

# **БАР'ЄРИ ІНВЕРСІЇ АТОМА N В N-ЗАМІЩЕНИХ ФОРМАЛЬДІМІНАХ: ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК З ГЕОМЕТРИЧНИМИ ТА ЗАРЯДОВИМИ ПАРАМЕТРАМИ**

Чертихіна Ю. А., Куцик-Савченко Н. В., Ліб О. С., Просяник О. В.

Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро  
sulfamid25@yandex.ua

Методом DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) в рамках NBO розраховані геометричні, електронні та енергетичні параметри основних (ОС) і перехідних (ПС) станів інверсії атома Нітрогену в ізоелектронних формальдімінах  $\text{CH}_2=\text{NX}$ , де  $\text{X} = \text{EH}_i$ :

| X (№)                 |    | $\text{N}^{\text{LP}},$<br>e | $q^{\text{N}},$<br>e | $q^{\text{C}},$<br>e | $q^{\text{E}},$<br>e | $l_{\text{C}=\text{N}},$<br>Å | $\theta_{\text{C}=\text{N}-\text{X}},$<br>° | $\Delta E_i^\ddagger,$<br>кДж/моль |
|-----------------------|----|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|
| Me<br>(1)             | ОС | 1,91                         | -0,426               | -0,044               | -0,394               | 1,262                         | 118,1                                       | 117,9                              |
|                       | ПС | 1,81                         | -0,471               | 0,034                | -0,361               | 1,236                         | 179,3                                       |                                    |
| $\text{NH}_2$<br>(2)  | ОС | 1,92                         | -0,248               | -0,157               | -0,619               | 1,273                         | 118,5                                       | 141,8                              |
|                       | ПС | 1,81                         | -0,271               | -0,139               | -0,539               | 1,252                         | 178,5                                       |                                    |
| ОН<br>(3)             | ОС | 1,96                         | -0,142               | -0,125               | -0,569               | 1,268                         | 111,5                                       | 237,6                              |
|                       | ПС | 1,85                         | -0,172               | -0,081               | -0,443               | 1,243                         | 179,1                                       |                                    |
| F<br>(4)              | ОС | 1,97                         | -0,005               | -0,109               | -0,284               | 1,263                         | 109,1                                       | 311,7                              |
|                       | ПС | 1,86                         | -0,083               | -0,043               | -0,123               | 1,240                         | 180,0                                       |                                    |
| $\text{SiH}_3$<br>(5) | ОС | 1,89                         | -0,802               | 0,022                | 1,018                | 1,262                         | 124,5                                       | 30,9                               |
|                       | ПС | 1,81                         | -0,875               | 0,092                | 1,057                | 1,246                         | 179,5                                       |                                    |
| $\text{PH}_2$<br>(6)  | ОС | 1,90                         | -0,685               | -0,021               | 0,491                | 1,265                         | 123,5                                       | 47,3                               |
|                       | ПС | 1,80                         | -0,789               | 0,031                | 0,590                | 1,251                         | 172,6                                       |                                    |
| SH<br>(7)             | ОС | 1,94                         | -0,543               | -0,070               | 0,156                | 1,270                         | 117,4                                       | 89,6                               |
|                       | ПС | 1,82                         | -0,673               | -0,033               | 0,368                | 1,253                         | 175,8                                       |                                    |
| Cl<br>(8)             | ОС | 1,96                         | -0,374               | -0,055               | 0,054                | 1,265                         | 113,4                                       | 194,4                              |
|                       | ПС | 1,87                         | -0,567               | 0,025                | 0,288                | 1,243                         | 180,0                                       |                                    |

Встановлено, що величини бар'єрів інверсії ( $\Delta E_i^\ddagger$ ) імінів 1–8 задовільно корелюють лише із значеннями заряду на атомі N ( $q^{\text{N}}$ ) в ОС, змінюються симбатно величинам  $q^{\text{N}}$  в ПС, значенням заселеності неподіленої електронної пари атома N ( $\text{N}^{\text{LP}}$ ) в ОС і ПС та валентного кута при атомі N ( $\theta_{\text{C}=\text{N}-\text{X}}$ ) в ОС; не виявляють залежностей від зарядів на імінному атомі C ( $q^{\text{C}}$ ) або на  $\alpha$ -атомі замісника при атомі N (E,  $q^{\text{E}}$ ) і довжин зв'язків  $\text{C}=\text{N}$  ( $l_{\text{C}=\text{N}}$ ). При окремому розгляді імінів 1–4 та 5–8 кореляції значень  $\Delta E_i^\ddagger$  з величинами  $\text{N}^{\text{LP}}$ ,  $q^{\text{N}}$  в ОС та ПС і  $\theta_{\text{C}=\text{N}-\text{X}}$ ,  $q^{\text{C}}$  в ОС значно поліпшуються, що свідчить про необхідність розгляду цих залежностей лише при наявності біля атома N елементів (E) одного періоду. При цьому, бар'єри інверсії зростають зі збільшенням значень  $\text{N}^{\text{LP}}$ , зменшенні негативних зарядів на атомі N та валентного кута при ньому, тобто, зі зростанням електронегативності замісника X. Значення  $\Delta E_i^\ddagger$ , в цілому, для елементів другого періоду зростають із зменшенням довжини зв'язку  $\text{C}=\text{N}$  та негативних зарядів  $q^{\text{C}}$  та  $q^{\text{E}}$ , тоді як для елементів третього періоду – навпаки, з їх зростанням. Але відмінна кореляція спостерігається лише для імінів 2–4 та 5–7. Це явище для імінів 2–4 пояснюється зменшенням  $\pi$ -донорної здатності елементів при переміщенні по періоду зліва направо внаслідок зростання їх електронегативності; імін 1 погіршує цю залежність, так як метильна група не є  $\pi$ -донором. У випадку імінів 5–7, навпроти, при цьому  $\pi$ -донорна активність елементів зростає, що приводить до подовження зв'язку  $\text{C}=\text{N}$ , зростання негативного заряду на імінному атомі Карбону та зменшення позитивного заряду на  $\alpha$ -атомі замісника біля атома Нітрогену; виключення становить атом Хлору, як найбільш електронегативний елемент третього періоду.