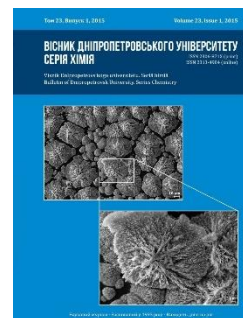




Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

*p*-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984  
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547-304.2+544.122.2+544.169

## THE HN- AND N-METHYLIMINES OF FORMALDEHYDE, ACETALDEHYDE AND ACETONE: ELECTRONIC STRUCTURE AND INVERSION BARRIERS OF NITROGEN ATOM

Natalia V. Kutsik-Savchenko\*, Oleg S. Lebed, Alexander V. Prosyaniuk

*Ukrainian State Chemical Technology University, Gagarin Ave., 8, Dnepropetrovsk, 49000, Ukraine*

*Received 16 June 2014; revised 11 May 2015; accepted 11 May 2015; available online 07 October 2015*

### Abstract

The transmission of electronic effects and factors which affect the inversion barriers of atom N ( $\Delta E_{i\neq}$ ) in unsubstituted (I) and N-methyl derivatives (II) of formaldehyde (a), acetaldehyde (b), and acetone (c) have been investigated using the DFT method within the NBO. It was defined that the negative charge on the N atom ( $q_N$ ) decreases with N-methylation. The energy of lone pair,  $q_N$  and  $\Delta E_{i\neq}$  values (imines Ia, E-Ib; Z-Ib, Ic; IIa E-IIb; Z-IIb, IIc) increases and the negative charge on C= atom decreases with C-methylation. The reduction of  $q_N$  values in N-methylimines is caused by the major influence of more electronegativity of C atom and minor influence of two-electronic interactions. The relative increase of  $q_N$  values with increase of degree of C-methylation is caused by hyperconjugation of the methyl groups with the antibonding orbitals of C=N bond but not +I-effects of C-substituents. C-methylation increases the inversion barriers owing to the interactions of the orbitals of iminyl atom C and does not affect their changes due to the interactions involving orbitals of =C-R2 bonds. It denies the supposed dominant influence of  $nN \rightarrow \sigma^*C-R$  interactions on  $\Delta E_{i\neq}$  values. In general, electronegativity of N-substituents and steric strain has the dominant influence on the inversion barriers but not the intramolecular interactions.

*Key words:* imines; inversion; electron density; intramolecular interactions.

## HN- ТА N-МЕТИЛІМІНИ ФОРМАЛЬДЕГІДУ, АЦЕТАЛЬДЕГІДУ Й АЦЕТОНУ: ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА БАР'ЕРИ ІНВЕРСІЇ АТОМА НІТРОГЕНУ

Наталія В. Куцик-Савченко\*, Олег С. Лебідь, Олександр В. Просяник

*Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ, 49000, Україна*

### Анотація

Методом DFT розраховано геометричні та електронні параметри імінів, досліджено передачу електронних ефектів і фактори, які впливають на бар'єри інверсії атома N ( $\Delta E_{i\neq}$ ). Установлено, що зменшення негативних зарядів на атомах N та =C під час N- і C-метилування відповідно обумовлене більшою електронегативністю атома C порівняно з атомом N; зростання значень  $q_N$  зі збільшенням ступеня C-метилування викликане збільшенням надспряження метильних груп з розпушувальними орбіталями зв'язку C=N. Розглянуто основні дво- та чотириелектронні взаємодії, які впливають на зміни бар'єрів інверсії атома N; домінуючий вплив на величину  $\Delta E_{i\neq}$  має електронегативність N-замісників та стеричне напруження, а не внутрішньомолекулярні взаємодії.

*Ключові слова:* іміни; інверсія; електронна густина; внутрішньомолекулярні взаємодії.

\*Corresponding author: Tel.: +380938914786; e-mail address: [Organik\\_NV@mail.ru](mailto:Organik_NV@mail.ru)

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081504

## HN- И N-МЕТИЛИМИНЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА, АЦЕТАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОНА: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ АТОМА АЗОТА

Наталья В. Куцик-Савченко\*, Олег С. Лебедь, Александр В. Просьяник

Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепропетровск, 49000, Украина

### Аннотация

Методом DFT рассчитаны геометрические и электронные параметры иминов, исследованы передача электронных эффектов и факторы, влияющие на барьеры инверсии атома N ( $\Delta E_i^\ddagger$ ). Установлено, что уменьшение отрицательных зарядов на атомах N и =C при N- и C-метилировании соответственно обусловлено большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом N; возрастание значений  $q^N$  с ростом степени C-метилирования вызвано увеличением сверхсопряжения метильных групп с разрыхляющими орбиталями связи C=N. Рассмотрены основные двух- и четырехэлектронные взаимодействия, влияющие на изменение барьеров инверсии атома N; доминирующее влияние на величину  $\Delta E_i^\ddagger$  оказывают электроотрицательность N-заместителей и стерическое напряжение, а не внутримолекулярные взаимодействия.

*Ключевые слова:* имины; инверсия; электронная плотность; внутримолекулярные взаимодействия.

### Введение

На протяжении последних 50 лет значительное внимание в химии иминов было уделено изучению инверсии атома N, взаимосвязи структура-барьер и влияния электронных взаимодействий на барьеры инверсии [1–13]. В некоторых работах рассматривались двухэлектронные взаимодействия молекулярных орбиталей (МО), оказывающие, по мнению авторов, определяющее влияние на величину барьера инверсии [8; 12]. При этом в работе [12] указано, что значения  $\Delta E_i^\ddagger$  коррелируют с заселенностями неподеленных электронных пар (НЭП) атомов N ( $N^{LP}$ ) в переходных состояниях (TS) инверсии. Соответственно величина барьера инверсии зависит не только от разности энергий НЭП атома N в основном (GS) и переходном (TS) состояниях [8], но и от распределения электронной плотности в молекуле вследствие проявления индукционного эффекта, эффектов сопряжения и сверхсопряжения.

Ранее при исследовании HN- и N-алкилформальдиминов методом DFT мы предложили подходы к изучению природы электронных эффектов и влияния молекулярной структуры на барьеры инверсии атома N [13]. Доказано, что больший отрицательный заряд на атоме N ( $q^N$ ) в формальдимине по сравнению с N-алкилпроизводными обусловлен меньшей электроотрицательностью атома N по сравнению с атомом C. Увеличение значений  $q^N$  в ряду N-заместителей (Me < Et < i-Pr < t-Bu) вызвано возрастанием сверхсопряжения – переноса электронов от C–H-связей C-метильных групп к связи N–C, а не положительного индукционного эффекта N-алкильных групп. Анализ ключевых взаимодействий, наблюдающихся в GS и TS инверсии показал, что повышению барьеров

инверсии способствуют геминальные двухэлектронные взаимодействия НЭП атома N с орбиталями Ридберга соседних атомов, относительно стабилизирующие GS иминов, а также некоторые четырехэлектронные взаимодействия, усиливающиеся в TS инверсии.

Настоящая работа посвящена изучению квантово-химическими методами электронного строения HN- и N-метилиминов формальдегида, ацетальдегида и ацетона, механизмов передачи электронных эффектов и факторов, влияющих на барьеры инверсии атома N.

### Методика расчетов

Все расчеты проведены с применением метода DFT (PBE96) в базисном наборе атомных функций def2-TZVPP [14] при помощи программного комплекса PC GAMESS 7.0 [15]. Оптимизация геометрии проведена для всех систем. Принадлежность найденных точек минимумам и седловым точкам поверхностей потенциальных энергий подтверждена расчетами вторых производных по координатам. Полученные волновые функции проанализированы в рамках метода NBO [16; 17]. Схема NPA была использована для получения значений атомных заселенностей и зарядов. Стерические четырехэлектронные взаимодействия получены в рамках теории NBO [17] с помощью программы NBO 4.M [18], внедренной в пакет PC GAMESS 7.0.

### Результаты и обсуждение

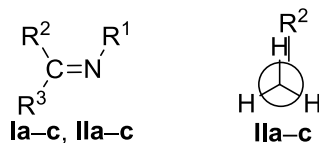
В основных и переходных состояниях инверсии атома N для иминов (**Ia–c**, **IIa–c**) (схема) наблюдается одинаковая предпочтительная конформация, что позволяет проведение сравнительного анализа их геометрических параметров (табл. 1).

