ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СТЕРХОВА Ирина Владимировна

НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВО ФТОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АМИДАХ КАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ, В (O-Si) ХЕЛАТАХ N-(СИЛИЛМЕТИЛ)КАРБОКСАМИДОВ И СИЛАТРАНАХ

Специальность 1.4.3 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Иркутск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ:

BBE,	дение	5
ГЛА ПОД	ВА 1. ВОДОРОДНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВЯЗИ: ОБЩИЕ (ХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	16
1.1.	Супрамолекулярная самоорганизация амидов посредством водородного связывания	16
1.2.	Изучение Н-связей в производных трифламида и трифторацетамида	20
1.3.	Водородное связывание в силилированных амидах и сульфонамидах	26
1.4.	Кремнийорганические соединения с координационной связью Si←O и Si←N	29
1.5.	Заключение	34
ГЛА	ВА 2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)	36
ГЛА КРИ СУЛ	ВА 3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ, НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ И СТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИФТОРМЕТАН- ЬФОНАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	46
3.1. Д	Грифламид: структура самоассоциатов в кристалле, растворах и газовой	46
3.2. образ	N-метилтрифламид: экспериментальное определение энергии зования самоассоциатов	60
3.3. N	І-(4-Иодфенил)трифламид	69
3.4. E	Бис(трифторметансульфонил)имид	73
3.5. N	N-{[2-(гидроксиметил)-2H-1,2,3-триазол-4-ил]метил}трифламид	78
3.6. суль(амин	Бис(трифторметансульфониламино)метан, N,N-бис[(трифторметил- фонил)аминометил]трифламид и N-[(трифторметилсульфонил)- сометил]ацетамид	82
3.7. N,N'-	N-2-(фенилэтил)трифламид, N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламид и циклогекс-4-ен-1,2-диилбис(трифламид)	88
3.8. N	N-(3-Формил-2-циклогепт-2-ен-1-ил)трифторметансульфонамид	100
3.9. N	V,N'-Бис(трифторметилсульфонил)глутарамид	108

3.10. Трифтор-N-({5-(иодметил)-4-[(трифторметил)сульфонил]морфолин-3-ил}метансульфонамид	112
3.11. N-{[2,2-диметил-1-циклогексил-4-(циклогексилимино)-азетидин-3-илиден]метил}трифламид	120
3.12. N-Трифторметансульфониламидины	124
3.13. Трифторметансульфонилзамещенные галогенсодержащие норборнены.	130
3.14. Заключение	139
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФТОРАЦЕТАМИДА	141
4.1. N-(1-циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамид, N-(1-фенил-2-иодэтил)- трифторацетамид и N-(1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил)-трифторацетамид	141
4.2. N-(5-Иодциклопент-2-ен-1-ил)трифторацетамид, N-(6-иодциклогекс-2-ен- 1-ил)-трифторацетамид, N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3- ил)трифторацетамид	149
4.3. N-(2-гидрокси-3,8-дииодциклооктил)трифторацетамид	157
4.4. N-(2,3-Дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамид	161
4.5. N,N'-[(2E)-2,3-Диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамид) и N,N'- (фенилметандиил)бис-(трифторацетамид)	169
4.6. Заключение	173
ГЛАВА 5. СИЛИЛИРОВАННЫЕ СУЛЬФОНАМИДЫ И АЦЕТАМИДЫ – ВЛИЯНИЕ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ	175
5.1. N-(Триметилсилил)сульфонамиды RSO ₂ NHSiMe ₃ ($R = Me, CF_3, Ph$)	175
5.2. N-[(2-(Триметилсилил)окси)фенил]аренсульфонамиды	184
5.3. N-(Триметилсилил)трифторацетамид, -ацетамид и -бензамид	195
5.4. N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид	209
5.5. 2,2,2-Трихлор-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид и 2,2,2-триметил-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид	214

