

УДК 547.233.1:544.122.2:544.18

Ю.А. Чертихина ^a, Н.В. Куцик-Савченко ^a, О.С. Лебедь ^a, А.С. Либ ^a, А.В. Цыганков ^b,
А.В. Просяник ^a

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ АТОМА АЗОТА И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА

^a ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

^b Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Методом DFT (PBE96) в базисном наборе def2-tzvprr рассчитаны электронные параметры атомов азота и внутримолекулярные взаимодействия в основных и переходных состояниях инверсии аминов H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$). Установлено, что электроноакцепторная способность заместителей XH_n оказывает доминирующее влияние на изменение электронных параметров атомов азота; ее повышение приводит к уменьшению заряда на атоме азота и увеличению s-характера и заселенности неподеленной электронной пары (НЭП). Все рассматриваемые параметры коррелируют с χ - и σ_i -константами заместителей; при отдельном рассмотрении аминов, содержащих атомы X только одного периода, коэффициенты корреляций повышаются. Обнаружено, что значения ρ для аминов, в которых атомы X являются элементами второго или третьего периодов, значительно отличаются. Вероятными причинами, способными вызывать различную восприимчивость электронных параметров аминов, содержащих атомы X разных периодов, к изменению электроноакцепторности заместителей XH_n не могут быть изменения энергий донорно-акцепторных взаимодействий, s-характера и заселенности НЭП; установлено их подчиненное влияние по сравнению с влиянием электроноакцепторности заместителей XH_n . Отрицательный заряд на атоме азота уменьшается с увеличением s-характера и электронной заселенности НЭП, а также со снижением энергий двухэлектронных донорно-акцепторных взаимодействий, способствующих оттоку электронной плотности от атома азота. s-Характер и электронная заселенность НЭП увеличиваются со снижением энергий донорно-акцепторных взаимодействий, способствующих уменьшению электронной плотности на атоме азота. С ростом электроноакцепторной способности заместителей XH_n уменьшаются суммарные положительные заряды групп XH_n и атомов водорода при атомах азота. Показана большая достоверность отражения электроноакцепторности заместителей χ -константами по сравнению с σ_i -константами; атом хлора является более слабым акцептором электронов по сравнению с аминогруппой.

Ключевые слова: амины, инверсия, внутримолекулярные взаимодействия, электроотрицательность, заряд, корреляционный анализ.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-55-63

Введение

В предыдущей работе на примере замещенных аминов H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$) нами показана взаимосвязь электроотрицательности заместителей у атома азота и внутримолекулярных донорно-акцепторных и четырёхэлектронных взаимодействий с

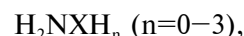
барьерами инверсии атома азота [1]. Установлено, что расчетные значения барьеров инверсии (ΔE_i^{\ddagger}) рассмотренных аминов, содержащих в заместителях XH_n элементы второго или третьего периодов (за исключением атомов C и Cl), коррелируют с χ - и σ_i -константами заместителей и возрастают с повышением электроотрицатель-

ности заместителей. Внутримолекулярные взаимодействия имеют подчиненное значение и в целом способствуют снижению барьеров инверсии с увеличением электроотрицательности заместителей XH_n в пределах периода (за исключением CH_3 и Cl). Основной вклад в уменьшение барьеров вносят донорно-акцепторные взаимодействия, как правило, возрастающие в переходных состояниях инверсии. Четырехэлектронные взаимодействия между σ -связями атомов азота или неподеленными электронными парами (НЭП) атомов азота и гетероатомов X , наоборот, способствуют повышению барьеров инверсии. Наблюдающиеся энергии взаимодействий НЭП атомов азота с орбиталями Ридберга гетероатомов (в том числе, и взаимодействий $nN \rightarrow 3dS$) отрицают их существенный и, тем более, доминирующий вклад в понижение барьеров инверсии аминов, содержащих гетероатомы третьего периода, по сравнению с аминами, содержащими гетероатомы второго периода той же группы. Небольшие барьеры инверсии соответствующих аминов обусловлены, прежде всего, низкой электроотрицательностью заместителей XH_n (кроме атома Cl).

Настоящая работа является логическим продолжением статьи [1] и посвящена исследованию взаимосвязи между электронными параметрами атома азота и внутримолекулярными взаимодействиями в основных и переходных состояниях инверсии аминов H_2NXH_n .

Методика расчетов

В качестве объектов исследования выбраны изоэлектронные N-производные аммиака I–VIII, в которых минимизировано стерическое влияние заместителей у атома азота на барьеры инверсии:



где $XH_n = CH_3$ (I), NH_2 (II), OH (III), F (IV), SiH_3 (V), PH_2 (VI), SH (VII), Cl (VIII).

Расчеты проведены с использованием метода DFT (PBE96 [2]) в базисном наборе атомных функций def2-tzvp [3] при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [4,5]. 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 [6]. Схема NPA была использована для получения значений атомных заселенностей и зарядов.