Table 1

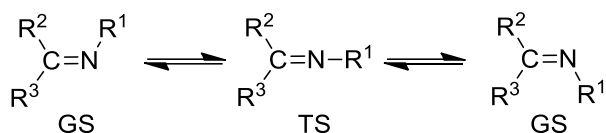
## Geometric parameters of imines (Ia–c, IIa–c)

Таблица 1

## Геометрические параметры иминов (Ia–c, IIa–c)



Compounds	H <sub>2</sub> C=NH		MeHC=NH			Me <sub>2</sub> C=NH		H <sub>2</sub> C=NMe		MeHC=NMe			Me <sub>2</sub> C=NMe	
	(Ia)	TS	(Ib)	Z-GS	TS	(Ic)	TS	(IIa)	TS	(IIb)	Z-GS	TS	(IIc)	TS
<i>l</i> <sub>N–H1(C1)</sub> , Å	1.030	0.994	1.028	1.032	0.994	1.030	0.993	1.449	1.390	1.449	1.449	1.393	1.446	1.393
<i>l</i> <sub>C–H2(C2)</sub> , Å	1.104	1.118	1.108	1.500	1.122	1.510	1.526	1.108	1.119	1.112	1.505	1.124	1.513	1.529
<i>l</i> <sub>C–H3(C3)</sub> , Å	1.100	1.118	1.494	1.103	1.513	1.505	1.526	1.096	1.119	1.494	1.102	1.517	1.508	1.529
<i>l</i> <sub>C=N</sub> , Å	1.273	1.239	1.277	1.276	1.241	1.282	1.246	1.270	1.241	1.272	1.276	1.242	1.281	1.247
$\theta_{C=N-H1(C1)}$ , °	110.8	180.0	110.8	110.3	179.2	110.3	180.0	118.0	179.3	118.2	121.9	178.2	122.9	178.6
$\theta_{N=C-H2(C2)}$ , °	125.2	123.2	122.9	128.2	121.5	125.3	123.2	123.5	123.2	121.2	130.7	121.4	127.9	123.3
$\theta_{N=C-H3(C3)}$ , °	118.6	123.2	121.6	116.4	126.1	118.8	123.2	119.2	123.3	122.4	115.2	126.3	117.6	123.9
$\theta_{H2(C2)C-H3(C3)}$ , °	116.2	113.6	115.5	115.4	112.5	115.9	113.6	117.4	113.5	116.5	114.2	112.3	114.5	113.4



Scheme. Process of N atom inversions in imine (Ia–c, IIa–c)

Схема. Процесс инверсии атома N в имидах (Ia–c, IIa–c)

Длина связей N–H ( $l_{N-H1}$ ) и N–C<sup>1</sup> ( $l_{N-C1}$ ) в имидах (Ia–c, IIa–c) практически постоянна и не зависит от заместителя у иминного атома С; укорочение связей в TS по сравнению с GS обусловлено изменением гибридизации атома N – переходом из  $sp^2$ - в  $sp$ -гибридное состояние. Цис-ориентированные относительно N-заместителя связи C–H<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>) ( $l_{C-H2(C2)}$ ) длиннее транс-расположенных связей C–H<sup>3</sup>(C<sup>3</sup>) ( $l_{C-H3(C3)}$ ). Длина связей C=N ( $l_{C=N}$ ) в GS и TS иминов (Ia–c, IIa–c) практически не зависит от N-заместителей и возрастают со степенью метилирования иминного атома С. Эти изменения могут быть вызваны увеличением стерического отталкивания между N- и C-заместителями, что, однако, не объясняет удлинение связей C=N в TS. Вероятно, изменения длины связей C–H<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>), C–H<sup>3</sup>(C<sup>3</sup>) и C=N обусловлены соответствующими двух- и четырехэлектронными внутримолекулярными взаимодействиями.

В HN-имидах (Ia–c) угол при атоме N практически постоянен ( $\theta_{C=N-H1}$   $110.5^\circ \pm 0.25^\circ$ ), тогда как в MeN-имидах он значительно больше и возрастает с введением С-метильных групп. Валентные углы при иминном атоме С ( $\theta_{N=C-H2(C2)}$  и  $\theta_{N=C-H3(C3)}$ ) вследствие стерического напряжения между цис-ориентированными

С- и N-заместителями, как правило, значительно отличаются между собой – углы  $\theta_{N=C-H2(C2)}$  на  $7^\circ$ – $15^\circ$  больше углов  $\theta_{N=C-H3(C3)}$ . В E-изомерах иминов (Ib, IIb) эти углы практически равны из-за большего стерического взаимодействия между цис-расположенными НЭП атома N и С-метильной группой. Следует отметить, что в HN-имидах (Ia–c) угол  $\theta_{C=N-H1}$  оказывается конфигурационно стабильнее углов  $\theta_{N=C-H2,3}$ , зависящих как от ориентации относительно связи N–H, так и от С-заместителя – даже для иминов (Ia, E-Ib) с цис-расположением связей N–H и C–H наличие транс-метильной группы приводит к изменению углов  $\theta_{N=C-H2,3}$  на  $\sim 3.0^\circ$  при постоянном угле  $\theta_{C=N-H1}$ .

В результате анализа электронных параметров (табл. 2) обнаружено, что при переходе от HN-к MeN-имидам электронная заселенность НЭП атома N и отрицательный заряд на атоме N уменьшаются на  $\sim 0.048$ – $0.050e$  ( $0.074$ – $0.075e$ ) и  $0.203$ – $0.210e$  ( $0.279$ – $0.285e$ ) в GS (TS) соответственно, что может быть обусловлено большей электроотрицательностью атома С по сравнению с атомом Н [19]. В то же время при переходе из GS в TS заселенность  $N^{LP}$  уменьшается, тогда как заряды  $q^N$  увеличиваются. Последовательное С-метилирование приводит к незначительному уменьшению значений  $N^{LP}$  в GS и увеличению в TS, а также к повышению отрицательных зарядов на атоме N (на  $\sim 0.035e$  в GS и  $0.040e$  в TS) с одновременным резким снижением отрицательных зарядов на иминном атоме С ( $q^C$ ) (на  $\sim 0,360e$  в GS и  $0.340e$  в TS).

Table 2

Electronic and energy parameters of imines (Ia–c, IIa–c)

Таблица 2

Электронные и энергетические параметры иминов (Ia–c, IIa–c)

R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> C=NR <sub>1</sub>		N <sup>LP</sup> ,e	q <sup>N</sup> ,e	q <sup>C</sup> ,e	%p	EnN, kJ/mol	ΔEnN, kJ/mol	E, Hartree	ΔE <sub>i</sub> <sup>‡</sup> , kJ/mol
H <sub>2</sub> C=NH (Ia)	GS	1.941	-0.562	-0.073	58.74	-969.75	519.42	-94.5486	114.6
	TS	1.847	-0.677	0.011	99.90	-450.33		-94.5049	
MeHC=NH (Ib)	E-GS	1.940	-0.591	0.111	58.80	-945.60	519.35	-133.8321	115.0
	Z-GS	1.935	-0.575	0.112	59.83	-928.04	501.79	-133.8310	112.1
	TS	1.847	-0.702	0.188	99.90	-426.25		-133.7883	
Me <sub>2</sub> C=NH (Ic)	GS	1.936	-0.594	0.282	60.00	-907.82	504.04	-173.1117	116.8
	TS	1.858	-0.722	0.350	99.92	-403.78		-173.0672	
H <sub>2</sub> C=NMe (IIa)	GS	1.893	-0.352	-0.092	66.65	-831.65	410.83	-133.8175	116.0
	TS	1.773	-0.398	-0.010	99.91	-420.82		-133.7733	
MeHC=NMe (IIb)	E-GS	1.891	-0.374	0.098	66.63	-811.54	412.07	-173.0996	117.1
	Z-GS	1.887	-0.372	0.099	68.32	-767.85	368.38	-173.0937	101.6
	TS	1.773	-0.417	0.173	99.91	-399.470		-173.0550	
Me <sub>2</sub> C=NMe (IIc)	GS	1.886	-0.390	0.273	68.63	-750.08	370.43	-212.3735	106.6
	TS	1.783	-0.432	0.336	99.94	-379.65		-212.3329	

При этом если увеличение отрицательных значений  $q^N$  в TS можно объяснить повышением электроотрицательности атома N при переходе из тригонального в линейное состояние, то остальные изменения в величинах  $N^{LP}$  и  $q^N$  могут быть связаны с переносом электронной плотности за счет внутримолекулярных взаимодействий. На это могут указывать разные значения  $N^{LP}$  и  $q^N$  для Z- и E-изомеров.

