	21,3	36,5	-49,7	-25,9	-7,2	17,0	-9,9	-20,7	-16,7	-21,5
$\Delta \Sigma E^3$, кДж/моль	0,0	5,6	17,1	9,6	0,0	-7,9	-5,0	5,6	0,0	1,4	8,8	2,7	6,0
$\Delta \Sigma E^4$, кДж/моль	-1,9	3,9	3,4	-1,0	0,2	-9,5	-3,6	6,2	12,1	-0,9	-0,3	-0,3	5,9
$\Delta \Sigma E^{1-4}$, Дж/моль	-52,7	-53,5	-55,0	-106,2	-170,3	-52,5	-87,8	-118,1	-176,9	-106,9	-60,0	-94,6	-63,7

Значення ΔE_i^\ddagger імінів **3.1, 3.8, 4.1–4.11** корелюють з заселеністю ВПЕ атома Нітрогену в ОС (r 0,96) і ПС (r 0,94), залежності покращуються при окремому розгляді імінів **3.8, 4.1–4.3** (r 0,96) і **4.4–4.7** (r 0,99) і зменшуються зі зниженням значень N^{LP} . Це підтверджує необхідність окремого розгляду імінів, які містять біля імінного атома Карбону елементи 2-го або 3-го періодів і свідчить про домінуючий вплив донорно-акцепторних взаємодій з участю ВПЕ атома Нітрогену на бар'єри інверсії.

Для оцінки впливу електронних факторів на бар'єри інверсії імінів розглянуті взаємодії безпосередньо пов'язаних з атомом Нітрогену локалізованих МО, які найбільше впливають на енергетику процесу інверсії. Аналіз ВВ здійснено аналогіч-

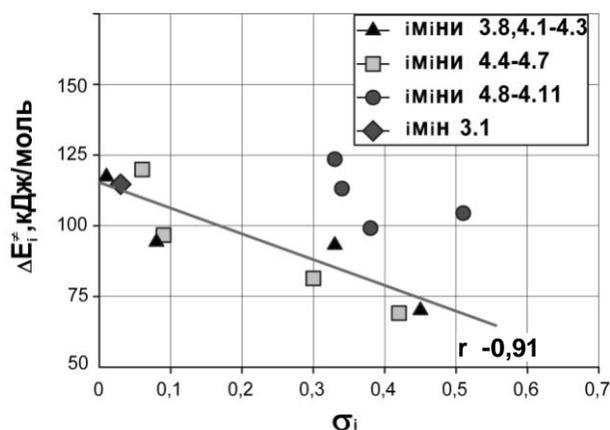


Рис. 1. Залежність бар'єрів інверсії від σ_i -констант С-замісників

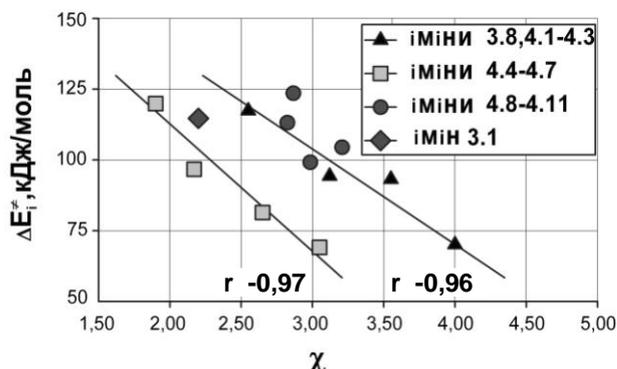


Рис. 2. Залежності бар'єрів інверсії від електронегативності С-замісників

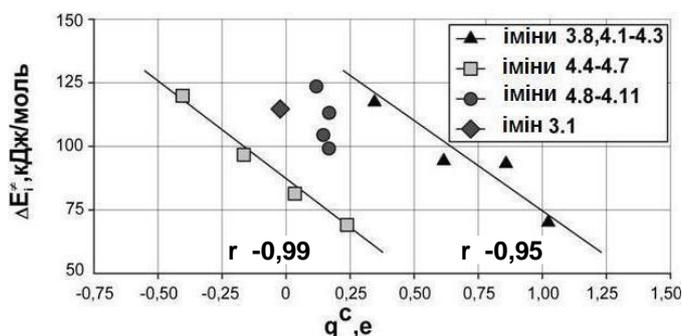


Рис. 3. Залежності бар'єрів інверсії від зарядів на імінному атомі Карбону в РС

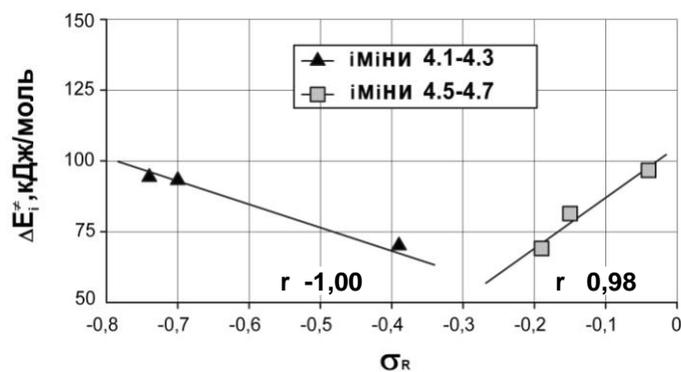


Рис. 4. Залежності бар'єрів інверсії від σ_R -констант С-замісників

но вищенаведеному підходу. Попередній аналіз енергій двох- та чотирьохелектронних ВВ показав, що найбільший вплив на бар'єри інверсії повинні мати взаємодії ВПЕ атома Нітрогену з МО зв'язків С–R (табл. 2, $\Delta\Sigma E^1$, гр. 1), помірний – ВВ орбіталей зв'язків N–N і С–R ($\Delta\Sigma E^2$, гр. 2) і слабкий – ВВ ВПЕ атома Нітрогену з МО зв'язків замісників R ($\Delta\Sigma E^3$, гр. 3), а також з остовними орбіталями і орбіталями Рідберга ($\Delta\Sigma E^4$, гр. 4). Внаслідок невеликих значень $\Delta\Sigma E^3$ і $\Delta\Sigma E^4$ далі їх вплив на бар'єри інверсії детально не розглядається. Аналіз значень $\Delta\Sigma E^1$ свідчить, що при переміщенні по періоду зліва направо бар'єри інверсії повинні зменшуватись, а при русі по групі зверху вниз – зростати. Зміна значень $\Delta\Sigma E^2$ виявляє протилежну залежність – при переміщенні по періоду значення ΔE_i^{\ddagger} повинні зростати, тоді як при русі вниз по групі зменшуватись. В силу більших абсолютних значень $\Delta\Sigma E^1$ порівняно з $\Delta\Sigma E^2$ сумарний вплив цих взаємодій повинен приводити до поступового зниження бар'єрів інверсії, як при русі по періоду зліва направо, так і при зміщенні по групі зверху вниз, за виключенням пари замісників CH_3 і SiH_3 .

Ці висновки підтверджуються відповідними кореляціями. Бар'єри інверсії імінів **3.1, 3.8, 4.1–4.7** задовільно корелюють з величинами $\Delta\Sigma E^1$ ($r = 0,95$). Коефіцієнт кореляції підвищується при врахуванні сумарного впливу значень $\Delta\Sigma E^1$ і $\Delta\Sigma E^2$ ($r = 0,96$) (рис. 5, 6). Оскільки взаємодії гр. 1 вносять найбільший внесок в загальну

зміну енергій всіх ВВ, то і їх складові – енергії ВВ $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ або суми енергій ВВ $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ в ОС і ПС – також корелюють з бар'єрами інверсії (рис. 7, 8). Кореляції покращуються при окремому розгляді імінів, в яких біля імінного атома Карбону знаходяться елементи 2-го (іміни **3.8, 4.1–4.3**) або 3-го періодів (іміни **4.4–4.7**). В останньому випадку зі значеннями ΔE_i^\ddagger корелюють енергії ВВ $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ в ОС і ПС (r 0,95–0,99) і сумарні зміни енергій взаємодій груп 1–4 ($\Delta \Sigma E^{1-4}$) (r 0,87 і 0,96). Отримані дані свідчать, що а) при проведенні кореляцій слід розглядати іміни, в яких α -атоми замісників біля імінного атома Карбону є елементами одного періоду, а самі замісники мають подібну будову; б) бар'єри інверсії змінюються пропорційно зміні, як енергій двох- і/або чотирьохелектронних ВВ, так і сум всіх розглянутих взаємодій, тобто значення ΔE_i^\ddagger для імінів з однаковим замісником при атомі Нітрогену безпосередньо залежать від енергій ВВ; в) двохелектронні взаємодії типу $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ прямо пов'язані з заселеністю ВПЕ атома Нітрогену; г) при аналізі впливу ВВ на значення ΔE_i^\ddagger необхідно враховувати енергії як двохелектронних, так і чотирьохелектронних взаємодій.