5.6. Заключение	221
ГЛАВА 6. СОЕДИНЕНИЯ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ С КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗЬЮ Si←O и Si←N	223
6.1. N-[Дифторметилсилил)метил]карбоксамиды	223
6.2. N-[Трифторметилсилил)метил]карбоксамиды	229
6.3. N-[Хлорметилсилил)метил]карбоксамиды	233
6.4. Теоретическая оценка энергии координационой связи Si←O	239
6.5. 1-(Иодметил)- и 1-(иодпропил)-силатраны	244
6.6. (Иодметил)силатранов с метильными заместителями в β-положении гетероциклов	248
6.7. 1-(Метиламинометил)силатран	253
6.8. 1-[N-фенил(аминометил)]силатран	257
6.9. 1-[(N-Метил-N-третиламино)метил]силатран	260
6.10. Оценка энергии координационой связи Si←N	264
6.11. Заключение	268
ВЫВОДЫ	269
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	272
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	273
ПРИЛОЖЕНИЕ	340

введение

Актуальность работы. В классической теории химического строения геометрическая конфигурация молекулы обусловлена двумя видами взаимодействий всех образующих её атомов: валентными и невалентными. *Невалентными взаимодействиями* (НВ) называются взаимодействия атомов, не связанных химической связью [1]. В широком смысле термин "невалентные взаимодействия" относят и к межмолекулярным взаимодействиям. Согласно [2] конформационное поведение молекул определяется по большей части НВ.

НВ – основа супрамолекулярной химии, изучающей так называемую структуру то надмолекулярную вещества, есть различные гомо-И гетероассоциаты молекул соединения, разнообразные олигомерные образования и супермолекулы. НВ вносят определяющий вклад в образование супрамолекулярных комплексов, близких строению по к сложным биологическим системам [3]. Это подтверждают результаты исследования супрамолекулярных структур, выполненные в последние годы. Образование ионных пар, водородное связывание, галогенная связь, л-стэкинг, катион-л и анион- π взаимодействия, гидрофобный эффект – все эти факторы не только приводят к образованию супрамолекулярных структур, но и влияют на реакционную способность образующих их молекул [3-5], на положение конформационных и таутомерных равновесий. Кроме того, к НВ также можно добавить халькогенную, пниктогенную, тетрельную и триельную связи, широко обсуждаемые в современной литературе [6-8].

Ключевую роль НВ играют в процессах связывания малых молекул с белковыми макромолекулами. Данные механизмы лежат в основе действия высокоэффективных и сверхселективных биологических катализаторов – ферментов. Принцип их действия заключается в комплементарности активного центра фермента и субстрата с учетом конформационного строения и наличия общих центров связывания, так называемая модель «рука-перчатка» [9]. Воздействие на ферменты, выполняющие разнообразные функции в живых

клетках, может привести как к терапевтическому, так и к токсическому эффекту. Современная стратегия разработки и дизайна лекарственных средств базируется на анализе соответствия потенциального ингибитора (или активатора) того или иного фермента согласно принципу «рука-перчатка», для чего применяются как теоретические методы симуляции (симуляция докинга) [10-13], так и экспериментальные биохимические исследования рядов потенциальных ингибиторов, содержащих модифицированный фармакофорный фрагмент [14-17].

В настоящее время выделяют несколько основных видов HB: водородная связь, галогенная связь, пниктогенная связь, π-стэкинг взаимодействие и др. Изучению этих типов HB посвящено множество современных исследований, некоторые из них обобщены в диссертационных работах [18-24] и монографиях [например, 25].

Наиболее распространенными изученными И хорошо являются супрамолекулярные мотивы, образованные водородными связями (ВС). Природа водородной связи, ее проявления имеют фундаментальное значение не только для химии, но и для биологии и физики. Именно этим объясняется неослабевающий интерес к исследованию Н-связей в конденсированных средах - жидкостях и твердых телах. Это связано, прежде всего, с появлением новых инструментов исследования динамики BC, их геометрических параметров и энергетических характеристик [26-42]. ВС с участием гетероатомных молекул – одно из наиболее важных внутри- и межмолекулярных взаимодействий в биохимии [43]. При образовании этого типа НВ ключевую роль играет гидрофильность водородо-акцепторных групп [44, 45]. В образование Н-связи помимо электростатических сил большой вклад вносит и частичный перенос заряда [46-48].