Найденные для атомов азота значения зарядов (q^N), вкладов s-орбиталей в гибридизацию неподеленных электронных пар (%s), электронных заселенностей НЭП (N^{LP}), суммарных зарядов заместителей (q^{XH_n}) и атомов водорода при атоме азота (q^{2H}), а также сумм энергий внутри-

Таблица 1

Электронные параметры и энергии внутримолекулярных взаимодействий в основных и переходных состояниях инверсии аминов H_2NXH_n I–VIII

	XH_n	q^N, e	q^{XH_n}, e	q^{2H}, e	%s	N^{LP}, e	$\Sigma E1^a)$	$\Sigma E2^b)$
Me	OC	-0,812	0,120	0,694	22,46	1,955	57,2	55,5
	ПС	-0,866	0,122	0,744	0,00	1,935	77,3	60,2
NH2	OC	-0,663	0,000	0,663	24,62	1,970	0,00	39,2
	ПС	-0,715	0,010	0,705	0,00	1,951	46,6	46,3
OH	OC	-0,540	-0,116	0,656	35,19	1,994	-24,4	12,4
	ПС	-0,614	-0,094	0,708	0,08	1,980	-24,6	12,8
F	OC	-0,398	-0,251	0,648	44,66	1,997	-15,2	7,2
	ПС	-0,519	-0,218	0,736	0,00	1,995	7,6	0,0
SiH3	OC	-1,244	0,466	0,778	9,71	1,915	69,1	70,5
	ПС	-1,267	0,473	0,794	0,00	1,908	-83,6	55,8
PH2	OC	-1,102	0,344	0,758	12,82	1,922	46,0	58,1
	ПС	-1,130	0,354	0,777	0,00	1,905	-57,2	41,8
SH	OC	-0,938	0,206	0,732	24,58	1,958	22,1	43,4
	ПС	-0,997	0,236	0,760	0,08	1,924	-36,6	35,9
Cl	OC	-0,762	0,051	0,712	37,90	1,991	11,8	24,9
	ПС	-0,893	0,117	0,776	0,00	1,982	-30,5	0,0

Примечания: ^{a)} – учтена энергия взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$, $nN \rightarrow RY_{X,H}^*$, $nN \rightarrow RY_{H,N}^*$, $\sigma_{N-H} \rightarrow RY_{X,H}^*$, $\sigma_{N-H} \rightarrow RY_{H,N}^*$, $\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{X-H}^*$, $\sigma_{N-H} \rightarrow \sigma_{N-X}^*$, $nX \rightarrow RY_{N,H}^*$, $nX \rightarrow RY_{H,N}^*$, $\sigma_{X-H} \rightarrow RY_{N,H}^*$, $\sigma_{X-H} \rightarrow \sigma_{N-H}^*$; ^{b)} – учтена энергия взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$, $nN \rightarrow RY_{X,H}^*$, $nN \rightarrow RY_{H,N}^*$.

молекулярных взаимодействий (ΣE_i) приведены в табл. 1. Полные данные по энергиям внутримолекулярных донорно-акцепторных и четырехэлектронных взаимодействий приведены в работе [1].

При выполнении работы учитывались обнаруженные ранее закономерности [1,7]. Электронные параметры и данные внутримолекулярных взаимодействий аминов I–VIII, независимо от характера заместителей у атома азота, как правило, удовлетворительно коррелируют с электроотрицательностью заместителей (χ) [8] и не обнаруживают корреляций при использовании соответствующих индукционных констант (σ_i) [8]. При отдельном рассмотрении данных для аминов I–IV, содержащих у атома азота элементы второго периода (подгруппа А), и аминов V–VIII, содержащих элементы третьего периода (подгруппа Б), коэффициенты корреляции повышаются, особенно, при использовании σ_i -констант. Наблюдающиеся отличия обусловлены разным характером (свойствами) χ - и σ_i -констант, которые не коррелируют между собой для заместителей XH_n , в которых атомы Х являются элементами разных периодов ($r=0,733$), и коррелируют при раздельном рассмотрении аминов, содержащих в заместителях элементы второго либо третьего периодов (табл. 2, уравнения 1, 2). Поэтому влияние заместителей XH_n на суммы энергий внутримолекулярных взаимодействий и электронные параметры аминов I–VIII, как правило, предпочтительнее рассматривать, используя χ -константы; в дальнейшем, при раздельном анализе зависимостей для аминов подгрупп А и Б будут приводиться данные лучших корреляций с χ - или σ_i -константами.

Результаты и обсуждение

А отрицательные заряды на атомах азота (q^N) в основных и переходных состояниях инверсии аминов I–VIII должны уменьшаться пропорционально увеличению электроотрицательности заместителей XH_n . Действительно, значения q^N хорошо коррелируют с χ -константами заместителей у атома азота, уменьшаясь с увеличением электроотрицательности последних (табл. 2, уравнения 3, 4); аналогичные корреляции с σ_i -константами отсутствуют ($r=0,607$ (ОС), $0,537$ (ПС)). При отдельном рассмотрении аминов I–IV и V–VIII не только повышаются коэффициенты корреляций значений q^N с χ -константами, но наблюдаются корреляции и с σ_i -константами заместителей (табл. 2, уравнения 5–12). Предполагая для аминов I–IV и V–VIII идентичное влияние электроакцептор-

ных свойств заместителей на изменение зарядов q^N , можно было бы ожидать, что значения ρ для них будут примерно одинаковыми. В действительности же соотношение значений ρ для подгрупп Б и А $\eta_{\chi}^{q^N}$ (коэффициент пропорциональности $\eta_{\chi}^{q^N} = \rho_{\chi}^{q^N B} / \rho_{\chi}^{q^N A}$, где Х – χ , σ_i , %s, N^{LP} или ΣE_i), независимо от используемых констант, значительно отличаются и составляют 1,43 (ОС) и 1,31 (ПС), то есть, должны быть факторы, вызывающие это различие. Возможными причинами большей чувствительности значений q^N аминов V–VIII по сравнению с аминами I–IV к изменению электроакцепторности заместителей может быть изменение вкладов s-орбиталей в гибридизацию НЭП атомов азота, электронных заселенностей НЭП и энергий внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий, в которых участвуют орбитали σ -связей и НЭП атома азота (ΣE_i). Определить относительные вклады указанных факторов на величины зарядов q^N нельзя, поскольку они прямо или косвенно обусловлены изменением электроотрицательности заместителей. Однако оценить их влияние на изменение значений q^N представляется возможным.