Энергия НЭП атома N ( $E_{nN}$ ) в иминов (Ia–c, IIa–c) повышается с увеличением степени метилирования иминного атома C, а разница энергий НЭП между TS и GS ( $\Delta E_{nN}$ ) – уменьшается (табл. 2). В случае HN-иминов (Ia–c) при минимальных стерических взаимодействиях величины  $\Delta E_{nN}$  в целом изменяются антибатно расчетным барьерам инверсии ( $\Delta E_i^{\ddagger}$  – разность между полными энергиями TS и GS). В случае же MeN-иминов, имеющих одинаковые *цис*-заместители (IIa и E-IIb, Z-IIb и IIc), наоборот, с увеличением значений  $\Delta E_{nN}$  барьеры инверсии возрастают. Наблюдающееся при введении C-метильной группы во всех парах иминов с одинаковыми *цис*-заместителями (Ia и E-Ib, Z-Ib и Ic, IIa и E-IIb, Z-IIb и IIc) повышение барьеров инверсии, даже при возрастании стерического отталкивания и углов  $\theta_{C=N-C_1}$ , может быть обусловлено увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома C в результате замены атома H на Me-группу. Интересно, что для HN-иминов барьеры инверсии преимущественно возрастают с увеличением *p*-характера НЭП атома N (%*p*), тогда как для MeN-иминов наблюдается обратная зависимость (табл. 2). В целом для рассматриваемых иминов отсутствуют

предложенные ранее зависимости – снижение барьеров инверсии атома N с уменьшением значений  $\Delta E_{nN}$  [8], увеличением *p*-характера НЭП и валентного угла  $\theta_{C_1=N-N_1(C_1)}$  [1].

Совокупность приведенных противоречивых данных требует дополнительного рассмотрения факторов, влияющих на передачу электронных эффектов N- и C-заместителей и барьеры инверсии атома N. Ранее мы отмечали, что они существенно зависят от двух- и четырехэлектронных взаимодействий локализованных MO; при этом перенос электронной плотности от атома N связан с энергиями двухэлектронных взаимодействий, в которых принимают участие орбитали атома N. Суммарное изменение энергий взаимодействий ( $\Delta \Sigma E$ ) определено как разность энергий взаимодействий 1–15 ( $\Sigma E(1-15)$ ), приводящих к переносу электронной плотности от атома N, и взаимодействий (16–28) ( $\Sigma E(16-28)$ ), компенсирующих ее отток (табл. 3). С целью анализа взаимодействия (1–28) разбиты на 4 группы, в которых учитывается влияние N-заместителей (гр. 1), иминного атома C (гр. 2), связей иминного атома C с заместителями (гр. 3) и связей C–H C-метильных групп (гр. 4) (табл. S1 в Дополнительных материалах).

Из данных табл. 3 следует, что для GS и TS иминов (Ia–c, IIa–c) сумма энергий взаимодействий 1–15 значительно больше суммы энергий взаимодействий 16–28, то есть их суммарное влияние должно приводить к оттоку электронной плотности от атома N. При этом значения  $\Delta \Sigma E$  как в GS, так и TS снижаются с ростом степени метилирования иминного атома C, что объясняет наблюдающееся увеличение отрицательного заряда  $q^N$  при последовательном введении C-метильных групп.

Table 3

**Total energies of the two-electron donor-acceptor interactions responsible for the transfer of electron density from the N atom in imines (Ia–c, IIa–c)**

Таблица 3

**Суммарные энергии двухэлектронных донорно-акцепторных взаимодействий, ответственных за перенос электронной плотности у атома N в имидах (Ia–c, IIa–c)**

R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> C=NR <sub>1</sub>		The total energies of interactions, kJ/mol						
		ΔΣE <sup>1</sup>	ΔΣE <sup>2</sup>	ΔΣE <sup>3</sup>	ΔΣE <sup>4</sup>	ΣE(1–15)	ΣE(16–28)	ΔΣE
H <sub>2</sub> C=NH (Ia)	GS	2.6	47.0	53.4	0.0	142.1	39.1	103.0
	TS	8.6	32.3	124.1	0.0	228.3	63.3	165.0
MeHC=NH (Ib)	E-GS	6.0	52.7	67.2	-31.3	170.4	75.8	94.6
	Z-GS	4.7	53.1	67.3	-34.6	175.4	84.9	90.5
Me <sub>2</sub> C=NH (Ic)	GS	17.7	33.3	132.9	-35.7	255.3	107.1	148.2
	TS	5.0	59.9	83.3	-69.1	209.4	130.3	79.1
H <sub>2</sub> C=NMe (IIa)	GS	19.2	41.4	143.5	-72.2	287.3	155.4	131.9
	TS	27.1	29.2	33.4	0.0	194.3	104.6	89.7
MeHC=NMe (IIb)	GS	27.0	16.5	118.3	0.0	352.4	190.6	161.8
	E-GS	29.3	38.1	45.1	-29.5	226.0	143.0	83.0
Me <sub>2</sub> C=NMe (IIc)	Z-GS	24.5	37.1	47.7	-39.0	238.4	168.1	70.3
	GS	39.2	17.1	121.4	-33.0	381.1	236.4	144.7
Me <sub>2</sub> C=NMe (IIc)	GS	27.9	46.2	63.6	-71.1	273.9	207.3	66.6
	TS	42.2	17.1	135.7	-66.2	407.0	278.2	128.8

Суммарная энергия взаимодействий гр. 1 (ΔΣE<sup>1</sup>) при переходе от HN- к соответствующим MeN-имидам увеличивается в GS (TS) на 19.8–24.5 (18.4–23.0) кДж/моль. Следовательно, введение Me-группы способствует переносу электронной плотности от атома N и уменьшению отрицательного заряда на нем. Следует отметить, что даже в этом случае при отсутствии взаимодействий, прямо связанных с орбиталями C-заместителей, наблюдается определенное влияние последних – значения ΔΣE<sup>1</sup> для иминов (Ia–c) возрастают на 3.4 (10.6) кДж/моль в GS (TS), а для иминов (IIa–c) – на 4.8 (15.2) кДж/моль.

Суммарное влияние взаимодействий гр. 2 (ΔΣE<sup>2</sup>) также способствует оттоку электронной плотности от атома N, но при этом уже для HN-иминов величины ΔΣE<sup>2</sup> значительно больше (на 14–28 кДж/моль), чем для соответствующих MeN-производных. Последовательное введение C-метильных групп приводит к повышению суммарных энергий взаимодействий 7–9 (ΣE<sub>7–9</sub>) в GS иминов (Ia–c, IIa–c), в TS иминов (Ia–c) и к снижению в TS иминов (IIa–c). Суммарная же энергия взаимодействий 20–21 (ΣE<sub>20–21</sub>) в GS и TS рассматриваемых иминов, напротив, систематически уменьшается (табл. S1 в Дополнительных материалах). Возможно, наблюдающееся при C-метилировании антибатное изменение значений ΣE<sub>7–9</sub> и ΣE<sub>20–21</sub> обусловлено повышением эффективной электроотрицательности иминного атома C, приводящей к снижению энергии орбиталей Ридберга RY<sub>C</sub><sup>\*</sup> и остовных орбиталей CR<sub>C</sub>,

а также соответствующему увеличению энергий взаимодействий 7–9 и уменьшению эффективности взаимодействий 20–21.

Взаимодействия гр. 3, отражающие влияние замены связей C–H на связи C–C, также приводят к снижению отрицательного заряда на атоме N; при этом значения ΔΣE<sup>3</sup> также больше для HN-иминов, чем для соответствующих MeN-производных. Показательно, что по мере замены орбиталей σ<sub>C–H</sub><sup>\*</sup> на σ<sub>C–C</sub><sup>\*</sup> суммарная энергия взаимодействий (10–13) (ΣE<sub>10–13</sub>) увеличивается, тогда как при замене орбиталей σ<sub>C–H</sub> на σ<sub>C–C</sub> суммарная энергия взаимодействий 22–24 (ΣE<sub>22–24</sub>) систематически снижается (табл. S1 в Дополнительных материалах). Это обусловлено тем, что орбитали σ<sub>C–C</sub><sup>\*</sup> являются лучшим внутренним акцептором, тогда как орбитали σ<sub>C–H</sub> – лучшим внутренним донором [20]. В целом можно говорить об инкрементах Me-групп – в среднем введение одной группы приводит к увеличению значений ΔΣE<sup>3</sup> в GS (TS) на ~15.0 (~9.0) кДж/моль.

