

## АНОТАЦІЯ

*Чертихіна Ю.А.* Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку та формальдіміну. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» (10 Природничі науки) – Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпро, 2020.

Дисертаційна робота спрямована на розвиток хімічної теорії, необхідної для більш глибокого розуміння взаємного впливу атомів в молекулах, перш за все, на конфігураційну стійкість органічних сполук нітрогену, а саме – встановлення взаємозв'язку між структурою амінів та імінів, їх електронною будовою, внутрішньомолекулярними взаємодіями та енергетичними параметрами інверсії атома нітрогену на основі методів квантової хімії. Об'єктами досліджень є ізоелектронні аміни та іміни загальних формул  $\text{NH}_2\text{XH}_n$  та  $\text{H}_2\text{C}=\text{NXH}_n$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$ ), в котрих мінімізовано стеричне напруження, що дозволяє цілеспрямовано визначити вплив електронних ефектів і внутрішньомолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії. Незважаючи на велику кількість літературних даних щодо досліджень інверсії атома нітрогену, взаємозв'язок між будовою нітрогенвмісних сполук, експериментальними даними і теоретичним обґрунтуванням остаточно не встановлений. Практично не вивченим є вплив донорно-акцепторних та, особливо, відштовхувальних внутрішньомолекулярних взаємодій на енергетичні параметри інверсії. Таким чином, систематичне дослідження на основі аналізу даних квантово-хімічних розрахунків взаємозв'язків між структурними, електронними та енергетичними параметрами інверсії є актуальним, оскільки лише шляхом розгляду споріднених сполук, що мають відповідні замісники біля атомів нітрогену, можливо забезпечити достовірний аналіз чинників, які впливають

на бар'єри інверсії, визначити шляхи отримання і використання нітрогенвмісних сполук з певною конфігураційною стійкістю.

Квантово-хімічні розрахунки проведені в рамках теорії функціонала густини (DFT) з використанням функціоналів PBE96 і B3LYP і базисних наборів атомних функцій def2-tzvp і 6-311+G(d, p) за допомогою програмного комплексу Firefly 8.2.0. Для візуалізації просторової будови і конструювання молекул амінів та імінів використовувалася програма Chemcraft 1.7.

Введення в молекулу амоніаку чи формальдіміну до атома нітрогену будь-якого замісника призводить до істотної перебудови структурних, електронних та енергетичних параметрів молекул – змінюються не лише бар'єри інверсії атома нітрогену, а й геометрія молекул, розподіл зарядів на атомах та групах, гібридизація атомів нітрогену, внески s-орбіталей в вільні електронні пари (ВЕР), їх заселеності електронами, енергії ВЕР, зв'язуючих і розпушуючих орбіталей, донорно-акцепторних і відштовхувальних електронних взаємодій та інше. До теперішнього часу взаємний вплив перерахованих вище та інших параметрів практично не досліджувався.

На основі отриманих даних вперше встановлена неможливість наскрізного аналізу бар'єрів інверсії похідних амоніаку та формальдіміну, що містять біля атома нітрогену елементи різних періодів та груп, ґрунтуючись лише на значеннях  $\chi$ - або  $\sigma_1$ -констант замісників. Взаємозв'язок бар'єрів інверсії атома нітрогену з  $\chi$ -константами і його практична відсутність – з  $\sigma_1$ -константами замісників дозволяє припустити, що саме  $\chi$ -константи краще відображають сумарний вплив замісників на досліджуваний параметр.

В цілому, теоретичне дослідження пірамідальної і планарної інверсії вперше дозволило достовірно встановити залежності між бар'єрами інверсії і електронегативністю та конформаційними енергіями замісників біля атома нітрогену. Вперше показано, що зменшення суми валентних кутів біля атома нітрогену, негативного заряду на ньому, енергії ВЕР атома нітрогену та зростання s-характеру, заселеності і різниці енергій ВЕР основних (ОС) і

перехідних станів (ПС) приводить до зростання бар'єрів інверсії. Основними параметрами, що дозволяють прогнозувати бар'єри інверсії атома нітрогену є електронегативність замісника, s-характер та різниця енергій ВЕП атома нітрогену; у всіх інших випадках кореляції можливі лише якщо  $\alpha$ -атоми замісників біля атома нітрогену є елементами одного періоду.