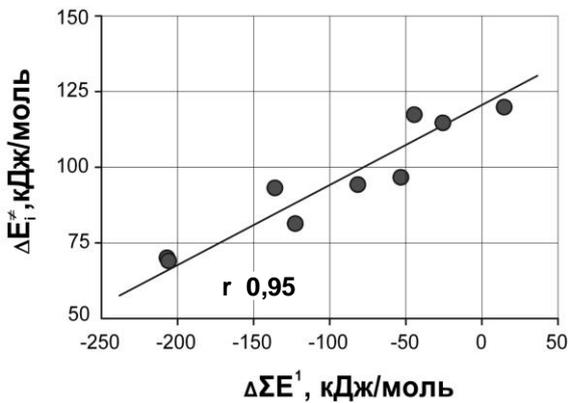


Рис. 5. Залежність бар'єрів інверсії від сумарної зміни енергій взаємодій групи 1

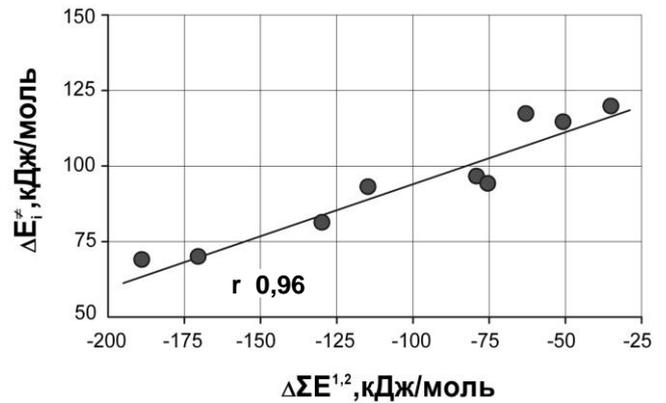


Рис. 6. Залежності бар'єрів інверсії від сумарної зміни енергій взаємодій групи 1 і 2

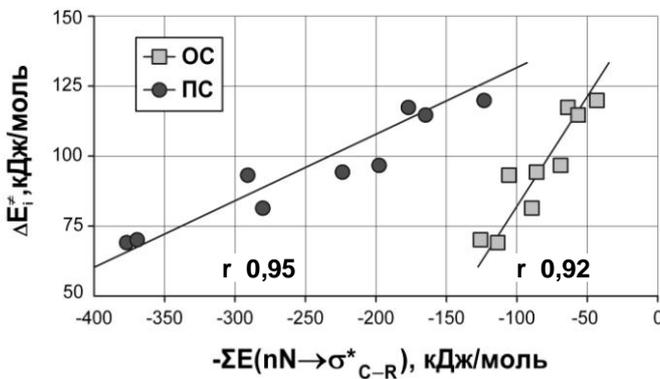


Рис. 7. Залежність бар'єрів інверсії від енергій взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$

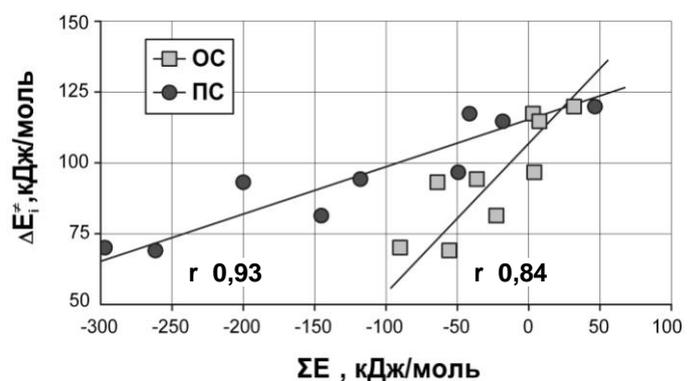


Рис. 8. Залежності бар'єрів інверсії від сум енергій взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$

Бар'єри інверсії взаємопов'язані з довжинами зв'язків $C=N$ в ОС і ПС, при цьому простежуються окремі залежності для імінів **3.8, 4.2, 4.3** (r 0,99 і 1,00) і **4.4–4.7** (r 0,96 і 0,99). Домінуючий вплив на зміну довжин зв'язків $C=N$ в імінах **3.1, 3.8, 4.2–4.11** мають двохелектронні взаємодії $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$, із збільшенням енергій яких довжини зв'язків $C=N$ зменшуються (r $-0,88$ і $-0,99$).

Негативні заряди на атомах Нітрогену в ОС і в ПС зростають при переході від формальдіміну **3.1** до імінів з π -електронодонорними замісниками біля імінного атома Карбону і зменшуються при наявності σ, π -електроноакцепторних замісників. Значення q^N в імінах **3.1, 3.8, 4.1–4.11** не корелюють з σ_i -константами (r 0,31 і 0,53) внаслідок слабкої передачі індукційних ефектів від замісників до атомів Нітрогену, а залежать від σ_{R-} (r 0,94 і 0,98) і σ_P -констант (r 0,91 і 0,97), які, відповідно, враховують ефекти супряження та загальні електронні ефекти замісників.

Заряди на імінних атомах Карбону в ОС і в ПС залежать від електронегативностей та індукційних ефектів замісників, але кореляція між значеннями q^C і χ - або σ_i -констант спостерігається лише при окремому розгляді імінів, які містять біля імінного атома Карбону елементи 2-го або 3-го періодів (рис. 9, 10).

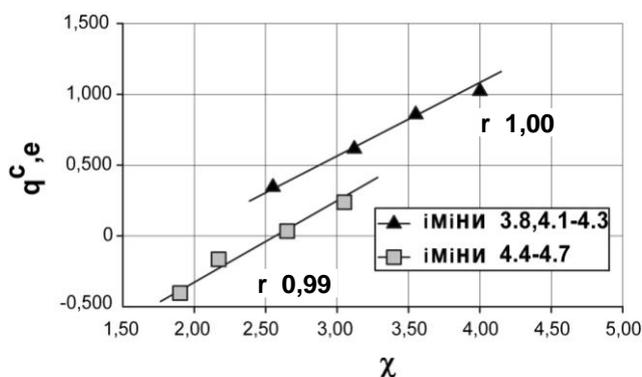


Рис. 9. Залежність зарядів на імінних атомах Карбону в ОС і в ПС імінів від електронегативності С-замісників

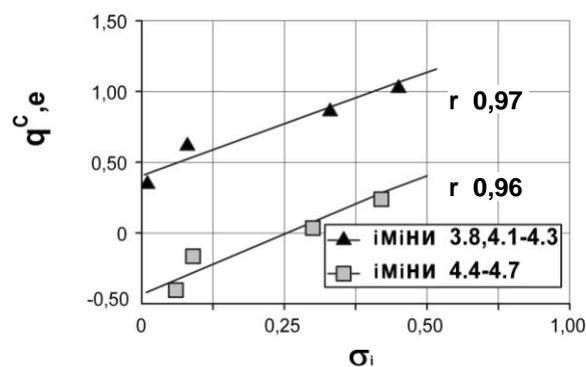
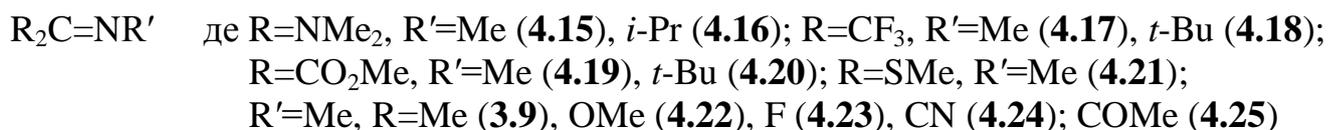


Рис. 10. Залежність зарядів на імінних атомах Карбону в ПС імінів від σ_i -констант

Енергії ВПЕ атомів Нітрогену в ОС і ПС імінів **3.1, 3.8, 4.1–4.11** в цілому зменшуються з ростом електроноакцепторної здатності замісників біля імінного атома Карбону, але корелюють лише з σ_P -константами (r $-0,94$ і $-0,96$).

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню процесу топомеризації імінів, для NH-імінів відсутні експериментальні дані. Але вони відомі для N-алкілімінів гексафторацетону, тетраметилсечовини і естерів мезоксалевої та тіовугільної кислот, для яких запропоновано інверсійний механізм топомеризації на основі зменшення їх бар'єрів з ростом об'єму замісника при атомі Нітрогену. З метою підтвердження інверсійного механізму топомеризації N-алкілімінів і вивчення впливу замісників біля імінного атома Карбону на електронну будову та бар'єри інверсії атома Нітрогену нами розраховані енергетичні та електронні параметри ОС і ПС інверсії імінів **3.9, 4.15–4.25** (табл. 3):



Розраховані значення бар'єрів інверсії в імінах **4.15–4.21** узгоджуються з експериментально встановленими (ΔG_{298}^\ddagger). Відповідно, термічна топомеризація розглянутих імінів відбувається за інверсійним механізмом. При цьому також спостерігається зменшення величин ΔE_i^\ddagger зі збільшенням об'єму замісника при атомі Нітрогену. Оскільки властивості замісників біля імінного атома Карбону змінюються від найбільш π -електронодонорних до сильних σ - і σ, π -електроно-

акцепторних, можна стверджувати, що незалежно від типу замісників для всіх N-алкілімінів характерний інверсійний механізм топомеризації.

Таблиця 3

Геометричні (ОС), електронні (ОС) і енергетичні параметри імінів **3.9, 4.15–4.25**

Імін	3.9	4.15	4.16	4.17	4.18	4.19	4.20	4.21	4.22	4.23	4.24	4.25
ΔE_i^{\ddagger} , кДж/моль	107,1	80,0	76,2	78,0	49,2	96,1	75,6	78,4	89,2	59,5	98,8	106,1
$\Delta G_{298}^{\ddagger}$, кДж/моль	–	78,7	73,3	86,1	54,7	104,3	85,0	78,2	–	–	–	–
N^{LP} , e	1,906	1,891	1,886	1,899	1,877	1,903	1,891	1,864	1,877	1,857	1,905	1,907
q^N , e	-0,472	-0,580	-0,577	-0,343	-0,353	-0,352	-0,357	-0,527	-0,613	-0,540	-0,302	-0,384
q^C , e	0,279	0,632	0,639	0,082	0,103	0,103	0,115	-0,067	0,877	1,009	0,056	0,115
$\theta_{C=N-R}$, °	123,1	120,7	122,6	124,7	133,6	121,5	127,1	120,7	118,3	121,3	120,9	122,2
$l_{C=N}$, Å	1,278	1,287	1,287	1,261	1,258	1,269	1,267	1,269	1,267	1,239	1,278	1,276
$\Delta \Sigma E^1$, кДж/моль	-48,0	-99,5	-97,6	-92,9	-87,5	-76,6	-71,0	-140,0	-162,6	-208,0	-46,3	-63,6
$\Delta \Sigma E^{1-6}$, кДж/моль	-109,7	-146,4	-137,3	-145,0	-146,9	-144,1	-133,5	-221,2	-250,3	-247,4	-114,6	-92,0

Спроби кореляції значень ΔE_i^{\ddagger} N-метилімінів **3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25** з χ -, σ_i -, σ_R -константами замісників біля імінного атома Карбону, значеннями N^{LP} і q^C привели до незадовільних результатів. В той же час, бар'єри інверсії імінів **3.9, 4.15, 4.22, 4.23**, які містять біля імінного атома Карбону лише елементи 2-го періоду в найнижчому ступені окиснення, аналогічно відповідним NH-імінам **3.8, 4.1–4.3**, корелюють, хоча дещо й гірше, із значеннями χ - і σ_i -констант, N^{LP} і q^C . Погіршення, можливо, пов'язано із зміною валентного кута атома Нітрогену (табл. 2, $\Delta \theta_{C=N-N}$ 1,26°, табл. 3, $\Delta \theta_{C=N-Me}$ 6,39°) внаслідок значних стеричних взаємодій замісників при іміногрупі.