Внимание многих современных ученых привлечено к изучению так называемых «несвязывающих» коротких контактов между водородными атомами (Н…Н-взаимодействий) [49-51], а также взаимодействий атома

водорода с редкими и благородными металлами (Au, Pt, Rh) в их органометаллокомплексах [52, 53]. Показано, что на самом деле такие слабые взаимодействия играют структурообразующую роль, что как следствие влияет на свойства и реакционную способность соединений. Однако наибольший интерес ученые уделяют изучению биологических систем, в которых водородное связывание является важнейшим процессом жизнедеятельности и межмолекулярного взаимодействия – это касается как строения белков и полипептидов, так и проникновения молекул через клеточную мембрану.

Наличие в молекуле химического соединения протонодонорного центра (OH- или NH-группы) обуславливает его способность к образованию как межмолекулярных самоассоциатов, так и водородосвязанных комплексов с другими соединениями. Однако образование в молекуле химического соединения внутримолекулярной водородной связи (BBC), наоборот, может сделать его «инертным» для формирования супрамолекулярных архитектур. Энергия BC по экспериментальным оценкам варьируется в пределах 1 до 40 ккал/моль, причем водородные связи классифицируются как слабые, с энергией от 1 до 4 ккал/моль, умеренные, с энергией от 4 до 15 ккал/моль, а также сильные, с энергией от 15 до 40 ккал/моль [54]. Расстояния между атомами, соединенными атомом H, лежат в пределах 2.4 – 3.0 Å [55]. Донорноакцепторный характер образования BC обусловлен частичным переносом протона от одного электроноакцепторного атома к другому.

Соединения, имеющие в своей структуре протонодонорный центр, распространены повсеместно. Способность к водородному связыванию придаёт соединениям ряд уникальных физико-химических свойств. Именно образованием Н-связей обусловлены высокая температура кипения воды и ее меньшая плотность в твердом агрегатном состоянии по сравнению с жидким [56]. Для лучшего понимания природы ВС изучаются такие характеристики соединений, как сродство к протону, потенциал ионизации, кислотность,

доступными современными экспериментальными и теоретическими методами [57-62].

Одним из наиболее широко изученных с точки зрения развития синтетических подходов и изучения биологической активности классом соединений являются амиды карбоновых и сульфоновых кислот. Эти соединения применяются в медицине как противомикробные препараты, салуретики, ингибиторы карбоангидразы, пероральные сахаропонижающие ненуклеотидные сульфаниламидные препараты, ингибиторы обратной транскриптазы, ингибиторы ВИЧ-1 и др. [63–67]. Множество работ посвящено исследованию Н-связей в амидных структурах [68-75]. Однако данные по исследованию процессов водородного связывания во фторированных и силилированных амидах и сульфонамидах крайне ограничены. Поэтому исследование конформационного строения, кислотно-основных свойств. надмолекулярной структуры, процессов самоассоциации в кристалле, растворе, и газовой фазе фтор- и кремнийорганических амидов и сульфонамидов, а также соотнесение полученных экспериментальных данных С данными квантовохимических расчетов, представляется важной и актуальной научной залачей.

Классическими методами для изучения водородных связей в растворах являются методы инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. Рентгеноструктурный анализ позволяет оценить геометрические характеристики невалентных взаимодействий в кристаллах. Методы квантовой химии широко используются для так называемого кристаллохимического дизайна, задачей которого является конструирование новых веществ с заданными свойствами. Необходимым условием этого является адекватное понимание картины межмолекулярных взаимодействий, определяющих упаковку молекул в кристалле.