В результаті дисертаційної роботи вперше встановлено:

1. Неможливість наскрізного аналізу залежностей бар'єрів інверсії атомів нітрогену в N-похідних амоніаку та формальдіміну від структурних, електронних і енергетичних параметрів та внутрішньомолекулярних взаємодій, що містять біля атома нітрогену елементи різних періодів; аналіз можливий лише у випадках, коли атоми X є елементами одного періоду внаслідок різної чутливості атомів X окремих періодів до зміни зазначених параметрів.

2. Електронегативність замісників  $XH_n$  є домінуючим фактором, від якого залежать всі структурні, електронні та енергетичні параметри похідних амоніаку і формальдімінів, котрі корелюють з нею і між собою та здійснюють допоміжний вплив на зміну всіх характеристик досліджених сполук.

3. Збільшення електронегативності атомів X в межах періоду приводить до відносної стабілізації основних і перехідних станів молекул; при цьому, зростання бар'єрів інверсії обумовлено відносною стабілізацією основних станів, а не дестабілізацією перехідних станів інверсії.

4. Суми валентних кутів (кута) між зв'язками атомів нітрогену зменшуються зі збільшенням електронегативності замісників  $XH_n$ , s-характерів та електронних заселеностей ВЕП атомів нітрогену, внеску енергій відштовхувальних взаємодій, зменшенням енергій ВЕП і негативних зарядів атомів нітрогену та позитивних зарядів замісників.

5. Внутрішньомолекулярні взаємодії в похідних амоніаку і формальдіміну мають підлегле значення і, за винятком N-метил- і N-хлорпохідних, сприяють зниженню бар'єрів інверсії атомів нітрогену зі

збільшенням електронегативності замісників  $XH_n$  (атомів  $X$  в межах періоду). Негативний вплив сум внутрішньомолекулярних взаємодій, як правило, зменшується зі збільшенням електронегативності елементів другого періоду, що сприяє підвищенню бар'єрів інверсії, тоді як у випадку елементів третього періоду – їх зниженню. Основний внесок у зменшення бар'єрів вносять донорно-акцепторні взаємодії ВЕП атома нітрогену з розпушуючими орбіталями зв'язків  $N-H$  і  $X-H$  (у випадку амінів) та  $C=N$  (у випадку імінів).

6. Взаємодії ВЕП атома нітрогену з орбіталями зв'язків при імінному атомі карбону сприяють зменшенню бар'єрів інверсії і практично незалежать від атомів  $X$ , тоді як взаємодії з орбіталями зв'язків  $X-H$  і ВЕП атомів  $X$ , навпаки, істотно залежать від них і зі збільшенням їх електронегативності сприяють підвищенню бар'єрів інверсії внаслідок відносної стабілізації основних і дестабілізації перехідних станів інверсії.

7. Внесок взаємодій ВЕП атома нітрогену з орбіталями Рідберга атомів  $X$  в зменшення бар'єрів інверсії при переході від елементів другого періоду до елементів третього періоду відносно невеликий, що спростовує припущення стосовно значного внеску  $nN \rightarrow 3dX$ -спряження, в тому числі, взаємодій  $nN \rightarrow 3dS$  в зниження останніх.

8. Заряди на імінних атомах карбону зростають пропорційно енергіям донорно-акцепторних внутрішньомолекулярних взаємодій  $\sigma$ -зв'язків  $C-H$ ,  $Si-H$  і ВЕП гетероатомів з розпушуючими орбіталями групи  $C=N$ ; при цьому електронодонорна здатність замісників  $XH_n$  зростає в рядах  $C < F < O < N$  і  $Si < P < Cl < S$ . Домінуючий вплив на зміну зарядів атомів карбону для елементів  $X$  замісників  $XH_n$  другого періоду має електронегативність замісників, тоді як для елементів третього періоду – енергія внутрішньомолекулярних взаємодій.