Вплив внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії атома Нітрогену вивчався у відповідності з вищенаведеним методом. Значення $\Delta \Sigma E^{1-6}$ сильно залежать від типу замісників біля імінного атома Карбону, при цьому внесок $\Delta \Sigma E^1$ в значення $\Delta \Sigma E^{1-6}$ досягає 84%. Відповідно, при аналізі впливу ВВ на бар'єри інверсії раціонально розглядати лише взаємодії групи 1 ($nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$). Вплив двохелектронних ВВ або суми двох- і чотирьохелектронних ВВ на величини ΔE_i^{\ddagger} оцінено шляхом відповідних кореляцій для імінів **3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21–4.25**. Бар'єри інверсії зменшуються симбатно зростанню в ОС і ПС енергій взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ (r -0,86 і -0,87) або суми енергій взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-R}$ (0,82 і 0,85). Залежності покращуються при виключенні даних для іміна **4.21**, в якому біля імінного атома Карбону знаходиться елемент 3-го періоду і, особливо, при окремому розгляді імінів **3.9, 4.15, 4.22, 4.23** (r -0,90; 0,92 і -0,88; 0,88) і імінів **3.9, 4.17, 4.19, 4.24, 4.25** (r -0,92; 0,94 і -0,98; 0,94).

Довжини зв'язків C=N в ОС і ПС імінів **3.9, 4.17, 4.19, 4.22–4.25**, як і в NH-імінах, корелюють з енергіями двохелектронних взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$ (r -0,95 і -0,97) та значеннями ΔE_i^{\ddagger} (r 0,92 і 0,96). Відповідно, відносна довжина зв'язку C=N може *a priori* вказувати на переважний механізм топомеризації – чим вона коротша, тим вірогідніша топомеризація за інверсійним механізмом, тим менше бар'єр інверсії.

Негативні заряди на атомах Нітрогену в ОС і ПС N-метилімінів **3.9, 4.17, 4.19, 4.22–4.25**, як і у випадку NH-імінах, не корелюють з σ_i -константами, а залежать

лише від σ_R - і σ_P -констант замісників біля імінного атома Карбону (рис. 11). Аналогічно, заряди на імінних атомах Карбону в ОС і в ПС не виявляють прямого взаємозв'язку з χ -, σ_i -, σ_R - і σ_P -константами замісників біля імінних атомів Карбону.

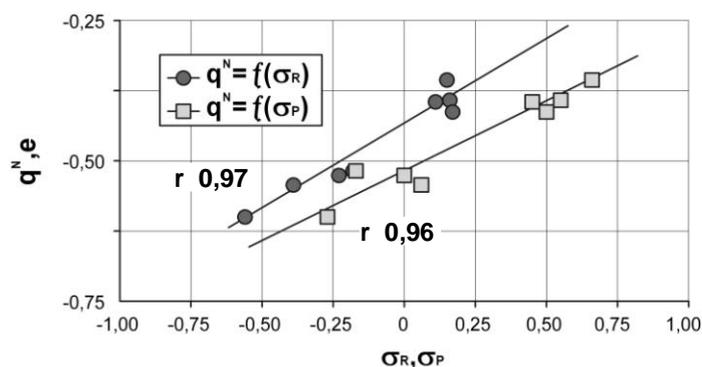


Рис. 11. Залежності зарядів на імінних атомах Нітрогену в ПС імінів від σ_R і σ_P -констант С-замісників

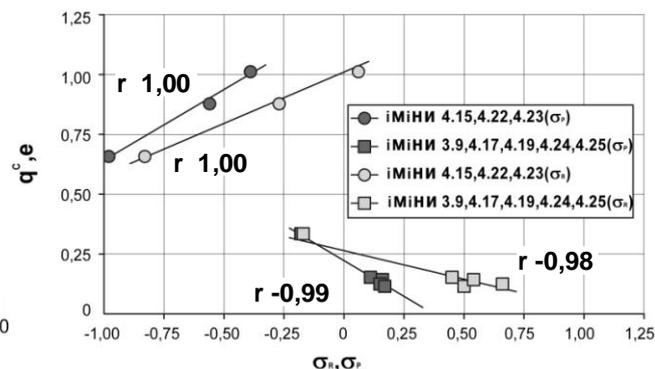


Рис. 12. Залежність зарядів на імінних атомах Карбону в ПС імінів від σ_R і σ_P -констант

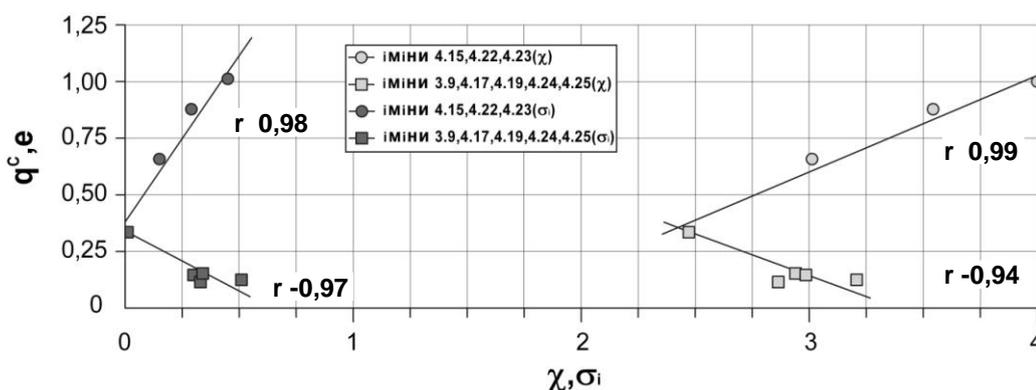


Рис. 13. Залежності зарядів на імінних атомах Карбону в ПС імінів від χ - і σ_i -констант

Але, після виключення даних для іміна 4.21, значення q^C корелюють з χ - і σ_i -константами окремо для імінів, в яких біля імінного атома Карбону знаходяться елементи 2-го періоду

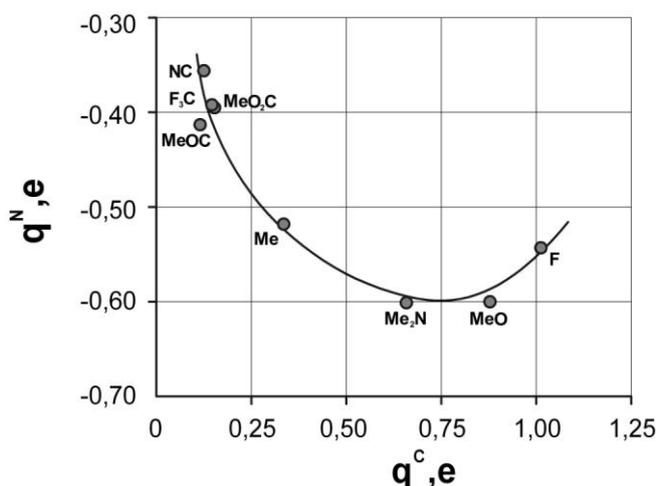


Рис. 14. Залежність зарядів на атомах Нітрогену від зарядів на імінних атомах Карбону

Зростання значень q^C обумовлено, в першу чергу, підвищенням електро-негативності замісників, тоді як їх зменшення – домінуючим впливом ВВ, які забезпечують перенесення електронної густини до імінного атома Карбону (наприклад, $nN \rightarrow \sigma_{C-R}^*$) і компенсують альтернативний вплив зміни електро-негативності.

В цілому, негативні заряди на атомах Нітрогену в імінах 3.9, 4.15, 4.17, 4.19, 4.24, 4.25 синхронно зростають з підвищенням позитивних зарядів на імінному

(іміна 3.9, 4.15, 4.22, 4.23) або карбон-вмісні замісники (3.9, 4.17, 4.19, 4.24, 4.25) (рис. 13). При кореляції ж з σ_R - і σ_P -константами спостерігаються окремі залежності для π -електронодонорних і карбонвмісних замісників (рис. 12). При цьому, підвищення електро-негативності π -електронодонорних замісників приводить до зростання значень q^C , тоді як карбонвмісних – до їх зменшення.

Зростання значень q^C обумовлено, в першу чергу, підвищенням електро-

атомі Карбону і зменшуються при переході до іміна **4.23**. На наш погляд, залежність, яка спостерігається в лівій частині графіка, узгоджується з домінуючим впливом на зміну зарядів перенесення електронної густини за рахунок внутрішньомолекулярних взаємодій, тоді як права частина – з домінуючим впливом електронегативності замісника біля імінного атома Карбону. При цьому, більші негативні заряди на атомі Нітрогену для π -електронодонорних замісників, не зважаючи на їх більшу електронегативність, обумовлені більшим перенесенням електронної густини внаслідок внутрішньомолекулярних взаємодій $n_R \rightarrow \pi^*_{C=N}$.

П'ятий розділ присвячено дослідженню факторів, які впливають на бар'єри інверсії атома Нітрогену в N-сульфеніл-, N-сульфініл-, N-сульфонілімінах і встановленню причин зниження бар'єрів інверсії при переході від N-алкіл- до ізоелектронних N-сульфенілімінів та зі збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру.

Експериментально встановлені бар'єри інверсії атома Нітрогену в N-алкіл- (арил)сульфенілімінах значно нижче, ніж у відповідних N-алкіл(бензил)імінах, незважаючи на те, що об'єми замісників біля атома Нітрогену і електронегативності атомів Карбону та Сульфуру приблизно однакові. Крім того, вони зменшуються в ряду N-сульфеніл->N-сульфініл->N-сульфоніліміні, хоча збільшення електронегативності атома Сульфуру має приводити до їх зростання. Зниження бар'єрів інверсії пояснені, в основному, взаємодією ВПЕ атома Нітрогену з 3d-орбіталами атома Сульфуру ($nN \rightarrow 3dS$), а також – з розпушуючою орбітальною зв'язку S–C ($nN \rightarrow \sigma^*_{S-C}$).