Донорно-акцепторный характер образования ВС близок другому виду межатомного взаимодействия – образованию координационной связи (КС).

ВС – форма ассоциации между электроотрицательным атомом (N, O или F) и атомом водорода Н, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом. КС возникает между двумя атомами или группой атомов, осуществляемая за счет неподеленной пары электронов одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора), она возникает часто при комплексообразовании за счет свободной пары электронов, принадлежавшей (до образования связи) только одному атому (донору) и обобществляемой при образовании связи [76]. В первом случае связь образуется за счет частичного переноса протона от одного электроноакцепторного атома к другому, во втором - за счет обобществления неподеленной электронной пары.

Одними из наиболее интересных химических соединений современности, содержащих КС, являются силатраны – соединения пентакоординированного атома кремния. Химия кремния – одно из направлений, в котором давно и продуктивно работают ученики и последователи школы академика М.Г. Воронкова. Следует отметить персональный вклад в доказательство и развитие представлений о гипервалентной связи пентакоординированного кремния В.А. Пестуновича и В.Ф. Сидоркина. Соединения гипервалентного кремния привлекают внимание многих исследователей во всем мире, благодаря необычным координационным свойствам, нетривиальному стереоэлектронному строению, специфической реакционной способности и широкому спектру высокой биологической активности. Эти уникальные физические свойства и реакционная способность силатранов обеспечили их применение в медицине, сельском хозяйстве, косметологии, генной инженерии [77, 78]. Способность атома кремния к пентакоординации в силатранах и силанах делает эти соединения более прочными, на их основе создаются технически ценные нелинейной Энергия полимеры материалы оптики [77, 78]. И ДЛЯ координационой связи Si←N и Si←O в соединениях пентакоординированного кремния по экспериментальным данным колеблется в диапазоне 30-90 ккал/моль [78]. Следует отметить, что в различное время эту связь называли

гипервалентной и дативной. Кроме того, ранее и в настоящее время взаимодействие Si←N в силатранах принято в литературе называть трансаннулярным.

Хотя интерес к синтезу и изучению физико-химических свойств и биологической активности данного класса соединений не угасает [79-84], все еще остается много пробелов, касающихся изучения их структурных особенностей и особенно оценки энергии КС Si←N в силатранах и Si←O в силанах. В некоторых последних работах для решения проблемы «структура– свойство» и оценки энергий связей в соединениях с водородными и координационными связями успешно применен комплексный подход с привлечением как данных прецизионного рентгеноструктурного анализа [85], так и расчетных данных, полученных методом AIM анализа [15, 18]. Таким образом, установление геометрических и энергетических характеристик соединений с внутримолекулярной координационной связью (силатранов и силанов) также является актуальной задачей.

Целью настоящей диссертационной работы являлось развитие и применение системного экспериментально-теоретического подхода к изучению водородных связей во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, а также координационных связей в соединениях пентакоординированного кремния, в оценке их структурных, спектральных и энергетических характеристик.

При этом планировалось решить следующие задачи:

- Применить комплексный подход (рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, квантовохимические расчеты) к изучению молекулярных и надмолекулярных структур, образуемых в различных средах (кристалл, раствор, газовая фаза) многочисленными производными трифламида и трифторацетамида, а также их нефторированными и кремнийсодержащими структурными аналогами.

- Установить и оценить влияние среды на формирование структур образуемых самоасоциатов;

- Оценить влияние введения атома кремния к атому азота, а также через геминальный фрагмент Si-C-N, на NH-кислотность силилированных амидов методами ИК спектроскопии и квантовой химии. Показать изменение кислотно-основных свойств и протонодонорной способности при переходе от амидов, сульфонамидов и трифторметансульфонамидов к их силилированным аналогам;

- Дать экспериментальную (для N-метилтрифламида) и теоретическую **оценку энергии** образования межмолекулярных H-связей, образуемых изученными амидами;

- Методом РСА показать влияние трифлильного заместителя на геометрические характеристики молекул амидинов (продуктов типа Риттера), синтезированных по реакции окислительного трифламидирования;

- Изучить структурные особенности амидов с координационной связью Si←O и ряда силатранов с различными заместителями как при атоме кремния, так и в силатранильном остове, доказать влияние заместителей на длину и энергию координационых связей Si←O и Si←N. Оценить энергию дативных контактов.