Отрицательные заряды q^N в переходных состояниях инверсии аминов I–VIII по сравнению с основными состояниями возрастают вследствие увеличения эффективной электроотрицательности атома азота при переходе из sp^3 - в sp^2 -гибридное состояние; в случае аминов I–IV и V–VIII они коррелируют с s-характером НЭП (ОС), снижаясь с увеличением доли s-орбиталей (табл. 2, уравнения 13, 14). Таким образом, значения q^N уменьшаются симбатно увеличению как χ (σ_i)-констант заместителей XH_n , так и s-характера НЭП. Однако, в отличие от корреляций с χ (σ_i)-константами, коэффициент $\eta_{\%s}^{q^N}$ меньше единицы (0,94), то есть, градиент изменения q^N больше для подгруппы А. Соответственно, наблюдаемое изменение значений q^N в зависимости от s-характера НЭП способствует снижению чувствительности аминов V–VIII по сравнению с аминами I–IV к изменению электроакцепторности заместителей и не может быть причиной наблюдающегося различия коэффициентов ρ в уравнениях 5–12.

В то же время, значения q^N уменьшаются с возрастанием величин %s, то есть, со снижением степени гибридизации атома азота и повышением его эффективной электроотрицательности, что должно было бы, наоборот, приводить к увеличению отрицательного заряда на атоме азота. Антибатное изменение функций q^N и %s

Таблица 2

Данные корреляций χ - и σ_i -констант, энергий внутримолекулярных взаимодействий и электронных параметров атома азота в ОС и ПС инверсии аминов I–VIII ($Y=\rho X+C$)

Номер уравнения	Амины	Состояние	X	Y	ρ	C	s	r
1	I–IV	–	χ	σ_i	0,324	–0,85	0,05	0,966
2	V–VIII	–	χ	σ_i	0,333	–0,60	0,03	0,988
3	I–VIII	ОС	χ	q^N	0,395	–1,94	0,06	0,972
4	I–VIII	ПС	χ	q^N	0,351	–1,88	0,07	0,963
5	I–IV	ОС	χ	q^N	0,285	–1,55	0,01	0,999
6	V–VIII	ОС	χ	q^N	0,407	–2,01	0,02	0,997
7	I–IV	ПС	χ	q^N	0,240	–1,47	0,01	0,999
8	V–VIII	ПС	χ	q^N	0,315	–1,84	0,02	0,990
9	I–IV	ОС	σ_i	q^N	0,827	–0,78	0,04	0,971
10	V–VIII	ОС	σ_i	q^N	1,179	–1,27	0,05	0,975
11	I–IV	ПС	σ_i	q^N	0,686	–0,83	0,04	0,957
12	V–VIII	ПС	σ_i	q^N	0,906	–1,27	0,05	0,961
13	I–IV	ОС	%s	q^N	0,017	–1,129	0,05	0,964
14	V–VIII	ОС	%s	q^N	0,016	–1,350	0,04	0,981
15	I–IV	ОС	N^{LP}	q^N	8,472	–17,37	0,05	0,963
16	V–VIII	ОС	N^{LP}	q^N	5,806	–12,31	0,04	0,978
17	I–IV	ПС	N^{LP}	q^N	5,397	–11,29	0,03	0,982
18	V–VIII	ПС	N^{LP}	q^N	3,805	–8,42	0,09	0,842
19	I–IV	ОС	ΣE_1	q^N	–0,004	–0,59	0,09	–0,857
20	V–VIII	ОС	ΣE_1	q^N	–0,008	–0,72	0,04	–0,979
21	I–IV	ПС	ΣE_1	q^N	–0,003	–0,60	0,08	–0,835
22	V–VIII	ПС	ΣE_1	q^N	–0,007	–0,73	0,03	–0,982
23	I–VIII	ОС	χ	$q^{X_{Hn}}$	–0,332	1,06	0,01	–0,985
24	I–VIII	ПС	χ	$q^{X_{Hn}}$	–0,319	1,04	0,01	–0,975
25	I–IV	ОС	χ	q^{2H}	–0,031	0,768	0,01	–0,952
26	V–VIII	ОС	χ	q^{2H}	–0,057	0,883	0,00	–0,997
27	I–VIII	ОС	χ	%s	16,3	–20,3	4,20	0,938
28	I–IV	ОС	σ_i	%s	48,9	21,1	1,58	0,988
29	V–VIII	ОС	σ_i	%s	73,6	5,25	1,96	0,988
30	V–VII	ОС	ΣE_2	%s	–0,515	46,51	3,46	–0,958
31	I–IV	ОС	ΣE_2	%s	–0,422	43,80	3,55	–0,938
32	V–VIII	ОС	ΣE_2	%s	–0,644	52,94	2,10	–0,987
33	I–VIII	ОС	χ	N^{LP}	0,042	1,84	0,01	0,938
34	I–VIII	ПС	χ	N^{LP}	0,047	1,81	0,01	0,935
35	I–IV	ОС	σ_i	N^{LP}	0,094	1,96	0,01	0,971
36	V–VIII	ОС	σ_i	N^{LP}	0,203	1,90	0,00	0,995
37	I–IV	ПС	σ_i	N^{LP}	0,130	1,94	0,00	0,994
38	V–VIII	ПС	σ_i	N^{LP}	0,189	1,89	0,02	0,905
39	I–VIII	ОС	ΣE_2	N^{LP}	–0,001	2,01	0,01	–0,948
40	I–VIII	ПС	ΣE_2	N^{LP}	–0,001	1,99	0,02	–0,843
41	I–IV	ОС	ΣE_2	N^{LP}	–0,001	2,00	0,00	–1,000
42	V–VIII	ОС	ΣE_2	N^{LP}	–0,002	2,03	0,01	–0,983
43	I–IV	ПС	ΣE_2	N^{LP}	–0,001	1,99	0,00	–0,998
44	V–VIII	ПС	ΣE_2	N^{LP}	–0,001	1,98	0,01	–0,964