З метою з'ясування причин протиріч, що спостерігаються, нами розраховані основні параметри ОС і ПС інверсії N-метил- (**3.2**) і N-сульфгідрилформальдімінів (**5.1**) (табл. 4). Встановлено, що введення атома Сульфуру замість метиленової групи приводить до зростання значень $I_{C=N}$ і N^{LP} , негативних зарядів на атомах іміногрупи (q^N і q^C) і позитивного заряду на атомі Сульфуру (q^S) відносно CH_2 -групи (q^{CH_2}), що свідчить про електронодонорні властивості HS-групи порівняно з CH_2 -групою.

Таблиця 4.

Геометричні, електронні і енергетичні параметри імінів **3.2** і **5.1**

Імін	Стан	$I_{C=N}, \text{Å}$	N^{LP}, e	q^N, e	q^C, e	$q^{CH_2(S)}, e$	ΔE_i^{\neq}	$\Delta \Sigma E^1$	$\Delta \Sigma E^2$	$\Delta \Sigma E^3$	$\Delta \Sigma E^{1-8}$
							кДж/моль				
$H_2C=NMe$ (3.2)	ОС	1,268	1,915	-0,434	-0,114	-0,073	118,0	-51,7	3,8	1,8	-125,6
	ПС	1,240	1,818	-0,493	-0,037	-0,003					
$H_2C=NSH$ (5.1)	ОС	1,276	1,948	-0,565	-0,139	0,143	89,8	-111,8	-27,8	-0,3	-183,0
	ПС	1,257	1,829	-0,706	-0,103	0,358					

Різка зменшення бар'єра інверсії в іміні **5.1** порівняно з іміном **3.2** не може бути пов'язано з просторовим фактором, оскільки вільна конформаційна енергія групи SH (3,8 кДж/моль) значно менше, ніж метильної групи (7,1 кДж/моль). Для з'ясування причин зниження значення ΔE_i^{\neq} на основі розробленого нами методу проведений порівняльний аналіз енергій внутрішньомолекулярних взаємодій в імінах **3.2** і **5.1**. Встановлено, що основний вплив на зниження бар'єра інверсії в N-метиліміні мають взаємодії орбіталей зв'язку C=N з орбіталами зв'язків C–H метильної групи ($\Delta \Sigma E^1$, складає 41% від загальної енергії всіх ВВ, які впливають на процес інверсії атома Нітрогену ($\Delta \Sigma E^{1-8}$)), тоді як в N-сульфеніліміні – з ВПЕ атома Сульфуру ($\Delta \Sigma E^1$, перевищує в ~1,6 рази вплив взаємодій, що залишились).

Основний вплив на зниження бар'єрів інверсії іміна **5.1** порівняно з іміном **3.2** здійснюють не взаємодії ВПЕ атома Нітрогену з орбіталами Рідберга атомів Сульфуру ($nN \rightarrow RY^*_s$, $\Delta\Sigma E^2$) або взаємодії $nN \rightarrow \sigma^*_{C(S)-H}$, $nN \leftrightarrow \sigma_{C(S)-H}$ і $nN \leftrightarrow nS$ ($\Delta\Sigma E^3$), а взаємодії ВПЕ атома Сульфуру з орбіталами зв'язку C=N ($nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ і $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$). Співвідношення величин $\Delta\Sigma E^2$, $\Delta\Sigma E^3$ і $\Delta\Sigma E^1$ з величиною $\Delta\Sigma E^{1-8}$ становить $\sim 16\%$, $0,2\%$ і 61% . Взаємодії $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ відповідають за збільшення позитивного заряду на атомі Сульфуру порівняно з метиленою групою, негативних зарядів на атомах іміногрупи та довжини зв'язку C=N в іміні **5.1** відносно іміна **3.2**.

З метою підтвердження отриманих даних і подальшого дослідження впливу замісників біля імінного атома Карбону на бар'єри інверсії розраховані параметри ОС і ПС ізоелектронних N-етил- (**3.3**, **5.2–5.9**) і N-метилсульфенілімінів (**5.10–5.18**):

$R_2C=NEt$ де R=H (**3.3**), Me (**5.2**), NH_2 (**5.3**), OH (**5.4**), F (**5.5**), CO_2H (**5.6**), CF_3 (**5.7**),
CN (**5.8**), CHO (**5.9**);

$R_2C=NSMe$ де R=H (**5.10**), Me (**5.11**), NH_2 (**5.12**), OH (**5.13**), F (**5.14**), CO_2H (**5.15**),
 CF_3 (**5.16**), CN (**5.17**), CHO (**5.18**)

Встановлено, що введення атома Сульфуру замість метиленої групи приводить до залежностей, аналогічних тим, що спостерігались для імінів **5.1** і **3.2** – зростання в ОС (ПС) значень $l_{C=N}$ на $0,008–0,024$ ($0,013–0,030$) Å, N^{LP} на $0,018–0,033$ ($0,000–0,039$)e, негативних значень q^N на $0,131–0,219$ ($0,191–0,256$)e і q^C на $0,011–0,077$ ($0,018–0,106$)e, позитивних значень q^S на $0,217–0,415$ ($0,307–0,475$)e і зниження бар'єрів інверсії на $9,2–34,6$ кДж/моль (табл. 5). Як і раніше, кореляція величин ΔE_i^{\neq} з χ - і σ_i -константами спостерігається лише для імінів, які містять біля імінного атома Карбону Me-, H_2N -, HO- і F-замісники (іміни **5.2–5.5**, r $-0,95$ і $-0,92$; іміни **5.11–5.14**, r $-0,87$ і $-0,88$), а з σ_R -константами – лише π -електронодонорні замісники (r $-1,00$). Бар'єри інверсії N-метилсульфенілімінів порівняно з N-етилімінами менш чутливі до впливу замісників і корелюють між собою з утворенням двох незалежних рядів: ΔE_i^{\neq} (іміни **5.11–5.14**) = $f(\Delta E_i^{\neq}$ (іміни **5.2–5.5**)) (r $0,98$) і ΔE_i^{\neq} (іміни **5.11**, **5.15–18**) = $f(\Delta E_i^{\neq}$ (іміни **5.2**, **5.6–5.9**)) (r $0,95$), що свідчить про однаковий характер впливу замісників біля імінного атома Карбону на бар'єри інверсії в цих імінах.

Вплив внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії імінів **3.3**, **5.2–5.18** вивчався у відповідності з вищенаведеним методом. Встановлено, що бар'єри інверсії N-етил- і N-метилсульфенілімінів зростають із збільшенням значень $\Delta\Sigma E^{1-8}$ (табл. 5). Найбільший вплив на значення ΔE_i^{\neq} всіх імінів здійснюють взаємодії ВПЕ атома Нітрогену з орбіталами зв'язків C–R ($\Delta\Sigma E^1$), а також в N-етилімінах – взаємодії орбіталей зв'язку C=N з орбіталами зв'язків метиленої групи, тоді як в N-метилсульфенілімінах – з ВПЕ атома Сульфуру ($\Delta\Sigma E^2$). Про значний вплив взаємодій $nN \rightarrow \sigma^*_{C-R}$ на бар'єри інверсії атома Нітрогену було відомо і раніше. Виявлений нами суттєвий і, навіть, домінуючий внесок в зміну бар'єрів інверсії взаємодій $\sigma_{C-H(C)} \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ і $\sigma_{C-H(C)} \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$ в N-етилімінах та взаємодій $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ і $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$ в N-метилсульфенілімінах є неочікуваним. Графічний аналіз взаємозв'язку сум величин $\Delta\Sigma E^1$ і $\Delta\Sigma E^2$ із значеннями ΔE_i^{\neq} показує, що як для N-етилімінів **5.2–5.5** і **5.2**, **5.6**, **5.7**, **5.9** (рис. 15) так і для N-метилсульфенілімінів

5.11–5.14 і **5.11, 5.15–5.18** (рис. 16) спостерігаються по дві незалежні кореляції – для імінів, в яких біля імінного атома Карбону знаходяться елементи 2-го періоду в нижчому ступені окиснення або групи атома Карбону різного ступеня окиснення.

Таблиця 5

Геометричні (OC), електронні (OC) і енергетичні параметри імінів **3.3, 5.2–5.18**

Імін	3.3 (5.10)	5.2 (5.11)	5.3 (5.12)	5.4 (5.13)	5.5 (5.14)	5.6 (5.15)	5.7 (5.16)	5.8 (5.17)	5.9 (5.18)
ΔE_i^{\neq} , кДж/моль	115,5 (80,9)	105,0 (86,6)	93,5 (84,0)	86,4 (77,2)	58,0 (48,8)	92,7 (66,4)	75,4 (49,6)	96,0 (65,9)	99,3 (81,5)
$\Delta \Sigma E^{1-8}$, кДж/моль	-152,2 (-204,7)	-161,4 (-212,8)	-190,6 (-210,7)	-234,0 (-226,2)	-281,1 (-280,7)	-178,8 (-231,2)	-178,1 (-229,8)	-149,1 (-219,7)	-160,8 (-223,0)
$\Delta \Sigma E^1$, кДж/моль	-30,8 (-6,0)	-55,0 (-29,3)	-69,0 (-89,9)	-149,4 (-127,1)	-210,3 (-176,5)	-78,4 (-49,5)	-95,5 (-64,9)	-52,4 (-30,6)	-58,6 (-32,1)
$\Delta \Sigma E^2$, кДж/моль	-54,8 (-122,3)	-61,4 (-105,8)	-53,3 (-89,0)	-48,5 (-72,7)	-41,3 (-80,6)	-50,6 (-100,5)	-42,0 (-98,6)	-48,1 (-115,0)	-60,3 (-101,8)
$\Delta \Sigma E^3$, кДж/моль	-49,9 (-61,2)	-53,9 (-62,1)	-48,3 (-58,0)	-43,1 (-50,2)	-34,3 (-39,8)	-38,4 (-56,8)	-33,8 (-48,3)	-37,8 (-52,5)	-49,1 (-63,1)
$\Delta \Sigma E^4$, кДж/моль	5,0 (-28,1)	2,2 (-24,8)	3,7 (-18,0)	7,2 (-15,6)	7,9 (-12,3)	3,9 (-22,5)	3,6 (-20,3)	5,5 (-20,7)	4,4 (-29,1)