9. Бар'єри інверсії  $N$ -метил- і  $N$ -хлорпохідних амоніаку і формальдіміну є аномально високими і обумовлені дестабілізацією ПС інверсії. Остання реалізується внаслідок відсутності впливу взаємодії  $nX \rightarrow \sigma_{N-H}^*$  для метиламіну і збільшення енергій взаємодій  $nN \leftrightarrow nCl$  в разі хлорпохідних,

відсутності або зниження енергій взаємодій ВЕП гетероатомів Х з розпушуючими орбіталями зв'язків С=N в N-метил- і N-хлорформальдімінах.

Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 11 наукових публікаціях, у тому числі в 5 статтях у журналах, що входять до переліку фахових видань України за спеціальністю дисертації або у періодичних виданнях іноземних держав (5 – в журналах, що індексуються науково-метричною базою Scopus; 1 стаття – у періодичному виданні країни-члену Європейського Союзу) та в 6 тезах доповідей.

**Ключові слова:** похідні амоніаку і формальдіміну, інверсія атома нітрогену, квантово-хімічні розрахунки, внутрішньомолекулярні взаємодії, взаємозв'язок між структурними, електронними та енергетичними параметрами.

## ABSTRACT

*Chertykhina Yu.A.* Inversion of the nitrogen atom in ammonia and formalimine derivatives. – Qualifying scientific work, the manuscript.

Thesis for a PhD degree in specialty 102 Chemistry (10 Natural sciences).  
– State Higher Education Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2020.

The dissertation is aimed at progress the chemical theory necessary for a deeper understanding of the mutual influence of atoms in molecules, first of all, on the configurational stability of organic compounds of the nitrogen atom, namely - establishing the relationship between the structure of amines and imines, of their electronic structure, of intramolecular interactions and energy parameters of nitrogen atom inversion based on methods of quantum chemistry. The objects of research are isoelectronic amines and imines of general formulas  $\text{NH}_2\text{XH}_n$  та  $\text{H}_2\text{C}=\text{NXH}_n$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$ ), in which the steric voltage is minimized, which allows to purposefully determine the influence of electronic effects and intramolecular interactions on barriers of inversion. Despite the large amount of literature data on studies of the inversion of the nitrogen atom, the relationship between the structure of nitrogen-containing compounds, experimental data and theoretical justification has not been definitively established. The influence of donor-acceptor and, especially, repulsive intramolecular interactions on the energy parameters of inversion is practically not studied. Thus, a systematic study based on the analysis of quantum chemical calculations of the relationships between structural, electronic and energy parameters of inversion is relevant, because only by considering related compounds that have appropriate substituents near nitrogen atoms, it is possible to provide a reliable analysis of influencing factors on inversion barriers, identify ways to obtain and use nitrogen-containing compounds with a certain configurational stability.

Quantum chemical calculations were performed within the framework of density functional theory (DFT) using PBE96 and B3LYP functionals and basic sets of atomic functions def2-tzvpp and 6-311+G(d, p) using the Firefly 8.2.0 software package. Chemcraft 1.7 was used to visualize the spatial structure and construct molecules of amines and imines.

The introduction of any substituent to the nitrogen atom into the molecule of ammonia or formalimine leads to a significant rearrangement of the structural, electronic and energy parameters of the molecules. At the same time, not only the barriers of inversion of the nitrogen atom change, but also the geometry of molecules, charges distribution of atoms and groups, hybridization of nitrogen atoms, contributions of s-orbitals to free electron pairs (FEP), energies of FEP and orbitals of the bonding and antibonding, donor-acceptor and repulsive electronic interactions, etc. To date, the interaction of the above and other parameters has not been studied.

For the first time, the impossibility of end-to-end analysis barriers of inversion of ammonia and formalimine derivatives containing elements of different periods and groups near the nitrogen atom was established, based only on the values of  $\chi$ - or  $\sigma_i$ -constants of substituents. The relationship barriers of inversion atom of the nitrogen with  $\chi$ -constants and its practical absence - with  $\sigma_i$ -constants of substituents suggests that it is  $\chi$ -constants better reflect the total effect of substituents on the studied parameter.