Суммарное влияние взаимодействий гр. 4 (ΔΣE<sup>4</sup>), наоборот, способствует притоку электронной плотности к атому N. Для этой группы характерно практическое отсутствие влияния N-заместителей и аддитивность вкладов C-метильных групп – введение одной группы приводит к уменьшению значений ΔΣE<sup>4</sup> на 33.0–41.0 кДж/моль в GS и 33.0–36.0 кДж/моль в TS. Подача электронной плотности происходит вследствие сверхсопряжения C–H связей Me-групп с разрыхляющими орбиталями связи C=N

(табл. S1 в Дополнительных материалах). Именно эти взаимодействия отвечают за наблюдающееся увеличение как отрицательного заряда на атоме N, так и длины связи C=N с ростом степени C-метилирования. Аналогично удлинение *цис*-расположенных относительно N-заместителей связей C–H<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>) обусловлено большей эффективностью отрицательного сверхсопряжения НЭП атома N с *транс*-ориентированными разрыхляющими орбиталями связей C–H<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>).

Существенное снижение заселенности НЭП атома N при переходе из GS в TS для всех рассматриваемых иминов обусловлено резким (на 100–120 кДж/моль) увеличением эффективности взаимодействий (10, 11)  $nN \rightarrow \sigma^*_{C-H_{2,3}(C_{2,3})}$ . Уменьшение значений  $N^{LP}$  в Z-изомерах (**Ib**, **IIb**) по сравнению с E-изомерами и в GS при C-метилировании связано с повышением суммарной эффективности взаимодействий (7, 10, 11) (табл. S1 в Дополнительных материалах).

Таким образом, снижение отрицательного заряда на атоме N при введении N-метильных групп обусловлено двумя факторами – большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом H и влиянием двухэлектронных взаимодействий. При этом последние имеют подчиненный характер; в противном случае при наличии только двухэлектронных взаимодействий отрицательный заряд  $q^N$  был бы больше в MeN-иминах вследствие меньшего переноса электронной плотности от атома N, чем в соответствующих HN-иминах. Относительное увеличение значений  $q^N$  с ростом степени C-метилирования иминов обусловлено эффектом сверхсопряжения, а не смещением электронов по  $\sigma$ -связи C–N.

Для оценки влияния структурных и электронных факторов на барьеры инверсии атома N в иминах (**Ia–c**, **IIa–c**) рассмотрены взаимодействия НЭП и непосредственно связанных с атомом N локализованных МО, оказывающих, по нашему мнению, основное влияние на энергетику процесса (табл. S2 в Дополнительных материалах) – двухэлектронные взаимодействия, стабилизирующие GS и/или TS (взяты со знаком «–») и четырехэлектронные взаимодействия, дестабилизирующие рассматриваемые состояния (взяты со знаком «+»).

Все анализируемые взаимодействия разбиты на 10 групп, составленных, как правило, на основе учета альтернативных взаимодействий МО одних и тех же связей. Суммарные энергии взаимодействий в каждой из подгрупп приведены в строках  $\Sigma E^i$ ; отрицательные значения  $\Delta \Sigma E^i$  указывают на стабилизацию GS (TS) за счет данных взаимодействий, положительные – на их дестабилизацию. Суммарное влияние взаимодействий на изменение барьера инверсии в каждой подгруппе ( $\Delta \Sigma E^i$ ) получено по формуле  $\Delta \Sigma E^i = \Sigma E^i_{TS} - \Sigma E^i_{GS}$ ; положительные значения  $\Delta \Sigma E^i$  указывают на повышение барьера инверсии за счет рассматриваемых взаимодействий, отрицательные – на его снижение. Значения  $\Sigma \Sigma E^i$  и  $\Delta \Sigma \Sigma E^i$  получены суммированием соответствующих значений  $\Sigma E^i$  и  $\Delta \Sigma E^i$  для каждого рассматриваемого имина. Величины  $\Delta \Sigma \Sigma E^i$  отражают относительную стабилизацию TS за счет всех рассматриваемых взаимодействий и соответственно их относительное влияние на изменение барьеров инверсии. Значения  $E^c$  получены сложением абсолютных значений энергий всех рассматриваемых взаимодействий и отражают их вклад в общую энергию E (табл. 2) соответствующих состояний иминов, значения  $\Delta E^c = E^c_{TS} - E^c_{GS}$  пропорциональны их вкладам в величины  $\Delta E_i^{\ddagger}$ .

Анализ суммарных энергий взаимодействий (табл. 4) показывает, что для всех рассматриваемых иминов разность  $\Delta \Sigma \Sigma E^i$  имеет отрицательное значение, то есть суммарное влияние электронных взаимодействий должно приводить к снижению барьера инверсии атома N. При влиянии на последние только рассматриваемых взаимодействий введение к атому N метильной группы вместо атома H должно вызывать уменьшение значений  $\Delta E_i^{\ddagger}$  в связи с увеличением относительной стабилизации TS на 64.1–99.5 кДж/моль. Введение C-метильных групп в HN-имины (**Ia–c**) также приводит к большей стабилизации TS по сравнению с GS; при этом значения  $\Delta \Sigma \Sigma E^i$  изменяются практически аддитивно, возрастая на ~4.0 кДж/моль при введении одной метильной группы. В то же время C-метилирование практически не оказывает влияния на разность суммарных энергий взаимодействий  $\Delta E^c$  в иминах (**Ia**) и (**Ic**), а следовательно, и на величины  $\Delta E_i^{\ddagger}$ .

Total energies of the main interactions that affect the energetics of the nitrogen inversion process in imines (**Ia–c**, **IIa–c**)

Таблица 4

Суммарные энергии основных взаимодействий, влияющих на энергетику процесса инверсии атома N в имидах (**Ia–c**, **IIa–c**)

R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> C=NR <sub>1</sub>		Total energies of interactions, kJ/mol									
		ΣΣT <sup>1-5</sup>	ΔΣΣE <sup>1-5</sup>	ΣΣE <sup>6,7</sup>	ΔΣΣE <sup>6,7</sup>	ΣΣE <sup>8-10</sup>	ΔΣΣE <sup>8-10</sup>	ΣE <sup>i</sup>	ΔΣΣE <sup>i</sup>	E <sub>c</sub>	ΔE <sub>c</sub>
H <sub>2</sub> C=NH ( <b>Ia</b> )	GS	-2.6	-11.0	-46.6	-4.2	-1.0	-54.9	-50.2	-70.1	312.2	160.3
	TS	-13.6		-50.8		-55.9		-120.3		472.5	
MeHC=NH ( <b>Ib</b> )	E-GS	-6.0	-19.1	-48.6	0.6	-5.1	-56.0	-59.7	-74.5	304.1	172.7
	Z-GS	-4.7	-20.4	-47.3	-0.7	-9.2	-51.9	-61.2	-73.0	323.6	153.2
Me <sub>2</sub> C=NH ( <b>Ic</b> )	GS	-5.0	-24.3	-54.7	0.0	-17.0	-54.2	-76.7	-78.5	326.9	160.7
	TS	-29.3		-54.7		-71.2		-155.2		487.6	
H <sub>2</sub> C=NMe ( <b>IIa</b> )	GS	-4.3	-86.3	-43.4	-19.2	-3.2	-63.3	-50.9	-168.8	547.1	346.6
	TS	-90.6		-62.6		-66.5		-219.7		893.7	
MeHC=NMe ( <b>IIb</b> )	E-GS	-9.6	-92.7	-49.7	-6.7	-5.6	-79.0	-64.9	-178.4	545.7	357.2
	Z-GS	-18.2	-84.1	-47.7	-8.7	-28.7	-55.9	-94.6	-148.7	582.4	320.5
Me <sub>2</sub> C=NMe ( <b>IIc</b> )	GS	-19.0	-90.4	-55.5	2.7	-30.8	-61.0	-105.3	-148.7	584.1	322.3
	TS	-109.4		-52.8		-91.8		-254.0		906.4	

Соответственно рассмотрение этих факторов ( $\Delta\Sigma\Sigma E^i$ ,  $\Delta E^c$ ) не позволяет объяснить наблюдающееся при переходе от имида (**Ia**) к (**Ic**) незначительное (на 2.2 кДж/моль) увеличение барьера инверсии; причиной этого может быть, как указано ранее, повышение эффективной электроотрицательности иминного атома С. В N-метил-имидах (**IIa–c**) введение С-метильных групп, напротив, приводит к большей стабилизации GS относительно TS, что должно вызывать повышение барьеров инверсии, и существенно уменьшает значения  $\Delta E^c$ , способствуя снижению величин  $\Delta E_i^\ddagger$ . По-видимому, наблюдающееся значительное (на 9.4 кДж/моль) уменьшение барьеров инверсии в имидах (**IIc**) по сравнению с имином (**IIa**) вызвано доминирующим влиянием стерического напряжения.