свидетельствует о минорном вкладе значений %s в наблюдаемые величины q^N по сравнению с электроноакцепторной способностью заместителей; в противном случае отрицательный заряд на атоме азота должен возрастать с увеличением s-характера НЭП.

Отрицательные заряды на атомах азота в ОС и ПС аминов I–IV и V–VIII также коррелируют с электронными заселенностями НЭП (табл. 2, уравнения 15–18), снижаясь с увеличением значений N^{LP} . Как и в предыдущем случае, коэффициенты η^{qN}_{NLP} в ОС и ПС меньше единицы (0,69 и 0,71, соответственно), то есть, градиент изменения q^N больше для подгруппы А. Следовательно, наблюдаемое изменение значений q^N в зависимости от электронных заселенностей НЭП также способствует снижению чувствительности аминов V–VIII по сравнению с аминами I–IV при изменении электроноакцепторности заместителей XN_n и не может быть причиной наблюдающегося различия коэффициентов ρ в уравнениях 5–12.

С другой стороны, отрицательные заряды на атомах азота уменьшаются с увеличением электронной заселенности НЭП атома азота. Противоположное направление векторов значений q^N и N^{LP} указывает на подчиненный вклад последних в величины зарядов на атомах азота по сравнению с электроноакцепторной способностью заместителей; в противном случае отрицательные заряды q^N должны возрастать с увеличением значений N^{LP} .

Двухэлектронные донорно-акцепторные взаимодействия вследствие переноса электронной плотности от донора к акцептору непосредственно влияют на величину отрицательного заряда на атоме азота. При анализе рассматривалось влияние арифметической суммы энергий взаимодействий, участвующих в переносе электронной плотности от атома азота и к нему (ΣE_1) [7,9–12]; при этом взаимодействия, способствующие уменьшению электронной плотности на атоме азота (типа $nN \rightarrow \sigma^*_{X-H}$, $nN \rightarrow RY^*_X$ и $\sigma_{N-H} \rightarrow RY^*_X$), учитывались со знаком «+», увеличению (типа $nX \rightarrow RY^*_N$, $\sigma_{X-H} \rightarrow RY^*_N$ и $\sigma_{X-H} \rightarrow \sigma^*_{N-H}$) – со знаком «–» (табл. 1). Отрицательные заряды на атомах азота в ОС и ПС аминов I–IV изменяются симбатно суммам донорно-акцепторных взаимодействий и коррелируют с ними в случае аминов V–VIII, снижаясь с уменьшением энергий ΣE_1 (табл. 2, уравнения 19–22), способствующих оттоку электронной плотности от атома азота. Таким образом, значения q^N уменьшаются с увеличением χ (σ_i)-констант и снижением

энергий ΣE_1 . В отличие от коэффициентов $\eta^{qN}_{\%s}$ и η^{qN}_{NLP} , коэффициенты $\eta^{qN}_{\Sigma E_1}$ в ОС и ПС значительно больше единицы (2,00 и 2,33, соответственно), то есть, градиент изменения q^N существенно больше для подгруппы Б. Но в этом случае, учитывая противоположные направления векторов изменений зарядов q^N от χ (σ_i)-констант и ΣE_1 (разные знаки ρ в уравнениях 5–12 и 19–22), наблюдаемое изменение сумм ΣE_1 должно способствовать уменьшению коэффициентов $\eta^{qN}_{\chi(\sigma_i)}$. Следовательно, рассматриваемые донорно-акцепторные взаимодействия также не могут быть ответственны за большую восприимчивость электронных параметров аминов V–VIII по сравнению с аминами I–IV к изменению электроотрицательности заместителей XN_n .