In general, the theoretical study of pyramidal and planar inversion for the first time allowed to reliably establish the relationship between the inversion barriers and the electronegativity and conformational energies of the substituents near the nitrogen atom.

For the first time, it has been shown that barriers of inversion increase with decreasing sum of valence angles near the nitrogen atom, negative charge on it, energy FEP of the nitrogen atom and increase of s-character, population and difference of FEP ground (OS) and transition states (TS). The main parameters that allow to predict the barriers of inversion of the nitrogen atom are the

electronegativity of the substituent, the s-character and the energy difference of the FEP of the nitrogen atom; in all other cases, correlations are possible only if the  $\alpha$ -atoms of the substituents near the nitrogen atom are elements of the same period.

As a result of the dissertation work for the first time it is established:

1. Impossibility of end-to-end analysis of dependences of barriers of inversion of nitrogen atoms in N-derivatives of ammonia and formaldimine on structural, electronic and energy parameters and intramolecular interactions containing elements of different periods near the nitrogen atom; the analysis is possible only in cases when X atoms are elements of one period due to different sensitivity of X atoms of separate periods to change of the specified parameters.

2. Electronegativity of  $XH_n$  substituents is the dominant factor on which all structural, electronic and energy parameters of ammonia and formaldimine derivatives depend, which correlate with it and with each other and have an auxiliary effect on changing all characteristics of the studied compounds.

3. The increase in the electronegativity of X atoms within the period leads to the relative stabilization of the ground and transition states of molecules; in this case, the growth of inversion barriers is due to greater stabilization of the ground state, rather than destabilization of the transient state of inversion.

4. The sums of the valence angles (bonds) between the bonds of nitrogen atoms decrease with increasing electronegativity of substituents  $XH_n$ , s-characters and electronic populations of FEP nitrogen atoms, the contribution of repulsive interactions, and with decreasing energies of FEP and negative charges of the atoms of nitrogen.

5. Intramolecular interactions in derivatives of ammonia and formaldimine are of secondary importance and, with the exception of N-methyl- and N-chloroderivatives, decrease the barriers of inversion nitrogen atoms with increasing electronegativity of substituents  $XH_n$  (X atoms within the period). The negative effect of intramolecular interactions, as a rule, decreases with increasing electronegativity the elements of the second period, which increases the barriers of inversion, while in the case of elements of the third period – decreases them. The



main contribution to the reduction of barriers is made by the donor-acceptor interactions of the nitrogen of the nitrogen atom with the antibonding orbitals of the N-H and X-H bonds (in the case of amines) and C=N (in the case of imines).

6. The interactions of the FEP of the nitrogen atom with the orbitals of bonds of the carbon atom of imines reduce the barriers of inversion and are practically independent of the X atoms, while the interactions with the bond orbitals of the XH and FEP of the X atoms, on the contrary, significantly depend on them – with increasing electronegativity contribute to the increase barriers of inversion due to the relative stabilization of the ground states and destabilization of the transient states of inversion.

7. The contribution of the interactions of the FEP of the nitrogen atom with the Rydberg orbitals of the X atoms in the reduction of the inversion barriers during the transition from the elements of the second period to the elements of the third period is relatively small. This fact refutes the assumption of lowering barriers due to the significant contribution of  $nN \rightarrow 3dX$ -conjugation (including  $nN \rightarrow 3dS$  interactions).

8. The charges on the carbon atoms of imines increase in proportion to the energies of the donor-acceptor intramolecular interactions of the  $\sigma$ -bonds of the C-H, Si-H, and FEP heteroatoms with the antibonding orbitals of the C=N group; while the electron-donor ability of the substituents  $XH_n$  increases in the series  $C < F < O < N$  and  $Si < P < Cl < S$ . The electronegativity of the substituents has a dominant effect on the change in the charges of carbon atoms for the elements X of the substituents  $XH_n$  of the second period, while for the elements of the third period – the energy of intramolecular interactions.