Особый интерес вызывает анализ барьеров инверсии в имидах (**Ib**, **IIb**), Z- и E-изомеры которых имеют одинаковую электроотрицательность иминного атома С, изомеры имида (**Ib**) имеют равные углы  $\theta_{C=N-N1}$ , а одинаковые изомеры иминов (**Ib**, **IIb**) – сравнимые углы как  $\theta_{N=C-N2(C2)}$ , так и  $\theta_{N=C-N3(C3)}$ . В Z-изомерах по сравнению с E-изомерами возрастает стабилизация GS, но существенно уменьшается разность  $\Delta E^c$ , что в итоге должно приводить к снижению барьеров инверсии. Действительно, значения  $\Delta E_i^\ddagger$  в Z-изомерах ниже на 2.9 (**Ib**) и 15.5 (**IIb**) кДж/моль. По-видимому, значительное (на 10.5 кДж/моль) уменьшение барьеров в имидах (Z-**IIb**) относительно имида (Z-**Ib**) обусловлено доминирующим влиянием стерического напряжения в результате введения N-

метильной группы. Небольшое увеличение барьера в имидах (E-**IIb**) по сравнению с имином (E-**Ib**) является результатом введения более электроноакцепторной N-метильной группы. Аналогичное повышение барьеров инверсии в имидах (**Ic**, **IIc**) относительно Z-изомеров иминов (**Ib**, **IIb**), как и в E-изомерах иминов (**Ib**, **IIb**) относительно иминов (**Ia**, **IIa**), вызвано увеличением эффективной электроотрицательности иминного атома С. Полученные данные подчеркивают доминирующее влияние на барьеры инверсии электроотрицательности заместителей у атома N и стерического отталкивания по сравнению с внутримолекулярными взаимодействиями, вносящими определенный вклад в величины  $\Delta E_i^\ddagger$ .

В группах 1–5 рассмотрены взаимодействия, в которых участвуют орбитали N-заместителя (табл. S2 в Дополнительных материалах). Введение MeN-группы, как и отмечалось ранее, в основном увеличивает стабилизацию TS, но относительная стабилизация при последовательном С-метилировании возрастает значительно меньше ( $\Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(IIc)} - \Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(IIa)} = 3.0$  кДж/моль), чем в NN-имидах ( $\Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(Ic)} - \Delta\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(Ia)} = 13.3$  кДж/моль). Большая чувствительность NN-иминов к С-метилированию, вероятно, вызвана отсутствием нивелирующего влияния более электроноакцепторной N-метильной группы. В целом С-метилирование практически одинаково влияет на изменение энергий стабилизации TS иминов (**Ia**, **c**) и (**IIa**, **c**) ( $\Sigma\Sigma E^{1-5}_{(IIa)} - \Sigma\Sigma E^{1-5}_{(Ic)}$  равны 15.7 и 17.8 кДж/моль соответственно). Значительное

различие этих величин для GS рассматриваемых иминов (2.4 и 14.8 кДж/моль), по-видимому, вызвано изменением валентного угла при атоме N в имидах (**IIa–c**). Действительно, наибольшие изменения в энергии наблюдаются для взаимодействий групп 1 и 4, зависящих от эффективности перекрывания взаимодействующих орбиталей (табл. S2 в Дополнительных материалах).

В группах 6, 7 рассмотрены взаимодействия, связанные с орбиталями иминного атома C (табл. S2 в Дополнительных материалах). Введение MeN-группы практически не влияет на стабилизацию GS, а лишь изменяет стабилизацию TS. Относительная стабилизация  $\Delta\Sigma E^{6,7}$  уменьшается в ряду иминов **(a)**>**(b)**>**(c)**, особенно для N-метилпроизводных, способствуя увеличению барьеров инверсии. Большее изменение значений  $\Delta\Sigma E^{6,7}$  в имидах (**IIa–c**) является результатом больших энергий стабилизации их TS по сравнению с TS иминов (**Ia–c**).

В группах 8–10 рассмотрены взаимодействия, в которых участвуют орбитали связей иминного атома с его заместителями (табл. S2 в Дополнительных материалах). Суммарная стабилизация GS и TS ( $\Sigma\Sigma E^{8-10}$ ) рассматриваемых иминов возрастает как при переходе HN- к MeN-имидам, так и при последовательном введении C-метильных групп. В последнем случае замена связей C–H на C–Me (имины **Ia, c** и **IIa, c**) не влияет на значения  $\Delta\Sigma E^{8-10}$  и соответственно на величины  $\Delta E_i^\ddagger$ . В этой связи очень показательными являются практически одинаковые значения  $\Delta\Sigma E^8$ , учитывающие взаимодействие НЭП атома N с орбиталями связей =C–N(C) в имидах (**Ia, c**; **IIa, c**). Эти данные отрицают предполагавшееся ранее доминирующее влияние на барьеры инверсии атома N взаимодействий типа  $nN \rightarrow \sigma_{C-X_{1,2}}^*$  [8], по крайней мере для связей C–H и C–C.

## Выводы

Проведенный анализ электронного строения и барьеров инверсии атома N иминов формальдегида, ацетальдегида и ацетона показал, что снижение отрицательного заряда на атоме N при введении N-метильных групп обусловлено большей электроотрицательностью атома C по сравнению с атомом H и влиянием двухэлектронных взаимодействий; относительное увеличение значений  $q^N$  с ростом степени C-метилирования иминов

обусловлено эффектом сверхсопряжения, а не +I-эффектами C-метильных групп.

Для исследуемых иминов не наблюдается снижение барьеров инверсии атома N с уменьшением значений  $\Delta E_{nN}$ , увеличением *p*-характера НЭП и валентного угла  $\theta_{C1=N-N1(C1)}$ . Суммарное влияние рассмотренных двух- и четырехэлектронных взаимодействий при введении N- и C-метильных групп должно приводить к снижению барьеров инверсии вследствие большей стабилизации ПС по сравнению с ОС. Увеличение барьеров инверсии при введении N- и/или C-метильных групп в основном обусловлены большей электроотрицательностью атома C и/или повышением эффективной электроотрицательности иминного атома C. Значительное уменьшение барьера инверсии имида ацетона (**IIc**) по сравнению с формальдимидом (**IIa**) вызвано доминирующим влиянием стерического напряжения.

Дополнительные материалы размещены на сайте журнала <http://chemistry.dnu.dp.ua>.

## Библиографические ссылки

- [1] Lehn J. M. Nitrogen inversion experiment and theory / J. M. Lehn // *Top. Curr. Chem.* – 1970. – Vol. 15/3. – P. 311–377.
- [2] Kessler H. Detection of Hindered Rotation and Inversion by NMR Spectroscopy / H. Kessler // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1970. – Vol. 9, № 3. – P. 219–235.
- [3] Raban M. Investigation of the mechanism of syn–anti-isomerism in imines using CNDO/2 calculations / M. Raban // *Chem. Commun.* – 1970. – P. 1415–1416.
- [4] Protonenresonanz-Untersuchungen zur syn-anti-Isomerisierung von Iminen / D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1967. – Bd. 708. – S. 36–50.
- [5] Jennings W. B. The Mechanism of Interconversion of (Z)- and (E)-Ketimines / W. B. Jennings, D. R. Boyd // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, № 20. – P. 7187–7188.
- [6] Dynamic Stereochemistry of Imines and Derivatives. Part IX. The Mechanism of *E-Z* Isomerization in N-Alkylimines / W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd, R. M. Campbell // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1976. – № 13. – P. 1501–1506.
- [7] Lehn J. M. An ab initio SCF-LCAO-MO Study of the Nitrogen Inversion Barriers in Methylenimine, Diimide and Carbodiimide / J. M. Lehn, B. Munsch // *Theor. Chim. Acta (Berl.)* – 1968. – Bd. 12. – S. 91–94.
- [8] Brown C. Z-E isomerisation of N-sulphenylimines / C. Brown, B. T. Grayson, R. F. Hudson // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1979. – № 4. – P. 427–434.
- [9] Dawson W. H. Syn-anti- Isomerization of the N-Heptafluoroisopropylimine of Hexafluoroacetone; Steric Effects or Negative Hyperconjugation? / W. H. Dawson, D. H. Hunter, C. J. Willis // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1980. – № 18 – P. 874–875.
- [10] Просяник А.В. Синтез и стереохимия иминов и азиридинов: дисс. ... д-ра. хим. наук: 02.00.03 /