В то же время, отрицательные заряды на атомах азота снижаются с уменьшением значений ΣE_1 , то есть, с увеличением энергий взаимодействий, способствующих смещению электронной плотности к атому азота. Анализ наблюдающегося изменения зарядов на атомах азота и противоположного направления векторов функций q^N от значений χ (σ_i)-констант и сумм ΣE_1 указывает на доминантный вклад электроноакцепторной способности заместителей в величины зарядов по сравнению с суммами ΣE_1 ; в противном случае отрицательные заряды на атомах азота должны возрастать с увеличением χ (σ_i)-констант. Учитывая, что изменение всех рассматриваемых факторов – как s-характера и электронной заселенности НЭП, так и донорно-акцепторных взаимодействий – при повышении электроотрицательности заместителей (атомов X в пределах периода) должно приводить к увеличению отрицательных зарядов на атомах азота, следует признать, что влияние электроотрицательности заместителей на изменение значений q^N является доминирующим и больше суммарного влияния остальных факторов.

Суммарные заряды заместителей XN_n (q^{XN_n}) в аминах I–VIII в ОС и ПС инверсии атома азота, как и следовало ожидать, снижаются с увеличением их электроотрицательности (табл. 2, уравнения 23, 24). При отдельном рассмотрении аминов I–IV и V–VIII коэффициенты корреляции возрастают и выше при использовании χ -констант ($r=0,990-0,999$), чем σ_i -констант ($r=0,957-0,982$), что указывает на большую достоверность отражения χ -константами электроноакцепторности заместителей. Особенно наглядно это видно при сравнении данных для хлорамина VIII и гидразина II – исходя из значений χ -констант и значений q^{XN_n} атом хлора

является более слабым акцептором электронов по сравнению с аминогруппой, тогда как по данным σ_i -констант – наоборот. При этом электроотрицательность аминогруппы увеличивается в ПС, что хорошо прослеживается как по увеличению отрицательных зарядов на атомах азота, так и суммарных положительных зарядов на атомах водорода аминогруппы (q^{2H} , табл. 1).

Необходимо отметить, что значения q^{2H} в ОС аминов I–IV и V–VIII уменьшаются с ростом электроотрицательности заместителей XN_n (табл. 2, уравнения 25, 26); соответственно, уменьшается поляризация связей N–H и N–X. Наибольшим положительным зарядом обладают атомы водорода связей N–H в силилаmine V, наименьшим – в фтораmine IV; поляризация связей N–H (разность зарядов q^{2H} и q^N) максимальна в случае амина V (2,022) и минимальна у амина IV (1,255). Тогда, со статической точки зрения (распределения зарядов в изолированной нереагирующей молекуле) силиламин должен быть наиболее сильной H–N-кислотой, фторамина – самой слабой. По-видимому, в этом случае, относительная кислотность рассматриваемых аминов зависит только от динамического фактора – способности образующейся после ухода протона НЭП удерживать электроны, а не противоположно направленным статическим фактором, что требует дополнительного изучения. Возможно, атом азота представляет собой некий демпфер, нивелирующий изменение электроотрицательности заместителя XN_n – с увеличением электроотрицательности заместителя возрастает s-характер НЭП атома азота и, соответственно, уменьшается вклад s-орбитали атома азота в орбиталь, образующую σ -связь N–H, электроотрицательность последней снижается, что вызывает меньшую поляризацию этой связи. Предложенная схема объясняет наблюдающееся изменение значений q^{2H} .

Вклад s-орбитали в гибридную орбиталь НЭП атома азота (%s) должен зависеть от электроноакцепторности заместителя XN_n , вызывающей изменение эффективной электроотрицательности атома азота, и донорно-акцепторных взаимодействий, в которых участвует НЭП атома азота. Действительно, значения %s аминов I–VIII (табл. 1) коррелируют с χ -константами заместителей XN_n , коэффициенты корреляции с χ - и σ_i -константами возрастают при отдельном рассмотрении данных для аминов подгрупп А и Б (табл. 2, уравнения 27–29); вклад s-орбиталей увеличивается с ростом электроноакцепторной способности заместителей. При этом ко-

эффициенты пропорциональности η_{χ}^{s} и $\eta_{\sigma_i}^{s}$ составляют 1,57 и 1,50, соответственно, т.е., для аминов, содержащих атомы X третьего периода по сравнению с аминами, содержащими атомы X второго периода, наблюдается большая восприимчивость значений %s к изменению χ - и σ_i -констант.

s-Характер НЭП атомов азота в ОС аминов I–VIII изменяется антибатно суммам энергий донорно-акцепторных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$, $nN \rightarrow RY_{X}^*$ и $nN \rightarrow RY_{H}^*$ (табл. 1, ΣE_2 , табл. 2, уравнения 30–32) и коррелирует с ними, повышаясь с уменьшением сумм ΣE_2 . При этом коэффициент пропорциональности $\eta_{\Sigma E_2}^{s}$ равен 1,5, то есть, градиент изменения значений %s больше для подгруппы Б. В целом, s-характер НЭП повышается с увеличением χ (σ_i)-констант заместителей у атома азота и уменьшением энергий ΣE_2 . Учитывая противоположные направления векторов изменений значений %s от χ (σ_i)-констант и ΣE_2 (разные знаки γ в уравнениях 5–12 и 30–32), наблюдаемое изменение сумм ΣE_2 должно способствовать уменьшению коэффициентов $\eta_{\Sigma E_2}^{s}$. Следовательно, рассматриваемые донорно-акцепторные взаимодействия не могут отвечать за большую восприимчивость аминов V–VIII по сравнению с аминами I–IV к изменению электроотрицательности заместителей XN_n .