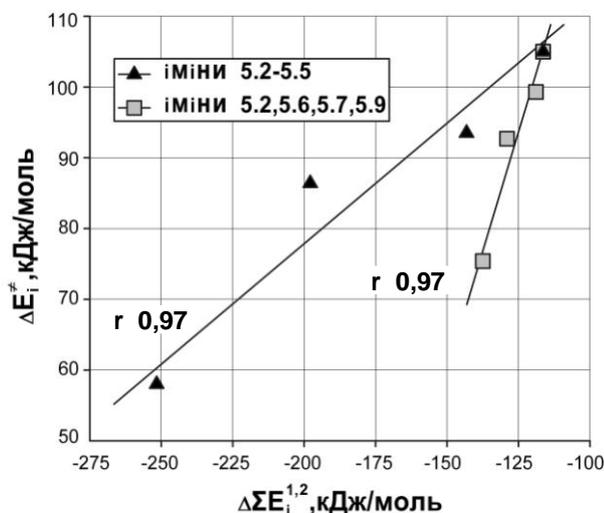


Рис. 15. Залежності бар'єрів інверсії N-етилімінів від сум енергій $\Delta \Sigma E^1$ і $\Delta \Sigma E^2$

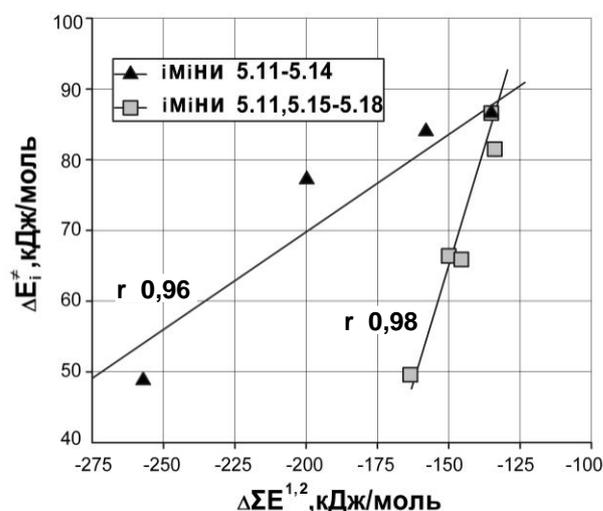


Рис. 16. Залежності бар'єрів інверсії N-метилсульфенімінів від сум енергій $\Delta \Sigma E^1$ і $\Delta \Sigma E^2$

Цікаво, що зміна ступеня окиснення одного елемента (атома Карбону) здійснює більший вплив на величину ΔE_i^{\neq} , ніж зміна електронегативності елементів одного періоду. Отримані кореляції вказують на домінуючий вплив на бар'єри інверсії саме цих взаємодій, що переконливо підтверджується спільними кореляціями сум величин $\Delta \Sigma E^1$ і $\Delta \Sigma E^2$ зі значеннями ΔE_i^{\neq} для імінів **5.2–5.5, 5.11–5.14** (рис. 17) або **5.2, 5.6, 5.7, 5.9, 5.11, 5.15–5.18** (рис. 18). Відповідно ізоелектронні замісники біля атома Нітрогену впливають лише на абсолютні значення ΔE_i^{\neq} і не впливають на характер залежності від замісників біля імінного атома Карбону.

Знайдені енергії основних ВВ, що впливають на зміну значень ΔE_i^{\neq} , дозволяють визначити їх відносний внесок в зниження бар'єрів інверсії N-метилсульфенімінів порівняно з N-етилімінами. Внески взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$, $nN \rightarrow RY_S^*$ і $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ в зниження значень ΔE_i^{\neq} складають, відповідно, 7,7–16,4%; 22,0–29,8%

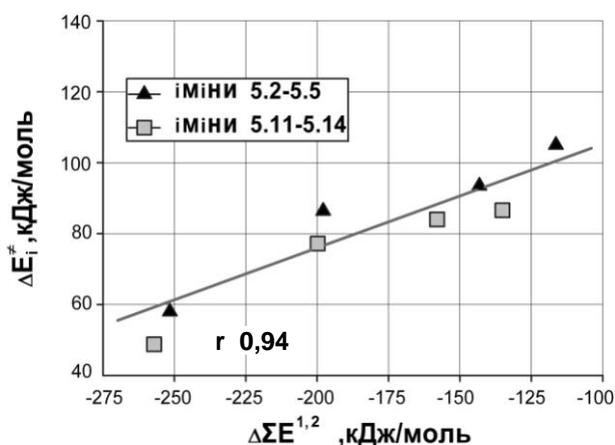


Рис. 17. Залежність бар'єрів інверсії імінів від сум енергій $\Delta\Sigma E^1$ і $\Delta\Sigma E^2$

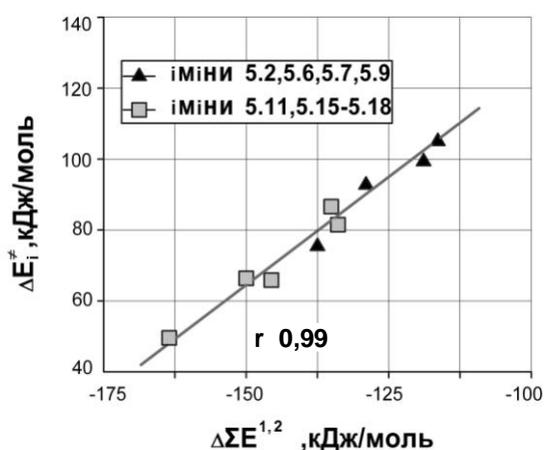


Рис. 18. Залежність бар'єрів інверсії імінів від сум енергій $\Delta\Sigma E^1$ і $\Delta\Sigma E^2$

і 57,8–68,2%,. З врахуванням же чотирьохелектронних ВВ, що є більш достовірним, внески взаємодій $nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$, $nN \leftrightarrow \sigma_{S-C}$ і $nN \leftrightarrow nS$ ($\Delta\Sigma E^3$), $nN \rightarrow RY_S^*$ ($\Delta\Sigma E^4$) та $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ і $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$ ($\Delta\Sigma E^2$) складають 25,7–39,9%, 5,4–24,2% та 45,6–67,0%, відповідно. Таким чином, незалежно від властивостей замісників біля імінного атома Карбону домінуючий внесок в зниження бар'єрів інверсії при переході від з N-етилімінів до відповідних N-метилсульфенілімінів мають взаємодії $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ і $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$, а не взаємодії $nN \rightarrow \sigma_{S-C}^*$, $nN \rightarrow RY_S^*$.

З метою встановлення причин, що приводять до зменшення бар'єрів інверсії зі зростанням ступеня окиснення атома Сульфуру розраховані параметри ОС і ПС N-сульфеніл- (5.1), N-сульфініл- (5.19) і N-сульфонілформальдімінів (5.20) (табл. 6).

Таблиця 6

Геометричні, електронні і енергетичні параметри імінів 5.1, 5.19 і 5.20

H ₂ C=NX			N ^{LP} , e	q ^N , e	q ^C , e	q ^S , e	%p	θ _{C=N-S} , °	ΔEnN	ΔE _i [≠]	ΔΣE ¹	ΔΣE ²	ΔΣE ³	ΔΣE ⁴	ΔΣE ¹⁻⁸
№	X	Стан													
5.1	SH	ОС	1,948	-0,565	-0,139	0,143	59,24	117,2	499,8	89,8	-1,8	-0,3	-27,8	-111,8	-183,0
		ПС	1,829	-0,706	-0,103	0,358	99,69	175,7							
5.19	S(O)H	ОС	1,932	-0,627	-0,107	1,154	56,28	114,3	548,3	102,4	-18,1	-31,8	-17,6	-31,5	-139,7
		ПС	1,796	-0,769	-0,025	1,263	99,80	179,9							
5.20	S(O) ₂ H	ОС	1,934	-0,659	-0,051	2,041	56,52	114,6	525,8	92,4	-10,7	-29,4	-25,7	0,0	-106,7
		ПС	1,815	-0,812	0,038	2,154	99,98	179,3							

Аналіз наведених даних виявляє, що зростання ступеня окиснення атома Сульфуру, тобто, збільшення електронегативності замісника біля атома Нітрогену (див. нижче), приводить до зменшення значень N^{LP}, негативних значень q^C, зростання позитивних значень q^S і негативних значень q^N. Збільшення значень q^N з ростом електронегативності замісника при атомі Нітрогену пояснюється перенесенням електронної густини від групи H₂C= до атома Нітрогену, про що свідчить зростання позитивного заряду останньої. Зростання електронегативності замісника біля атома Нітрогену приводить до зменшення в ОС значень %p і θ_{C=N-S}, що повинно сприяти підвищенню бар'єрів інверсії. При цьому різниця енергій ВПЕ атома Нітрогену між ПС і ОС (ΔEnN) змінюється симбатно значенням ΔE_i[≠]. Втім, максимальне значення ΔE_i[≠] спостерігається для N-сульфініліміна 5.19, а мінімальне

– для N-сульфеніліміна **5.1**, що не узгоджується з експериментальними даними для N-арилсульфеніл(сульфініл-, сульфоніл-)імінів *n,n'*-дитолілкетона і 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінона. Можливо, ці протиріччя викликані зміною енергій ВВ.