- A. В. Просяник– Д., 1987. – 570 с.
- [11] Prosyaniuk A. V. Theoretical Studies on Z, E-Isomerization of HN- and N-Alkylimines / A. V. Prosyaniuk, D.Yu. Afanasiev, D.V. Fedoseyenko // Current Friends in Computational Chemistry: Abstracts of present. – Jackson, 2004. – P. 141–144.
- [12] Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: A computational study / S. He, Y. Tan, X. Xiao [et al.] // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2010. – Vol. 951. – P. 7–13.
- [13] 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 // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – N 1. – С. 15–23.
- [14] Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Phys. Chem.Chem. Phys. – 2005. – Vol. 7. – P. 3297–3305.
- [15] General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [at al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14., N 11. – P. 1347–1363.
- [16] REED A.E. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint / A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold // Chem. Rev. – 1988. – Vol. 88, N 6. – P. 899–926.
- [17] Badenhoop J. K. Natural bond orbital analysis of steric interactions / J. K. Badenhoop, F. Weinhold // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 107, N 14. – P. 5406–5421.
- [18] NBO 4.M. E. D. Gledening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold – Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 1999.
- [19] Mullay J. Atomic and group electronegativities / J. Mullay // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106, № 20. – P. 5842–5847.
- [20] Structural Theory of Organic Chemistry / N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates, F. Bernardi // Top. Curr. Chem. – 1977. – Vol.70. – 502 p.
- [7] Lehn, J. M., & Munsch, B. (1968). An ab initio SCF-LCAO-MO Study of the Nitrogen Inversion Barriers in Methylenimine, Diimide and Carbodiimide. *Theor. Chim. Acta*, 12, 91–94.
- [8] Brown, C., Grayson, B. T., & Hudson, R. F. (1979). Z-E isomerisation of N-sulphenylimines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (4), 427–434.
- [9] Dawson, W. H., Hunter, D. H., & Willis, C. J. (1980). Syn-anti- Isomerization of the N-Heptafluoroisopropylimine of Hexafluoroacetone; Steric Effects or Negative Hyperconjugation? *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (18), 874–875.
- [10] Prosyaniuk, A. V. (1987). [*Synthesis and stereochemistry of imines and aziridines*]. (Unpublished doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Russian).
- [11] Prosyaniuk, A. V., Afanasiev, D. Yu., & Fedoseyenko, D. V. (2004). Theoretical Studies on Z, E-Isomerization of HN- and N-Alkylimines (p. 141-144). *Current Trends in Computational Chemistry*. Jackson, USA.
- [12] He, S., Tan, Y., Xiao, X., Zhu, L., Guo, Y., Li, M., Tian, A., Pu, X., & Wong, N. B. (2010). Substituent effects on electronic character of the C=N group and trans/cis isomerization in the C-substituted imine derivatives: A computational study. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 951, 7–13.
- [13] Kutsik-Savchenko, N. V., Lebed, O. S., & Prosyaniuk, A. V. (2014). NH- and N-alkylformaldimines: the electronic structure and inversion barriers of nitrogen atom. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 15–23 (in Russian).
- [14] Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3297–3305.
- [15] Schmidt, M. W., Baldrige, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S. J., Windus, T. L., Dupuis, M., & Montgomery, J. A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14(11), 1347–1363.
- [16] Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* 88(6), 899–926.
- [17] Badenhoop, J. K., & Weinhold, F. (1997). Natural bond orbital analysis of steric interactions. *J. Chem. Phys.*, 107(14), 5406–5421.
- [18] Gledening, E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., & Weinhold, F. NBO 4.M. (1999). [Computer software]. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.
- [19] Mullay, J. (1984). Atomic and group electronegativities. *J. Am. Chem. Soc.*, 106(20), 5842–5847.
- [20] Epiotis, N. D., Cherry, W. R., Shaik, S., Yates, R., & Bernardi, F. (1977). Structural Theory of Organic Chemistry. *Top. Curr. Chem.*, 70, 502 p.

## References

- [1] Lehn, J. M. (1970). Nitrogen inversion experiment and theory. *Top. Curr. Chem.*, 15(3), 311–377.
- [2] Kessler, H. (1970). Detection of Hindered Rotation and Inversion by NMR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9(3), 219–235.
- [3] Raban, M. (1970). Investigation of the mechanism of syn-anti-isomerism in imines using CNDO/2 calculations. *Chem. Commun.* 1415–1416.
- [4] Wurmb-Gerlich, D., Vögtle F., Mannschreck, A., & Staab, H. A. (1967). The study of syn-anti Isomerization of Imines by proton magnetic resonance. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 708, 36–50.
- [5] Jennings, W. B., & Boyd, D. R. (1972). The Mechanism of Interconversion of (Z)- and (E)-Ketimines. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(20), 7187–7188.
- [6] Jennings, W. B., Al-Showiman, S., Boyd, D. R., & Campbell, R. M. (1976). Dynamic Stereochemistry of Imines and Derivatives. Part IX. The Mechanism of E-Z Isomerization in N-Alkylimines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (13), 1501–1506.

**Two-electron donor-acceptor interactions responsible for the transfer of electron density from the N atom in imines (Ia-c, IIa-c)**  
**Двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия, ответственные за перенос электронной плотности у атома N в имидах (Ia-c, IIa-c)**