С другой стороны, s-характер НЭП на атоме азота повышается со снижением энергий ΣE_2 , способствующих уменьшению p-характера НЭП. Анализ наблюдающегося изменения значений %s и противоположного направления векторов функций %s от значений χ (σ_i)-констант и сумм ΣE_2 указывает на доминирующий вклад электроноакцепторной способности заместителей в изменение s-характера НЭП по сравнению с вкладом сумм ΣE_2 ; в противном случае, s-характер НЭП должен возрастать с увеличением сумм ΣE_2 .

Электронная заселенность НЭП атома азота (N^{LP}) в ОС и ПС инверсии аминов I–VIII также должна зависеть от электроноакцепторности заместителя XN_n , и донорно-акцепторных взаимодействий, в которых участвует НЭП атома азота. Значения N^{LP} аминов I–VIII (табл. 1) коррелируют с χ -константами заместителей XN_n , коэффициенты корреляции с χ - и σ_i -константами возрастают при отдельном рассмотрении данных для аминов подгрупп А и Б (табл. 2, уравнения 33–38); заселенность N^{LP} увеличивается с ростом электроноакцепторной способности заместителей. При этом коэффициенты пропорциональности η_{χ}^{NLP} ($\eta_{\sigma_i}^{NLP}$) в ОС и ПС составля-

ют 2,19 и 1,47 (2,15 и 1,45), соответственно, т.е. для аминов подгруппы Б по сравнению с аминами подгруппы А наблюдается большая восприимчивость значений N^{LP} к изменению электроотрицательности заместителей.

Электронная заселенность НЭП атомов азота в ОС и ПС аминов I–VIII изменяется антибатно суммам энергий донорно-акцепторных взаимодействий $nN \rightarrow \sigma_{X-H}^*$, $nN \rightarrow RY_X^*$ и $nN \rightarrow RY_H^*$ (табл. 1, ΣE_2 , табл. 2, уравнения 39–44) и коррелирует с ними, повышаясь с уменьшением сумм ΣE_2 . При этом коэффициенты пропорциональности $\eta_{\Sigma E_2}^{NLP}$ в ОС и ПС соответственно равны 2,0 и 1,0. В целом, значения N^{LP} возрастают с увеличением χ (σ_i)-констант и уменьшением энергий ΣE_2 . Учитывая противоположные направления векторов изменений значений $\eta_{\Sigma E_2}^{NLP}$ от χ (σ_i)-констант и ΣE_2 (разные знаки ρ в уравнениях 5–12 и 41–44), наблюдаемое изменение сумм ΣE_2 должно способствовать уменьшению коэффициентов $\eta_{\Sigma E_2}^{NLP}$. Следовательно, рассматриваемые донорно-акцепторные взаимодействия не могут быть причиной большей чувствительности аминов V–VIII по сравнению с аминами I–IV к изменению электроотрицательности заместителей XN_n .

С другой стороны, значения N^{LP} увеличиваются как с увеличением электроакцепторной способности заместителей, так и со снижением значений ΣE_2 , определяющих отток электронной плотности от НЭП атома азота. Анализ наблюдающегося изменения значений N^{LP} и противоположного направления векторов функций N^{LP} от значений χ (σ_i)-констант и сумм ΣE_2 указывает на доминирующий вклад значений сумм ΣE_2 на изменение заселенности НЭП по сравнению с вкладом электроакцепторной способности заместителей; в противном случае, значения N^{LP} должны уменьшаться с увеличением χ (σ_i)-констант.

Проведенный анализ вероятных причин, способных вызвать повышенную восприимчивость электронных параметров аминов V–VIII к изменению электроакцепторности заместителей XN_n , содержащих элементы X третьего периода, по сравнению с аминами I–IV, в которых атомы X являются элементами второго периода, показывает, что ими не могут быть энергии донорно-акцепторных взаимодействий ΣE_1 и ΣE_2 , s-характер и заселенность НЭП. В то же время, анализ интервалов изменения χ - и σ_i -констант заместителей для аминов подгрупп А и Б показывает, что он значительно больше для подгруппы А (1,45 и 0,44) по сравнению с

подгруппой Б (1,15 и 0,36). Соответственно, основным фактором, определяющим большие значения ρ для аминов V–VIII по сравнению с аминами I–IV при корреляциях исследуемых параметров с χ - и σ_i -константами заместителей, по видимому, являются меньшие интервалы изменения соответствующих констант, то есть, изменение электроакцепторности заместителей XN_n . Но практически во всех других корреляциях, в которых не участвуют χ - и σ_i -константы, также наблюдаются различные коэффициенты ρ . Конечно, электроакцепторность заместителей XN_n значительно влияет на анализируемые значения q^N , %s, N^{LP} и SE_i , однако наблюдающееся различие в значениях ρ в аминах I–IV и V–VIII, скорее всего, обусловлено разными свойствами внешних электронных оболочек атомов второго и третьего периодов; возможно, это большая диффузность (разрыхленность) электронных оболочек атомов третьего периода по сравнению с атомами второго периода.