Оцінка впливу внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії імінів **5.1**, **5.19**, **5.20** здійснена за допомогою вищенаведеного методу. Аналіз даних таблиці 6 показує, що із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру негативні значення $\Delta\Sigma E^{1-8}$ зменшуються, що повинно приводити до відповідного зростання бар'єрів інверсії атома Нітрогену. При цьому негативні значення сум енергій взаємодій ВПЕ атома Нітрогену з орбіталями зв'язків C–H ($nN \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-H}$, $\Delta\Sigma E^1$) і з орбіталями зв'язків S–H(O) та ВПЕ атома Сульфуру ($nN \rightarrow \sigma_{S-H(O)}^*$, $nN \leftrightarrow \sigma_{S-H(O)}$, $nN \leftrightarrow nS$, $\Delta\Sigma E^2$) більші для імінів **5.19** і **5.20**, що повинно сприяти зменшенню, а не збільшенню їх бар'єрів порівняно з іміном **5.1**. Вплив взаємодії $nN \rightarrow RY_s^*$ ($\Delta\Sigma E^3$), хоча і сприяє збільшенню бар'єра інверсії в N-сульфініліміні **5.19** порівняно з імінами **5.1** і **5.20**, незначний і не може пояснити його різке зростання. Більш того, вплив ВВ $nN \rightarrow RY_s^*$ не узгоджується з припущенням, що із зростанням ступеня окиснення атома Сульфуру бар'єри інверсії зменшуються внаслідок збільшення енергій взаємодій $nN \rightarrow 3dS$. Домінуючий вплив на зміну значень ΔE_i^{\neq} здійснюють взаємодії ВПЕ атома Сульфуру з орбіталями зв'язку C=N ($\Delta\Sigma E^4$). Із зростанням ступеня окиснення атома Сульфуру енергії цих взаємодій, як чотирьохелектронних $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$, так і двохелектронних $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$, значно зменшуються в N-сульфініліміні і зникають в N-сульфоніліміні, що в свою чергу, викликає зменшення негативних значень $\Delta\Sigma E^{1-8}$ і припускає відповідне зростання бар'єрів інверсії в цьому ряду. Таким чином, аналіз ВВ може пояснити збільшення значень ΔE_i^{\neq} при переході від іміна **5.1** до іміна **5.19**, але не дозволяє пояснити їх зменшення при переході від іміна **5.19** до іміна **5.20** і, тим більше, відомі експериментальні дані.

Протиріччя між експериментальними і розрахунковими бар'єрами інверсії можуть бути обумовлені зростанням просторових взаємодій між замісниками при іміногрупі. Для перевірки цього припущення нами розраховані електронні і енергетичні параметри ОС і ПС інверсії N-сульфеніл- (**5.21**), N-сульфініл- (**5.22**) і N-сульфонілімінів (**5.23**) ацетону (табл. 7). Аналіз електронних параметрів імінів **5.21–5.23** підтверджує залежності, які спостерігались раніше для похідних формальдіміну **5.1**, **5.19**, **5.20** – із зростанням ступеня окиснення атома Сульфуру зменшуються значення N^{LP} і зростають негативні значення q^N і позитивні значення q^C і q^S . Збільшення електронегативності замісника біля атома Нітрогену приводить до зменшення значень ΔE_{iN} , які також змінюються симбатно значенням ΔE_i^{\neq} . Але у випадку похідних іміна ацетону, на відміну від похідних формальдегіду, збільшення ступеня окиснення атома Сульфуру приводить до зниження бар'єрів інверсії у відповідності з експериментальними даними для інших N-сульфурвмісних імінів.

Аналіз внутрішньомолекулярних взаємодій в імінах ацетону **5.21–5.23** підтверджує залежності, які спостерігались раніше для похідних формальдегіду **5.1**, **5.19**, **5.20**. У відповідності з негативними значеннями $\Delta\Sigma E^{1-8}$ мінімальні бар'єри інверсії повинні спостерігатися для N-сульфеніліміна **5.21**, а максимальні – для N-сульфініліміна **5.22**. Домінуючий вплив на зміну бар'єрів інверсії мають взаємодії

$nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$ і $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ ($\Delta\Sigma E^4$), підлеглий – взаємодії $nN \rightarrow RY^*_S$ ($\Delta\Sigma E^3$), $nN \rightarrow \sigma^*_{S-H(O)}$, $nN \leftrightarrow \sigma_{S-H(O)}$, $nN \leftrightarrow nS$, $\Delta\Sigma E^2$). При цьому сумарний внесок взаємодій $nN \rightarrow RY^*_S$ і $nN \rightarrow \sigma^*_{S-H}$ максимальний для N-сульфеніліміна **5.21**, дещо менше для N-сульфоніліміна **5.23** і мінімальний для N-сульфініліміна **5.22** (–74,6; –67,3 і –21,2 кДж/моль, відповідно). Зміна енергій цих взаємодій, як і енергій взаємодій $nN \rightarrow \sigma^*_{C-Me}$, що зменшуються в ряду імінів **5.21**, **5.22** і **5.23** (–91,2; –83,4 і –80,4, кДж/моль, відповідно) не може приводити до зниження бар'єрів інверсії зі збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру.

Таблиця 7

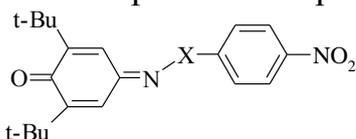
Геометричні, електронні і енергетичні параметри імінів **5.21–5.23**

Me ₂ C=NX			N ^{LP} , e	q ^N , e	q ^C , e	q ^S , e	%p	θ _{C=N-S} , °	ΔE _{nN}	ΔE _i [≠]	ΔΣE ¹	ΔΣE ²	ΔΣE ³	ΔΣE ⁴	ΔΣE ¹⁻⁸
№	X	Стан													
5.21	SH	OC	1,943	-0,591	0,257	0,114	59,73	117,7	492,0	94,5	-26,0	-16,4	-22,5	-94,9	-187,4
		ПС	1,829	-0,721	0,286	0,331	99,76	176,0							
5.22	S(O)H	OC	1,898	-0,683	0,311	1,162	62,70	125,8	461,3	82,5	-28,9	-36,5	-13,8	-28,1	-110,6
		ПС	1,794	-0,795	0,359	1,261	99,87	179,9							
5.23	S(O) ₂ H	OC	1,913	-0,726	0,367	2,056	61,56	120,2	457,3	81,8	-19,5	-54,1	-21,2	0,0	-124,8
		ПС	1,811	-0,844	0,415	2,164	99,93	179,8							

Таким чином, спільний аналіз впливу зміни електронегативності замісників біля атома Нітрогену і внутрішньомолекулярних взаємодій без врахування стеричних взаємодій між замісниками біля іміногрупи може привести лише до хибного висновку про підвищення бар'єрів інверсії в N-сульфурвмісних імінах із зростанням ступеня окиснення атома Сульфуру. Відповідно, основним фактором, який забезпечує зниження бар'єрів інверсії із зростанням ступеня окиснення атома Сульфуру, незважаючи на збільшення електронегативності замісника біля атома Нітрогену, є збільшення стеричних взаємодій між замісниками біля іміногрупи.

З метою перевірки даного висновку нами розраховані електронні та енергетичні параметри *n*-нітрофенілсульфеніл-(сульфініл-, сульфоніл-)імінів 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінону **5.24–5.26** (табл. 8), для яких є дані рентгеноструктурного аналізу, експериментальні і розрахункові значення бар'єрів інверсії. Порівняння експериментальних конформацій імінів **5.24–5.26** і одержаних в розрахунках виявляє практичний збіг даних. Аналіз зміни електронних параметрів в імінах **5.24–5.26** виявляє ті ж залежності, що і для імінів ацетону **5.21–5.23**. Розраховані і експериментально виміряні бар'єри інверсії для N-сульфеніліміна **5.24** практично однакові, близькі для N-сульфоніліміна **5.26** і відрізняються для N-сульфініліміна **5.25**. Розбіжність значень ΔE_i[≠] і ΔG₂₉₈[≠] в імінах **5.26** і **5.25** пояснюється тим, що в розрахунках використовуються основні стани з найменшою енергією, в яких стерична взаємодія між замісниками при іміногрупи мінімальна, тоді як при експериментальному визначенні бар'єрів інверсії ефективний об'єм замісника біля атома Нітрогену в ОС зростає внаслідок його вільного обертання навколо зв'язку N–S, що приводить до зниження значень ΔG₂₉₈[≠].

Аналіз впливу ВВ на бар'єри інверсії імінів **5.24–5.26** в цілому підтвердив залежності, які спостерігались для імінів ацетону **5.21–5.23**.

Геометричні, електронні і енергетичні параметри імінів **5.24–5.26**

№	X	Стан	N ^{LP}	q ^N	q ^C	q ^S	%ρ	θ _{C=N-S} , °	кДж/моль							
									ε							
5.24	S	ОС	1,93	-0,58	0,19	0,57	62,59	121,3	445,4	79,6	79,7 81,2	-19,0	-29,3	-22,5	-114,0	-221,8
		ПС	1,82	-0,69	0,20	0,74	99,95	178,6								
5.25	SO	ОС	1,90	-0,65	0,23	1,43	62,86	125,8	449,2	79,1	70,0 67,1	-18,6	-38,5	-14,0	-16,5	-96,9
		ПС	1,80	-0,75	0,27	1,52	98,92	160,8								
5.26	SO ₂	ОС	1,91	-0,68	0,27	2,27	60,78	120,7	459,0	78,3	72,2 74,9	-16,8	-53,2	-18,5	0,0	-126,3
		ПС	1,80	-0,79	0,31	2,37	99,99	178,5								

Враховуючи всі вищенаведені дані, ми дійшли до наступного:

Якби основний вплив на бар'єри інверсії мала електронегативність (σ-електроноакцепторність) замісника біля атома Нітрогену, то значення ΔE_i[≠] суперечили б експериментальним даним і зростали б із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру (σ* для груп MeS, MeS(O), MeS(O)₂, *n*-O₂NC₆H₄S, *n*-O₂NC₆H₄S(O) і *n*-O₂NC₆H₄S(O)₂ становлять 1,56, 2,88, 3,68, 2,33, 3,24 і 3,66, відповідно). Цьому відповідає різке підвищення значень ΔE_i[≠] в іміні **5.19** порівняно з іміном **5.1**, в яких мінімізовані стеричні взаємодії між замісниками при іміногрупі; більший *p*-характер ВПЕ атома Нітрогену і валентний кут біля нього в ОС іміна **5.1** порівняно з імінами **5.19** і **5.20**; зменшення *p*-характера і значень θ_{C=N-S} в ОС N-сульфонілімінів **5.23** і **5.26** порівняно з відповідними N-сульфінілпохідними **5.22** і **5.25**.