R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> C=NR <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> C=NH (Ia)		MeHC=NH (Ib)			Me <sub>2</sub> C=NH (Ic)			H <sub>2</sub> C=NMe (IIa)		MeHC=NMe (IIb)			Me <sub>2</sub> C=NMe (IIc)	
	GS	TS	E-GS	Z-GS	TS	GS	TS	GS	TS	E-GS	Z-GS	TS	GS	TS	
State	Energy of interaction, kJ/mol														
Interactions <sup>a</sup>															
1	nN→σ* <sub>C1-H</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.2	83.5	29.4	36.0	82.7	36.5	84.3
2	nN→RY* <sub>H1(C1)</sub>	2.6	6.5	3.7	2.6	6.3	2.7	7.5	8.7	6.6	8.5	7.7	6.0	7.9	7.6
3	CR <sub>N</sub> →RY* <sub>H1(C1)</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	3.2	2.8	2.8	3.4	2.7	6.2	3.8	5.9
4	π <sub>C=N</sub> →σ* <sub>C1-H</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	26.8	22.9	27.6	24.3	23.6	24.4	23.9
5	σ <sub>C=N</sub> →RY* <sub>H1(C1)</sub>	0.0	2.1	0.0	0.0	6.2	0.0	6.4	5.6	16.3	7.0	6.4	20.5	7.2	21.4
6	π <sub>C=N</sub> →RY* <sub>H1(C1)</sub>	0.0	0.0	2.3	2.1	2.1	2.3	2.1	0.0	0.0	2.4	2.8	3.5	3.0	3.8
	∑E <sub>1-6</sub>	2.6	8.6	6.0	4.7	17.7	5.0	19.2	74.1	132.1	78.3	79.9	142.5	82.8	146.9
16	σ <sub>C1-H</sub> →σ* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.4	40.1	14.1	17.7	40.2	18.6	41.3
17	σ <sub>C1-H</sub> →π* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	28.0	41.7	25.2	27.6	38.8	25.9	37.0
18	CR <sub>C1</sub> →σ* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	12.6	2.3	3.0	12.7	3.2	12.9
19	σ <sub>C1-H</sub> →RY* <sub>N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	10.7	7.4	7.1	11.6	7.2	13.5
	∑E <sub>16-19</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	47.0	105.1	49.0	55.4	103.3	54.9	104.7
	Δ∑E <sup>1</sup>	2.6	8.6	6.0	4.7	17.7	5.0	19.2	27.1	27.0	29.3	24.5	39.2	27.9	42.2
7	nN→RY* <sub>C</sub>	21.1	9.4	26.4	23.8	10.7	27.8	14.1	18.0	10.5	21.1	20.3	9.3	23.6	7.3
8	CR <sub>N</sub> →RY* <sub>C</sub>	18.6	20.0	18.8	19.1	21.3	23.3	25.0	13.0	16.2	18.0	16.7	16.8	20.0	20.5
9	σ <sub>N-H1(C1)</sub> →RY* <sub>C</sub>	13.5	21.7	11.5	15.1	18.5	13.7	19.0	11.6	18.8	10.5	11.5	16.8	12.7	13.3
	∑E <sub>7-9</sub>	53.2	51.1	56.7	58.0	50.5	64.8	58.1	42.6	45.5	49.6	48.5	42.9	56.3	41.1
20	CR <sub>C</sub> →RY* <sub>N</sub>	6.2	4.8	4.0	4.9	3.3	4.9	2.9	9.0	7.2	7.1	6.3	4.3	5.0	2.9
21	CR <sub>C</sub> →σ* <sub>N-H1(C1)</sub>	0.0	14.0	0.0	0.0	13.9	0.0	13.8	4.4	21.8	4.4	5.1	21.5	5.1	21.1
	∑E <sub>20-21</sub>	6.2	18.8	4.0	4.9	17.2	4.9	16.7	13.4	29.0	11.5	11.4	25.8	10.1	24.0
	Δ∑E <sup>2</sup>	47.0	32.3	52.7	53.1	33.3	59.9	41.4	29.2	16.5	38.1	37.1	17.1	46.2	17.1
10	nN→σ* <sub>C-H2(C2)</sub>	40.9	84.3	44.9	50.9	92.1	57.0	84.8	46.5	87.4	51.2	61.6	96.4	69.4	91.1
11	nN→σ* <sub>C-H3(C3)</sub>	12.2	84.3	4.6	12.3	76.6	4.2	84.8	16.0	87.4	7.7	19.5	82.5	10.0	91.1
12	σ <sub>N-H1(C1)</sub> →σ* <sub>C-H2(C2)</sub>	6.3	0.0	6.2	2.6	0.0	2.4	5.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8
13	σ <sub>N-H1(C1)</sub> →σ* <sub>C-H3(C3)</sub>	26.9	0.0	35.5	30.3	4.1	41.6	5.4	15.1	0.0	22.2	14.5	2.8	22.7	3.8
	∑E <sub>10-13</sub>	86.3	168.6	91.2	96.1	172.8	105.2	180.4	77.6	174.8	81.1	95.6	181.7	102.1	189.8
22	σ <sub>C-H2(C2)</sub> →σ* <sub>N-H1(C1)</sub>	2.1	13.1	2.2	0.0	12.8	0.0	12.6	0.0	21.9	0.0	0.0	22.2	0.0	20.5
23	σ <sub>C-H3(C3)</sub> →σ* <sub>N-H1(C1)</sub>	17.9	13.1	12.0	20.1	13.3	14.9	12.6	28.7	21.8	20.6	34.6	20.7	26.6	20.5
24	σ <sub>C-H2,3(C2,3)</sub> →RY* <sub>N</sub>	12.9	18.3	9.8	8.7	13.8	7.0	11.7	15.5	12.8	15.4	13.3	17.4	11.9	13.1
	∑E <sub>22-24</sub>	32.9	44.5	24.0	28.8	39.9	21.9	36.9	44.2	56.5	36.0	47.9	60.3	38.5	54.1
	Δ∑E <sup>3</sup>	53.4	124.1	67.2	67.3	132.9	83.3	143.5	33.4	118.3	45.1	47.7	121.4	63.6	135.7
14	π <sub>C=N</sub> →σ* <sub>C2-H</sub>	0.0	0.0	0.0	16.6	14.3	17.2	14.8	0.0	0.0	0.0	14.4	14.0	14.9	14.6
15	π <sub>C=N</sub> →σ* <sub>C3-H</sub>	0.0	0.0	16.5	0.0	0.0	17.2	14.8	0.0	0.0	17.0	0.0	0.0	17.8	14.6
	∑E <sub>14-15</sub>	0.0	0.0	16.5	16.6	14.3	34.4	29.6	0.0	0.0	17.0	14.4	14.0	32.7	29.2
25	σ <sub>C2-H</sub> →σ* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	16.8	15.6	20.0	18.1	0.0	0.0	0.0	19.5	15.3	23.0	17.4
26	σ <sub>C3-H</sub> →σ* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	13.2	0.0	0.0	15.8	18.1	0.0	0.0	13.5	0.0	0.0	15.2	17.4
27	σ <sub>C2-H</sub> →π* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	34.4	34.4	33.8	32.8	0.0	0.0	0.0	33.9	31.7	33.9	30.3
28	σ <sub>C3-H</sub> →π* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	34.6	0.0	0.0	33.9	32.8	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	31.7	30.3
	∑E <sub>25-28</sub>	0.0	0.0	47.8	51.2	50.0	103.5	101.8	0.0	0.0	46.5	53.4	47.0	103.8	95.4
	Δ∑E <sup>4</sup>	0.0	0.0	-31.3	-34.6	-35.7	-69.1	-72.2	0.0	0.0	-29.5	-39.0	-33.0	-71.1	-66.2
	∑E(1-15)	142.1	228.3	170.4	175.4	255.3	209.4	287.3	194.3	352.4	226.0	238.4	381.1	273.9	407.0
	∑E(16-28)	39.1	63.3	75.8	84.9	107.1	130.3	155.4	104.6	190.6	143.0	168.1	236.4	207.3	278.2
	Δ∑E=∑E(1-15) - ∑E(16-28)	103.0	165.0	94.6	90.5	148.2	79.1	131.9	89.7	161.8	83.0	70.3	144.7	66.6	128.8