Выводы

В изоэлектронных производных аммиака в основных и переходных состояниях инверсии увеличение электроакцепторной способности заместителей XN_n оказывает доминирующее влияние на изменение электронных параметров атомов азота и приводит к уменьшению зарядов на них и увеличению s-характера и заселенности НЭП. Все рассматриваемые параметры коррелируют с χ - и σ_i -константами заместителей; при отдельном рассмотрении аминов, содержащих атомы X только одного периода, коэффициенты корреляций повышаются. Как правило, значения ρ для аминов, в которых атомы X являются элементами второго или третьего периодов, значительно отличаются. Анализ вероятных причин, способных вызывать различную восприимчивость электронных параметров атома азота аминов, содержащих атомы X разных периодов, к изменению электроакцепторности заместителей XN_n показал, что ими не могут быть изменения энергий донорно-акцепторных взаимодействий ΣE_1 и ΣE_2 , s-характера и заселенности НЭП; установлено подчиненное влияние последних по сравнению с влиянием электроакцепторности заместителей XN_n . Показано, что отрицательный заряд на атоме азота уменьшается с увеличением s-характера и электронной заселенности НЭП, а также со снижением энергий двухэлектронных донорно-акцепторных взаимодействий, способствующих уменьшению отрицательного заряда. s-Характер и

електронна заселеність НЭП збільшується з зниженням енергій донорно-акцепторних взаємодій, сприяючи зменшенню електронної густини на атомі азота. З ростом електроакцепторної здатності замінювачів XH_n зменшуються сумарні позитивні заряди груп XH_n і атомів вуглецю при атомах азота. Показано велика достовірність відображення електроакцепторності замінювачів за допомогою χ -констант порівняно з σ -константами; атом хлору є більш слабким акцептором електронів порівняно з аміногрупою.

логії. – 2014. – № 1. – С.15-23.

11. Куцик-Савченко Н.В., Лебедь О.С., Просяник А.В. NH- і N-метиліміни формальдегіда, ацетальдегіда і ацетона: електронне строєння і бар'єри інверсії атома азота // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2015. – Т.23. – № 1. – С.21-29.

12. *N-Производные* формальдимини: взаємозв'язок між донорно-акцепторними внутримолекулярними взаємодіями і електронними параметрами атомів / Ю.А. Чертихіна, Н.В. Куцик-Савченко, А.В. Цыганков, А.В. Просяник // Вопр. хімії і хім. технології. – 2018. – № 1. – С.57-66.

Поступила в редакцію 07.12.2018

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Влияние* електроотрицательності замінювачів і внутримолекулярних взаємодій на бар'єри інверсії производних аміаку / Чертихіна Ю.А., Лебедь О.С., Куцик-Савченко і др. // Вопр. хімії і хім. технології. – 2018. – № 2. – С.51-59.

2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol.77. – P.3865-3868.

3. Weigend F., Ahlrichs R. 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. – 2005. – Vol.7. – P.3297-3305.

4. *General* atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14. – No. 11. – P.1347-1363.

5. Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0 [Electronic resource]. – Access mode: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

6. NBO 5.9 / Gledening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. – Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2012.

7. *Электронное* строєння і основність метиламінів / А.В. Просяник, О.С. Лебедь, Н.В. Куцик, Д.Ю. Афанасьев // Вопр. хімії і хім. технології. – 2012. – № 4. – С.16-23.

8. Куцик-Савченко Н.В., Лебедь О.С., Просяник А.В. Влияние замінювачів у імінного атома вуглецю на бар'єри інверсії атома азота в NH-імінах // Вопр. хімії і хім. технології. – 2015. – № 2. – С.45-52.

9. Prosyaniuk A.V., Afanasiev D.Yu., Fedoseyenko D.V. Theoretical studies on Z,E-isomerization of NH- and N-alkylimines // Abstracts of the 13th Conference on Current Trends in Computational Chemistry. – Jackson, USA. – 2004. – P.141-144.

10. Куцик-Савченко Н.В., Лебедь О.С., Просяник А.В. NH- і N-алкілформальдимини: електронне строєння і бар'єри інверсії атома азота // Вопр. хімії і хім. техно-

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ЕЛЕКТРОННИМИ ПАРАМЕТАМИ АТОМА НІТРОГЕНУ ТА ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИМИ ВЗАЄМОДІЯМИ В ПОХІДНИХ АМІАКУ

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

Методом DFT (PBE96) в базисному наборі def2-tzvp розраховані електронні параметри атомів Нітрогену і внутримолекулярні взаємодії в основних і перехідних станах інверсії амінів H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$). Встановлено, що електроакцепторна здатність замінювачів XH_n має домінуючий вплив на зміну електронних параметрів атомів Нітрогену; її підвищення призводить до зменшення r для амінів, в яких атоми X є елементами другого або третього періодів, значно відрізняються. Вірогідними причинами, здатними викликати різну сприйнятливості електронних параметрів амінів, що містять атоми X різних періодів, до зміни електроакцепторності замінювачів XH_n , не можуть бути зміни енергій донорно-акцепторних взаємодій, s-характеру і заселеності ВПЕ; встановлений їх підлеглий вплив у порівнянні з впливом електроакцепторності замінювачів XH_n . Негативний заряд на атомі Нітрогену зменшується зі збільшенням s-характеру і електронної заселеності ВПЕ, а також зі зменшенням енергій двоелектронних донорно-акцепторних взаємодій, які сприяють зменшенню електронної густини від атома Нітрогену. s-Характер і електронна заселеність ВПЕ збільшуються зі зменшенням енергій донорно-акцепторних взаємодій, які сприяють зменшенню електронної густини на атомі Нітрогену. Зі зростанням електроакцепторної здатності замінювачів XH_n зменшуються сумарні позитивні заряди груп XH_n і атомів Гідрогену при атомах Нітрогену. Показано більша достовірність віддзеркалення електроакцепторності замінювачів χ -константами в порівнянні з σ -константами; атом Хлору є більш слабким акцептором електронів у порівнянні з аміногрупою.