9. Barriers of inversion of N-methyl- and N-chloro derivatives of ammonia and formaldimine are abnormally high and are caused by destabilization of TS inversion. The latter is realized due to the absence of the effect of the interaction  $nX \rightarrow \sigma^*_{N-H}$  for methylamine and increase in the interaction energies of  $nN \leftrightarrow nCl$  in the case of chlorine derivatives, the absence or decrease of the interaction energies

of FEP of heteroatoms X with antibonding orbitals of C=N bonds of N-methyl- and N-chlorformaldimines.

The main scientific results of the dissertation were published in 11 scientific papers, including 5 articles in journals included in the list of specialized publications of Ukraine on the topic of thesis or periodicals of foreign countries (5 papers – in Scopus indexed journals; 1 paper – in the periodical of member country of the European Union), 6 abstracts.

**Key words:** ammonia and formaldimine derivatives, nitrogen atom inversion, quantum chemical calculations, relationship between structural, electronic and energy parameters.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Чертихина Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Просьяник А. В. N-Производные формальдиминов: влияние электротрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии атома азота. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2017. № 4. С. 37-45.

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

2. Чертихина Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Цыганков А. В., Просьяник А. В. N-Производные формальдиминов: взаимосвязь между донорно-акцепторными внутримолекулярными взаимодействиями и электронными параметрами атомов. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2018. № 1. С. 57-66.

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

3. Чертихина Ю. А. и др. Влияние электроотрицательности заместителей и внутримолекулярных взаимодействий на барьеры инверсии производных аммиака. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2018. № 2. С. 51-59.

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

4. Чертихина Ю. А. и др. Взаимосвязь между электронными параметрами атома азота и внутримолекулярными взаимодействиями в производных аммиака. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2019. № 2. С. 55-63.  
<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-123-2-55-63>

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

5. Chertykhina Y. A. et al. N-Derivatives of formaldimines: The reason for the high nitrogen inversion barriers in N-methyl- and N-chloroimines. *Eur. Chem. Bull.* 2020. Vol. 9., № 3. P. 107–113. <http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2020.9.107-113>

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

6. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Залежність бар'єрів інверсії атома Нітрогену в N-похідних формальдімінів від констант замісників. *XV Всеукр. конф. молод. вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: тези допов. всеукр. конф. (Дніпро, 22–25 травня 2017 р.).* Дніпро, 2017. С. 30.

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

7. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Вплив електронегативності і внутрішньо-молекулярних взаємодій на бар'єри інверсії формальдімінів. *Проблеми та досягнення сучасної хімії: тези допов. XIX наук. молодіж. конф. (Одеса, 26–28 квітня 2017 р.).* Одеса, 2017. С. 60.

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

8. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Бар'єри інверсії атома Нітрогену в похідних формальдімінів: квантово-хімічні дослідження. *Львівські хімічні читання-2017: тези допов. XVI наук. конф.* (Львів, 28–31 травня 2017 р.). Львів, 2017. С. У53.

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

9. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Просяник О. В. N-похідні формальдімінів: взаємозв'язок електронних та геометричних параметрів з енергіями внутрішньомолекулярних взаємодій. *Наукові розробки, передові технології, інновації: тези допов. IV Міжнародна наук.-практ. конф.* (Прага-Брно-Київ, 06–08 травня 2017 р.). Прага-Брно-Київ, 2017. С. 514-517.

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

10. Чертихіна, Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Бар'єри інверсії атома N в N-заміщених формальдімінах: взаємозв'язок з геометричними та зарядовими параметрами. *Хімічні проблеми сьогодення: тези допов. X Українська наук. конф. студ., асп. і молод. вчених* (Вінниця, 27–29 березня 2017 р.). Вінниця, 2017. С. 62.

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

11. Чертихіна, Ю. А., Лебідь О. С., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В. Інверсія атома нітрогену в похідних амоніаку. *XXV Укр. конф. з органічної та біоорганічної хімії: тез. доп. XXV Укр. конф.* (Луцьк, 16–20 вересня 2019 р.). Луцьк, 2019. С. 206.

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