Якби бар'єри інверсії визначалась лише відносною ефективністю внутрішньо-молекулярних взаємодій, то максимальні значення ΔE_i[≠] спостерігались би для N-сульфінілімінів, а мінімальні – для N-сульфенілімінів, що не відповідає дійсності.

І, нарешті, якби на бар'єри інверсії в основному впливало лише стеричне відштовхування між замісниками біля зв'язку C=N, то вони б зменшувались з ростом об'єму замісника біля атома Нітрогену із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру (величини вільних конформаційних енергій груп PhS, PhS(O) і PhS(O)₂ становлять 3,4; 8,0 і 10,5 кДж/моль, відповідно). З цим висновком узгоджується зменшення значень ΔE_i[≠] в іміні **5.19** порівняно з іміном **5.20**; із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру в імінах **5.21–5.23** і **5.24–5.26**; із зростанням об'єму замісників біля імінного атома Карбону в імінах ацетону **5.22**, **5.23** порівняно з імінами формальдегіду **5.19**, **5.20** та атома Нітрогену при переході від імінів ацетону **5.21–5.23** до відповідних похідних бензохіноніміну **5.24–5.26**.

Таким чином, можна стверджувати, що основною причиною зниження експериментально виміряних бар'єрів інверсії атома Нітрогену із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру є зростання стеричного напруження.

ВИСНОВКИ

У результаті досліджень досягнута основна мета дисертаційної роботи – методами квантової хімії встановлений взаємозв'язок між структурою імінів, їх електронною будовою і бар'єрами інверсії атома Нітрогену; на основі розробленого методу оцінювання впливу внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії визначені основні фактори, що впливають на їх зміну в залежності від замісників біля імінного атома Карбону, з'ясовані причини зниження бар'єрів інверсії в N-алкілсульфенілімінах порівняно з ізоелектронними N-алкілімінами та із збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру в N-сульфурвмісних імінах.

1. Внутрішньомолекулярні взаємодії локалізованих молекулярних орбіталей безпосередньо впливають на зміну електронних параметрів і бар'єрів інверсії імінів.

2. Зростання бар'єрів інверсії при введенні до іміногрупи алкільних груп замість атомів Гідрогену обумовлено більшою електронегативністю атома Карбону порівняно з атомом Гідрогену і/або збільшенням ефективної електронегативності імінного атома Карбону; при цьому вплив внутрішньомолекулярних взаємодій має підлегле значення і повинен сприяти зниженню бар'єрів інверсії.

3. Бар'єри інверсії NH- і N-алкілімінів, які містять біля імінного атома Карбону групи EН_n (EMe_n), де E – елементи 2-го або 3-го періоду, n=3–0, зменшуються при переміщенні по періоду із зростанням електронегативності замісників, позитивних зарядів на імінних атомах Карбону і зменшенням заселеності вільної пари електронів атома Нітрогену. Основний вплив на зміну бар'єрів інверсії мають взаємодії вільної пари електронів атома Нітрогену з орбіталями зв'язку C–E ($nN \rightarrow \sigma^*_{C-E}$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-E}$).

4. Найбільший вплив на зниження бар'єрів інверсії при переході від N-алкіл- до ізоелектронних N-сульфенілімінів здійснюють взаємодії вільних пар електронів атома Сульфуру з орбіталями зв'язку C=N ($nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$ і $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$); взаємодії вільної пари електронів атома Нітрогену з 3d-орбітлями атома Сульфуру ($nN \rightarrow 3dS$) і розпушуючою орбіталлю зв'язку замісника при атомі Сульфуру ($nN \rightarrow \sigma^*_{S-H(C)}$) мають підлегле значення.

5. Зниження бар'єрів інверсії із зростанням ступеня окиснення атома Сульфуру в ряду N-сульфеніл-, N-сульфініл- і N-сульфонілімінів обумовлено домінантним впливом збільшення просторового напруження між замісниками біля зв'язку C=N; зростання в цьому ряду електронегативності атома Сульфуру та зменшення енергій взаємодій $nS \rightarrow \sigma^*(\pi^*)_{C=N}$, $nN \rightarrow 3dS$ і $nN \rightarrow \sigma^*_{S-H(C)}$ повинно сприяти зростанню бар'єрів інверсії.

6. Зменшення в імінах негативного заряду на атомі Нітрогену при введенні до нього алкільних груп замість атома Гідрогену обумовлено більшою електронегативністю атома Карбону в порівнянні з атомом Гідрогену; підвищення негативного заряду на атомі Нітрогену при збільшенні довжини та розгалуженості N-алкільних груп та ступеня метилування імінного атома Карбону обумовлено перенесенням електронної густини від зв'язків C–H метильних груп.

7. Топомеризація N-алкілімінів незалежно від замісників біля імінного атома Карбону відбувається за інверсійним механізмом.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У РОБОТАХ:

1. Просяник, А. В. N-Сульфенилимины тетраметилмочевины, ацетона и мезоксалевого эфира / А. В. Просяник, Н. Ю. Кольцов, А. Г. Юхно, **Н. В. Куцик** // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 6. – С. 30 – 37.

Особистий внесок автора: участь у обговоренні результатів і формулюванні висновків.

2. Просяник, А. В. Термическая Z,E-изомеризация иминов. VII. N-арилсульфенилимины ацетона, мезоксалевого эфира и тетраметилмочевины / А. В. Просяник, **Н. В. Куцик**, Н. Ю. Кольцов, А. Г. Юхно, С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 2. – С. 14 – 24.

Особистий внесок автора: збір та систематизація літературних даних, розрахунок параметрів кореляційних залежностей, проведення квантово-хімічних розрахунків, участь в обговоренні результатів і формулюванні висновків.

3. Просяник, А. В. Электронное строение и основность метиламинов / А. В. Просяник, О. С. Лебедь, **Н. В. Куцик**, Д. Ю. Афанасьев // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012 – № 4. – С. 16 – 23.

Особистий внесок автора: виконання квантово-хімічних розрахунків перехідних станів аміаку і метиламінів, аналіз розрахункових даних, формулювання висновків стосовно електронних та орбітальних ефектів, які впливають на бар'єри інверсії атома Нітрогену в молекулах аміаку і метиламінів.

4. Куцик-Савченко, Н. В. NH- и N-алкилформальдимины: электронное строение и барьеры инверсии атома азота / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Вопросы химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 15 – 23.

Особистий внесок автора: виконання квантово-хімічних розрахунків, аналіз розрахункових даних, розробка методів оцінювання впливу внутрішньомолекулярних взаємодій на розподіл електронної густини та бар'єри інверсії імінів, участь в обговоренні результатів та формулюванні теоретичних висновків.

5. Куцик-Савченко, Н. В. Влияние заместителей у иминного атома углерода на барьеры инверсии атома азота в NH-иминах / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 2. – С. 45 – 52.

Особистий внесок автора: виконання квантово-хімічних розрахунків, аналіз розрахункових даних, розрахунок параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів та формулюванні теоретичних висновків.

6. Куцик-Савченко, Н. В. NH- и N-метилимины формальдегида, ацетальдегида и ацетона: электронное строение и барьеры инверсии атома азота / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія. – 2015. – Т. 23, № 1. – С. 21 – 29.

Особистий внесок автора: виконання квантово-хімічних розрахунків, аналіз розрахункових даних, участь в обговоренні результатів та формулюванні теоретичних висновків.

7. Kutsik-Savchenko, N. V. The effect of C-substituents on the topomerization mechanism, inversion barriers and electronic character of C=N bond in N-alkylimines: A theoretical study / **N. V. Kutsik-Savchenko**, O. S. Lebed, A. V. Prosyaniк // Comput. Theor. Chem. – 2015. – Vol. 1072. – P. 15 – 20.

Особистий внесок автора: виконання квантово-хімічних розрахунків, аналіз розрахункових даних, розрахунок параметрів кореляційних залежностей, участь в обговоренні результатів та формулюванні теоретичних висновків.

8. Куцик, Н. В. Механизм топомеризации N-арилсульфенилиминов / **Н. В. Куцик**, А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, А. В. Просяник // IX Всеукраїнська

конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: тез. допов. Всеукр. конф. (Дніпропетровск, 30 травня - 2 червня 2011 р.). – Дніпропетровськ, 2011. – С. 35.

9. Куцик-Савченко, Н. В. Влияние структуры и электронных факторов на барьеры инверсии в N-алкил-формальдимидах / **Н. В. Куцик-Савченко**, А. В. Просяник, О. С. Лебедь // Хімія та сучасні технології: тези допов. VI Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та мол. вч. (Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. II – С. 24 – 25.

10. Куцик-Савченко, Н. В. Электронное строение N-алкил-формальдимидов / **Н. В. Куцик-Савченко**, А. В. Просяник, О. С. Лебедь // Хімія та сучасні технології: тези допов. VI Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та мол. вч. (Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. II – С. 60 – 61.

11. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии NH-имидов / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: тез. допов. Всеукр. конф. (Дніпропетровск, 19-21 травня 2014р.). – Дніпропетровск, 2014. – С. 83.

12. Куцик-Савченко, Н. В. Электронное строение и барьеры инверсии имидов формальдегида, ацетальдегида и ацетона / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Хімічні проблеми сьогодення: тези допов. Восьмої Всеукр. наук. конф. студ., аспір. і мол. вч. з міжнар. участю (Донецьк, 17-20 березня 2014 р.). – Донецьк, 2014. – С. 89.

13. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии N-алкилиминов / **Н.В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Научно-практические разработки молодых ученых на современном этапе развития химических технологий: тез. докл. Всеукр. науч.-практ. конф. мол. уч. и студентов-химиков (Херсон, 15 мая 2014 г.). – Херсон, 2014. – С. 39.

14. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии N-алкил- и N-сульфенилиминов / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Хімія та сучасні технології: тез. допов. VII Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та мол. вч. (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. IV. – С. 17 – 18.

15. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии C-замещенных N-алкил- и N-сульфенилиминов / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: тези допов. Всеукр. конф. (Дніпропетровск, 19-21 травня 2015 р.). – Дніпропетровск, 2015 – С. 146 – 148.