Note: <sup>a</sup> - shows the interaction whose energy ≥2.1 kJ/mol

## Main interaction influencing on inversion energy of the N atom in imines (Ia-c, IIa-c)

## Основные взаимодействия, влияющие на энергетику процесса инверсии атома N в имидах (Ia-c, IIa-c)

R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> C=NR <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> C=NH (Ia)		MeHC=NH (Ib)			Me <sub>2</sub> C=NH (Ic)		H <sub>2</sub> C=NMe (IIa)		MeHC=NMe (IIb)			Me <sub>2</sub> C=NMe (IIc)		
	GS	TS	E-GS	Z-GS	TS	GS	TS	GS	TS	E-GS	Z-GS	TS	GS	TS	
State	Energy of interaction, kJ/mol														
Interactions <sup>a</sup>															
1	nN→σ <sub>C1-H</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	52.9	103.9	52.4	56.1	103.4	56.5	104.0
	nN→σ* <sub>C1-H</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-30.2	-83.5	-29.4	-36.0	-82.7	-36.5	-84.3
	σ <sub>C1-H</sub> →RY* <sub>N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-2.1	-10.7	-7.4	-7.1	-11.6	-7.2	-13.5
	ΣE <sup>1</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.6	9.7	15.6	13.0	9.1	12.8	6.2
	ΔΣE <sup>1</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-10.9		-6.5	-3.9		-6.6	
2	π <sub>C=N</sub> →σ <sub>C1-H</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	49.8	50.6	51.0	50.0	51.1	51.6	51.9
	π <sub>C=N</sub> →σ* <sub>C1-H</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-26.9	-22.9	-27.6	-24.2	-23.6	-24.4	-23.9
	σ <sub>C1-H</sub> →π* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-28.0	-40.8	-25.2	-27.6	-38.8	-25.9	-37.0
	σ <sub>C=N</sub> →σ <sub>C1-H</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.2	0.0	14.1	10.8	0.0	10.6	0.0
	σ <sub>C1-H</sub> →σ* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-14.4	-40.1	-14.0	-17.6	-40.2	-18.6	-41.3
	ΣE <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.3	-53.2	-1.7	-8.6	-51.5	-6.7	-50.3
	ΔΣE <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-47.9		-49.8	-42.9		-43.6	
3	nN→RY* <sub>H1(C1)</sub>	-2.6	-6.5	-3.7	-2.6	-6.3	-2.7	-7.5	-8.7	-6.6	-8.5	-7.7	-6.0	-7.9	-7.6
	CR <sub>N</sub> →RY* <sub>H1(C1)</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.1	0.0	-3.2	-2.8	-2.8	-3.4	-2.7	-6.2	-3.8	-5.9
	ΣE <sup>3</sup>	-2.6	-6.5	-3.7	-2.6	-9.4	-2.7	-10.7	-11.5	-9.4	-11.9	-10.4	-12.2	-11.7	-13.5
	ΔΣE <sup>3</sup>	-3.9		-5.7	-6.8		-8.0		2.1		-0.3	-1.8		-1.8	
4	CR <sub>C1</sub> →σ <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	0.0	0.0	5.6	0.0	5.9
	CR <sub>C1</sub> →σ* <sub>C=N</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-2.5	-12.6	-2.3	-3.0	-12.7	-3.2	-12.9
	σ <sub>C=N</sub> →RY* <sub>H1(C1)</sub>	0.0	-2.1	0.0	0.0	-6.2	0.0	-6.4	-5.6	-16.3	-7.0	-6.4	-20.5	-7.2	-21.4
	π <sub>C=N</sub> →RY* <sub>H1(C1)</sub>	0.0	0.0	-2.3	-2.1	-2.1	-2.3	-2.1	0.0	0.0	-2.3	-2.8	-3.5	-3.0	-3.8
	ΣE <sup>4</sup>	0.0	-2.1	-2.3	-2.1	-8.3	-2.3	-8.5	-8.1	-23.1	-11.6	-12.2	-31.1	-13.4	-32.2
	ΔΣE <sup>4</sup>	-2.1		-6.0	-6.2		-6.2		-15.0		-19.5	-18.9		-18.8	
5	σ <sub>N-H1(C1)</sub> →σ* <sub>C=N</sub>	0.0	-2.2	0.0	0.0	-4.1	0.0	-6.1	0.0	-7.6	0.0	0.0	-9.7	0.0	-12.3
	σ <sub>C=N</sub> →σ* <sub>N-H1(C1)</sub>	0.0	-2.8	0.0	0.0	-3.3	0.0	-4.0	0.0	-7.0	0.0	0.0	-6.9	0.0	-7.3
	ΣE <sup>5</sup>	0.0	-5.0	0.0	0.0	-7.4	0.0	-10.1	0.0	-14.6	0.0	0.0	-16.6	0.0	-19.6
	ΔΣE <sup>5</sup>	-5.0		-7.4	-7.4		-10.1		-14.6		-16.6	-16.6		-19.6	
	ΣΣE <sup>1-5</sup>	-2.6	-13.6	-6.0	-4.7	-25.1	-5.0	-29.3	-4.3	-90.6	-9.6	-18.2	-102.3	-19.0	-109.4
	ΔΣΣE <sup>1-5</sup>	-11.0		-19.1	-20.4		-24.3		-86.3		-92.7	-84.1		-90.4	
6	nN→CR <sub>C</sub>	12.8	0.0	12.1	15.6	0.0	15.0	0.0	12.6	0.0	11.4	12.2	0.0	10.9	0.0
	nN→RY* <sub>C</sub>	-21.1	-9.4	-26.4	-23.8	-10.7	-27.8	-14.1	-18.0	-10.5	-21.1	-20.3	-9.3	-23.6	-7.3
	CR <sub>N</sub> →RY* <sub>C</sub>	-18.6	-20.0	-18.8	-19.1	-21.3	-23.3	-25.0	-13.0	-16.2	-18.0	-16.7	-16.8	-20.0	-20.5
	CR <sub>C</sub> →RY* <sub>N</sub>	-6.2	-4.8	-4.0	-4.9	-3.3	-4.9	-2.9	-9.0	-7.2	-7.1	-6.3	-4.3	-5.0	-2.9
	ΣE <sup>6</sup>	-33.1	-34.2	-37.1	-32.2	-35.3	-41.0	-42.0	-27.4	-33.9	-34.8	-31.1	-30.4	-37.7	-30.7
	ΔΣE <sup>6</sup>	-1.1		1.8	-3.1		-1.0		-6.5		4.4	0.7		7.0	
7	CR <sub>C</sub> →σ* <sub>N-H1(C1)</sub>	0.0	19.1	0.0	0.0	19.7	0.0	20.1	0.0	11.9	0.0	0.0	12.3	0.0	12.3
	CR <sub>C</sub> →σ* <sub>N-H1(C1)</sub>	0.0	-14.0	0.0	0.0	-13.9	0.0	-13.8	-4.4	-21.8	-4.4	-5.1	-21.5	-5.1	-21.1
	σ <sub>N-H1(C1)</sub> →RY* <sub>C</sub>	-13.5	-21.7	-11.5	-15.1	-18.5	-13.7	-19.0	-11.6	-18.8	-10.5	-11.5	-16.8	-12.7	-13.3
	ΣE <sup>7</sup>	-13.5	-16.6	-11.5	-15.1	-12.7	-13.7	-12.7	-16.0	-28.7	-14.9	-16.6	-26.0	-17.8	-22.1
	ΔΣE <sup>7</sup>	-3.1		-1.2	2.4		1.0		-12.7		-11.1	-9.4		-4.3	
	ΣΣE <sup>6,7</sup>	-46.6	-50.8	-48.6	-47.3	-48.0	-54.7	-54.7	-43.4	-62.6	-49.7	-47.7	-56.4	-55.5	-52.8
	ΔΣΣE <sup>6,7</sup>	-4.2		0.6	-0.7		0.0		-19.2		-6.7	-8.7		2.7	

Note: <sup>a</sup> - shows the interaction whose energy ≥2.1 kJ/mol

Table S2  
continued

$R_2R_3C=NR_1$		$H_2C=NH$ (Ia)		$MeHC=NH$ (Ib)		$Me_2C=NH$ (Ic)		$H_2C=NMe$ (IIa)		$MeHC=NMe$ (IIb)		$Me_2C=NMe$ (IIc)			
State		GS	TS	E-GS	Z-GS	TS	GS	TS	GS	TS	E-GS	Z-GS	TS	GS	TS
Interactions <sup>a</sup>		Energy of interaction, kJ/mol													
8	$nN \rightarrow \sigma_{C-H2,3(C2,3)}$	60.9	145.2	59.6	55.9	138.5	57.2	133.3	77.5	156.0	74.8	75.4	149.3	77.2	145.0
	$nN \rightarrow \sigma^*_{C-H2,3(C2,3)}$	-53.1	-168.5	-49.5	-63.2	-168.7	-61.2	-169.6	-62.5	-174.8	-58.9	-81.1	-178.9	-79.4	-182.2
	$\sum E^8$	7.8	-23.3	10.1	-7.3	-30.2	-4.0	-36.3	15.0	-18.8	15.9	-5.7	-29.6	-2.2	-37.2
	$\Delta \sum E^8$	-31.1		-40.3	-22.9		-32.3		-33.8		-45.5	-23.9		-35.0	
9	$\sigma_{N-H1(C1)} \rightarrow \sigma_{C-H2,3(C2,3)}$	57.3	11.8	50.5	59.7	13.1	52.9	12.8	41.1	8.8	36.7	39.4	8.1	32.6	7.1
	$\sigma_{N-H1(C1)} \rightarrow \sigma^*_{C-H2,3(C2,3)}$	-33.2	0.0	-41.7	-32.8	-4.1	-44.0	-10.8	-15.1	0.0	-22.2	-14.5	-2.8	-22.7	-7.6
	$\sigma_{C-H2,3(C2,3)} \rightarrow \sigma^*_{N-H1(C1)}$	-20.0	-26.1	-14.2	-20.1	-26.1	-14.9	-25.2	-28.7	-43.7	-20.6	-34.6	-42.9	-26.6	-41.0
	$\sum E^9$	4.1	-14.3	-5.4	6.8	-17.1	-6.0	-23.2	-2.7	-34.9	-6.1	-9.7	-37.6	-16.7	-41.5
	$\Delta \sum E^9$	-18.4		-11.7	-23.9		-17.2		-32.2		-31.5	-27.9		-24.8	
10	$\sigma_{C-H2,3(C2,3)} \rightarrow RY^*_N$	-12.9	-18.3	-9.8	-8.7	-13.8	-7.0	-11.7	-15.5	-12.8	-15.4	-13.3	-17.4	-11.9	-13.1
	$\sum E^{10}$	-12.9	-18.3	-9.8	-8.7	-13.8	-7.0	-11.7	-15.5	-12.8	-15.4	-13.3	-17.4	-11.9	-13.1
	$\Delta \sum E^{10}$	-5.4		-4.0	-5.1		-4.7		2.7		-2.0	-4.1		-1.2	
	$\sum \sum E^{8-10}$	-1.0	-55.9	-5.1	-9.2	-61.1	-17.0	-71.2	-3.2	-66.5	-5.6	-28.7	-84.6	-30.8	-91.8
	$\Delta \sum \sum E^{8-10}$	-54.9		-56.0	-51.9		-54.2		-63.3		-79.0	-55.9		-61.0	
	$\sum \sum E^i$	-50.2	-120.3	-59.7	-61.2	-134.2	-76.7	-155.2	-50.9	-219.7	-64.9	-94.6	-243.3	-105.3	-254.0
	$\Delta \sum \sum E^i$	-70.2		-74.5	-73.0		-78.5		-168.8		-178.4	-148.7		-148.7	
	$E_c$	312.2	472.5	304.1	323.6	476.8	326.9	487.6	547.1	893.7	545.7	582.4	902.9	584.1	906.4
	$\Delta E_c$	160.3		172.7	153.2		160.7		346.6		357.2	320.5		322.3	

Note: <sup>a</sup> – shows the interaction whose energy  $\geq 2.1$  kJ/mol