Ключові слова: аміни, інверсія, внутримолекулярні взаємодії, електронегативність, заряд, кореляційний аналіз.

THE INTERRELATION BETWEEN THE ELECTRONIC PARAMETERS OF NITROGEN ATOM AND INTRAMOLECULAR INTERACTIONS IN AMMONIA DERIVATIVES

Yu.A. Chertihina ^a, N.V. Kutsik-Savchenko ^{a*}, O.S. Lebed ^a, A.S. Lib ^a, A.V. Tsygankov ^b, A.V. Prosyaniuk ^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

* e-mail: organiknv@gmail.com

The electronic parameters and intramolecular interactions in the ground and transition states of inversion of the amines H_2NXH_n ($XH_n=CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$) were calculated using DFT (PBE96/def2-tzvp) method. It was established that the electron-acceptor properties of the XH_n substituents has a prevailing influence on the change of the electronic parameters of nitrogen atom. Its increase leads to both a decrease of the charge on the nitrogen atom and an increase of the s -character and population of nitrogen lone pair (LP). All parameters under consideration correlate with the χ - and σ -constants of the XH_n substituents. The correlation coefficients increase when amines that contain X atoms only from one period are considered separately. It was found that the ρ values for amines containing X atoms from the second or third period are substantially different. The changes of the donor-acceptor interaction energies, s -character and LP population cannot be probable causes for different sensitivity of the electronic parameters of amines containing X atoms from different periods to the change of electron-acceptor properties of the XH_n substituents. It was established that the mentioned parameters has only a subordinated influence in comparison with the influence of electron-acceptor ability of the XH_n substituents. The negative charge on the nitrogen atom decreases with the increase of s -character and LP population and also with the decrease of energies of donor-acceptor interactions which lead to the withdrawal of electron density from the nitrogen atom. The s -character and LP population increase with the decrease of energies of donor-acceptor interactions which result in the reduction of electron density on the nitrogen atom. The total positive charges of the XH_n groups and hydrogen atoms at the nitrogen atom decrease with increasing the electron-acceptor ability of the XH_n substituents. The representation of the electron-acceptor properties of the substituents was shown to be more valid by using the χ -constants than by using the σ -constants. The chlorine atom is a weak electron acceptor in comparison with an amino group.

Keywords: amine; inversion; intramolecular interaction; electronegativity; charge; correlation analysis.

REFERENCES

- Chertihina Yu.A., Lebed O.S., Kutsik-Savchenko N.V., Lib A.S., Tsygankov A.V., Prosyaniuk A.V. Vliyanie elektrootritsatel'nosti zamestitelei i vnutrimolekulyarnykh vzaimodeistvii na bar'ery inversii proizvodnykh ammiaka [The effect of substituents electronegativity and intramolecular interactions on the inversion barriers of ammonia derivatives]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 2, pp. 51-59. (in Russian).
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, pp. 3865-3868.

- Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, pp. 3297-3305.

- 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., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347-1363.

- Granovsky A.A., *Firefly version 8.2.0* [Electronic resource]. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

- Gledening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F., *NBO 5.9*. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2012.

- Prosyaniuk A.V., Lebed O.S., Kutsik N.V., Afanasiev D.Yu. Eelektronnoe stroenie i osnovnost' metilaminov [The electronic structure and basicity of methylamines]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 4, pp. 16-23. (in Russian).

- Kutsik-Savchenko N.V., Lebed' O.S., Prosyaniuk O.V. Vliyanie zamestitelei u iminnogo atoma ugleroda na bar'ery inversii atoma azota v HN-iminakh [Effect of substituents at the imine carbon on the nitrogen inversion barriers in the HN-imines]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 2, pp. 45-52. (in Russian).

- Prosyaniuk A.V., Afanasiev D.Yu., Fedoseyenko D.V., Theoretical studies on Z,E-isomerization of NH- and N-alkylimines. *Abstracts of the 13th Conference on Current Trends in Computational Chemistry*. USA, Jackson, 2004, pp. 141-144.

- Kutsik-Savchenko N.V., Lebed' O.S., Prosyaniuk O.V. NH- i N-alkilformal'diminy: elektronnoe stroenie i bar'ery inversii atoma azota [NH- and N-alkylformaldehydes: electronic structure and barriers of nitrogen inversion]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2014, no. 1, pp. 15-23. (in Russian).

- Kutsik-Savchenko N.V., Lebed' O.S., Prosyaniuk O.V. HN- i N-metiliminy formal'degida, atsetal'degida i atsetona: elektronnoe stroenie i bar'ery inversii atoma azota [The HN- and N-methylimines of formaldehyde, acetaldehyde and acetone: electronic structure and nitrogen inversion barriers]. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*, 2015, vol. 23, no. 1, pp. 21-29. (in Russian).

- Chertihina Y.A., Kutsik-Savchenko N.V., Tsygankov A.V., Prosyaniuk A.V. N-Proizvodnye formal'diminy: vzaimos'yaz' mezhdou donorno-aktseptornymi vnutrimolekul'arnymi vzaimodeistviyami i elektronnyimi parametrami atomov [N-Derivatives of formaldehyde: interrelation between the donor-acceptor intramolecular interactions and electronic parameters of atoms]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 1, pp. 57-66. (in Russian).