16. Куцик-Савченко, Н. В. Барьеры инверсии атома азота в N-сульфенил-(сульфинил-, сульфони́л-)формальдимидах / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Наукова Україна: тези допов. Всеукр. студ. наук. конф. з міжнар. участю (Дніпропетровск, 25 травня 2015 р.). – Дніпропетровск, 2015. – С. 778 – 781.

17. Куцик-Савченко, Н. В. Інверсія атома Нітрогену в сульфурвмісних імінах / **Н. В. Куцик-Савченко**, О. С. Лебедь, А. В. Просяник // Домбровські хімічні читання-2015: тези допов. VI Укр. конф. (Чернівці, 22-25 вересня 2015 р.). – Чернівці, 2015. – Д-27.

АНОТАЦІЯ

Куцик-Савченко Н.В. Електронна будова та бар'єри інверсії імінів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2016.

Дисертація присвячена дослідженню залежностей між структурою імінів, їх електронною будовою та бар'єрами інверсії атома Нітрогену методами квантової хімії. Показано, що топомеризація N-алкілімінів незалежно від електронних властивостей замісників біля імінного атома Карбону відбувається за механізмом інверсії атома Нітрогену. Встановлено, що бар'єри інверсії збільшуються при введенні до атома Нітрогену і/або до імінного атома Карбону алкільних груп замість атомів Гідрогену, внаслідок більшої електронегативності атома Карбону порівняно з атомом Гідрогену і/або збільшення ефективної електронегативності імінного атома Карбону; внутрішньомолекулярні взаємодії мають підлегле значення. Бар'єри інверсії атома Нітрогену в NH- і N-алкілімінах, в яких біля імінного атома Карбону знаходяться групи EH_n (EMe_n), де E – елементи другого чи третього періоду періодичної системи, $n=3-0$, зменшуються при переміщенні по періоду зі зростанням електронегативності замісників і позитивних зарядів на імінних атомах Карбону; на зміну бар'єрів інверсії в основному впливають взаємодії вільної пари електронів атома Нітрогену з орбіталями зв'язку C–E ($nN \rightarrow \sigma_{C-E}^*$ і $nN \leftrightarrow \sigma_{C-E}$). Зменшення бар'єрів інверсії при переході від N-алкіл- до ізоелектронних N-алкіл-сульфенілімінів, в основному, обумовлене взаємодіями вільних пар електронів атома Сульфуру з розпушуючими орбіталями зв'язку C=N ($nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ і $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$); взаємодії вільної пари електронів атома Нітрогену з 3d-орбітлями атома Сульфуру ($nN \rightarrow 3dS$) і розпушуючою орбітальною зв'язку замісника при атомі Сульфуру ($nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$) мають підлегле значення. Причиною зниження бар'єрів інверсії в ряду N-сульфеніл-, N-сульфініл- та N-сульфонілімінів є збільшення стеричних взаємодій між замісниками при зв'язку C=N; зі збільшенням ступеня окиснення атома Сульфуру бар'єри інверсії атома Нітрогену повинні зростати, внаслідок послаблення взаємодій $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$, $nN \rightarrow 3dS$ і $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$ і підвищення електронегативності атома Сульфуру. Негативний заряд на атомі Нітрогену зменшується при введенні N-алкільних груп в молекулу формальдіміну, що пов'язано з більшою електронегативністю атома Карбону в порівнянні з атомом Гідрогену та впливом двохелектронних взаємодій. Підвищення негативного заряду на атомі Нітрогену зі збільшенням довжини та розгалуженості N-алкільних груп і ступеня метилування імінного атома Карбону обумовлено збільшенням переносу електронної густини від зв'язків C–H метильних груп до атома Нітрогену за рахунок взаємодій $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{N-C}^*$ та $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$.

Ключові слова: іміни, квантово-хімічні розрахунки, електронна будова, бар'єри інверсії атома Нітрогену, внутрішньомолекулярні взаємодії.

АННОТАЦИЯ

Куцик-Савченко Н.В. Электронное строение и барьеры инверсии иминов.
– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2016.

Диссертация посвящена исследованию зависимостей между структурой иминов, их электронным строением и барьерами инверсии атома азота методами квантовой химии. Разработано метод оценки влияния двух- и четырехэлектронных внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота. Установлено, что внутримолекулярные взаимодействия локализованных молекулярных орбиталей непосредственно влияют на барьеры инверсии иминов.

Барьеры инверсии увеличиваются при введении к атому азота и/или к иминному атому углерода алкильных групп вместо атомов водовода, что обусловлено большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водовода и/или увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома углерода; двух- и четырехэлектронные внутримолекулярные взаимодействия имеют подчиненное значение, поскольку их влияние должно способствовать снижению барьеров инверсии.

Установлено, что барьеры инверсии атома азота в NH- и N-алкилиминах, в которых у иминного атома углерода находятся группы ЭН_n (ЭМе_n), где Э – элементы 2-го или 3-го периода периодической системы, n=3–0, снижаются при перемещении по периоду слева направо с увеличением электроотрицательности заместителей, положительных зарядов на иминных атомах углерода и уменьшением заселенности неподеленной электронной пары атома азота; на изменение барьеров инверсии, в основном, влияют взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с орбиталями связи С–Э ($nN \rightarrow \sigma_{C-E}^*$ и $nN \leftrightarrow \sigma_{C-E}$), взаимодействия между орбиталями заместителей при иминогруппе ($\sigma_{N-H(C)} \rightarrow \sigma_{C-E}^*$, $\sigma_{C-E} \rightarrow \sigma_{N-H(C)}^*$, $\sigma_{N-H(C)} \leftrightarrow \sigma_{C-E}$) имеют второстепенное значение.

Установлено, что уменьшение барьеров инверсии при переходе от N-алкил- к изоэлектронным N-алкилсульфенилиминам, в основном, обусловлено взаимодействиями неподеленных электронных пар атома серы с орбиталями связи С=N ($nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ и $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$); взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с 3d-орбиталями атома серы ($nN \rightarrow 3dS$) и разрыхляющей орбиталью связи заместителя при атоме серы ($nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$) имеют подчиненное значение. Обнаружено, что причиной понижения барьеров инверсии в ряду N-сульфенил-, N-сульфинил- и N-сульфонилиминов является увеличение стерических взаимодействий между заместителями у иминогруппы; с увеличением степени окисления атома серы барьеры инверсии атома азота должны повышаться, вследствие ослабления взаимодействий $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$, $nN \rightarrow 3dS$ и $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$ и увеличения электроотрицательности атома серы.

Показано, что топомеризация иминов независимо от электронных свойств заместителей у иминного атома углерода происходит по механизму инверсии атома азота.

Отрицательный заряд на атоме азота уменьшается при введении N-алкильных групп в молекулу формальдимида, что связано с большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с атомом водорода и влиянием двухэлектронных взаимодействий. Повышение отрицательного заряда на атоме азота с увеличением длины и разветвленности N-алкильных групп и степени метилирования иминного атома углерода обусловлено увеличением переноса электронной плотности от связей C–H метильных групп к атому азота за счет взаимодействий $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{N-C}^*$ и $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$.

Ключевые слова: имины, квантово-химические расчеты, электронное строение, барьеры инверсии атома азота, внутримолекулярные взаимодействия.

ABSTRACT

Kutsik-Savchenko N.V. Electronic structure and inversion barriers of imines. – Manuscript.

Thesis for a PhD degree in Chemistry on speciality 02.00.03 – organic chemistry. – Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, 2016.

The thesis is aimed at the investigation of the correlation between the imines chemical structure, their electronic structure and barriers of the nitrogen inversion by means of quantum-chemical methods. It was shown that the topomerization of N-alkylimines passes through the inversion of the nitrogen atom independently of electronic properties of substituents at the imino-carbon atom. It has been found that the replacement of the hydrogen atom at the nitrogen atom and/or at the imino-carbon atom by alkyl groups leads to the increase of inversion barriers because of the higher electronegativity of the carbon atom and/or the rise in the effective electronegativity of the imino-carbon atom. The intramolecular interactions have the subordinate importance. When NH- and N-alkylimines contain the substituents EH_n (EMe_n) at imino-carbon atom, where E is an element of the 2nd or 3rd period ($n = 3-0$), their inversion barriers decrease moving from left to right over the period (with increasing electronegativity of substituents and the positive charge on the imino-carbon atom). The interactions of the lone pair of the nitrogen atom with the orbitals of C–E bond ($nN \rightarrow \sigma_{C-E}^*$ and $nN \leftrightarrow \sigma_{C-E}$) have the main influence on the change of the inversion barrier.

The inversion barriers of N-alkylsulfenylimines are lower than the inversion barriers of isoelectronic N-alkylimines which is mainly caused by interactions of the lone pairs of the sulfur atom with orbitals of C=N bond ($nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ and $nS \leftrightarrow \sigma(\pi)_{C=N}$). The interactions of the lone pair of the nitrogen atom with 3d-orbitals of the sulfur atom ($nN \rightarrow 3dS$) and antibonding orbital of substituent bond at the sulfur atom ($nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$) have the subordinate importance. The decrease of the inversion barriers in the rank N-sulfenyl-, N-sulfinyl- and N-sulfonylimines is a result of the increase of the steric interactions between substituents at the C=N bond. The barriers of the nitrogen inversion must increase with the rise in oxidation state of the sulfur atom because of the interactions

weakening of $nS \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$, $nN \rightarrow 3dS$, $nN \rightarrow \sigma_{S-H(C)}^*$ and the increase of the sulfur atom electronegativity.

The negative charge on the nitrogen atom decreases when incorporating N-alkyl groups into the methanimine molecule as a result of the influence of the donor-acceptor interactions and higher electronegativity of the carbon atom comparing to the hydrogen atom. The rise in the negative charge on the nitrogen atom with the augmentation of the length and branching of N-alkyl groups and methylation degree of the imino-carbon atom is caused by the increase of the electron density transfer from C–H bonds of the methyl groups to the nitrogen atom at the expense of the $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma_{N-C}^*$ and $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma(\pi)_{C=N}^*$ interactions.

Key words: imines, quantum-chemical calculations, electronic structure, barriers of the nitrogen inversion, intramolecular interactions.