В качестве объектов исследования были выбраны два основных типа соединений:

- соединения, содержащие амидный или сульфонамидный фрагмент с RNH или NH₂ группой, способные к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей.

- соединения пентакоординированного кремния с координационными связями Si←N и Si←O (силатраны и (O-Si) хелаты N- (силилметилкарбоксамидов)).

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с планами НИОКТР ФГБУН Иркутский

институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме: «Структурные исследования новых гетероатомных и элементоорганических соединений по данным современных методов спектроскопии и квантовой химии», номер 121021000264-1. государственной регистрации Часть исследований финансовой РФФИ проводилась при поддержке грантов «Синтез 11 конформационного исследование строения, *NH-кислотности* U надмолекулярной структуры новых силилпроизводных амидов, сульфонамидов и трифламидов» (№ 14-03-31462), «Новый подход к синтезу производных трифторметансульфонамида взаимодействие С непредельными соединениями в окислительных системах» (№ 12-03-31295) «Окислительное присоединение фторированных амидов карбоновых и сульфоновых кислот и их аналогов к диенам и ацетиленам, как путь к новым азотсодержащим гетероциклам» (№ 16-33-00313), «Новые гетероциклические и непредельные соединения на основе трифторметансульфонамида – синтез, строение, способность» 17-03-00213), (<u>№</u> «Кремнийсодержащие реакционная производные 4-аминобензолсульфонамида: синтез, строение, свойства» (№ 18-33-00368), «Новые гетероциклические N-сульфонилзамещённые производные на основе окислительного сульфонамидирования непредельных силанов» (№ 18-33-20131).

Научная новизна работы.

Впервые осуществлено систематическое рентгеноструктурное исследование широкого ряда производных трифторметансульфонамида и трифторацетамида, а также кремнийсодержащих амидов, в том числе образующих координационную связь Si—O, и силатранов.

Впервые проведено изучение особенностей формирования водородных связей, образованных изучаемыми амидами в кристалле, растворах и газовой фазе. Дана оценка энергии этих межмолекулярных взаимодействий.

Впервые дана оценка влияния введения атома кремния к атому азота, а также через геминальный фрагмент Si-C-N, на NH-кислотность кремнийсодержащих амидов методами ИК спектроскопии и квантовой хими;

Впервые методом РСА показано **влияние трифлильного заместителя** на геометрические характеристики молекул амидинов (продуктов типа Риттера);

Впервые изучены **структурные особенности** ряда новых силатранов, а также амидов с координационной связью Si←O. С помощью анализа методом AIM выполнена **оценка энергии** координационной связи.

Продемонстрирована универсальность применяемого подхода: комплексное использование экспериментальных и теоретических данных для всестороннего изучения водородных и координационных связей в изучаемых объектах.

Практическая значимость работы.

Примененный комплексный подход к изучению водородных И координационных связей в органических соединениях продемонстрировал универсальность и простоту использования и позволяет прогнозировать некоторые свойства соединений исходя из структурных данных. Например, оценить энергию координационной связи, основываясь на экспериментальных молекулярной структуры. Изучение данных ПО геометрии процессов водородного связывания молекул амидов может в дальнейшем оказаться полезным при проведении молекулярного докинга.

Все изучаемые в данной работе соединения являются потенциально фармакофорными субстанциями и могут быть рекомендованы для дальнейшего практического изучения их биологической активности.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Полученные расчётные данные достоверны, выводы объективны и научно обоснованы. Диссертация выполнена на хорошем научном уровне с привлечением современных экспериментальных (рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия) и теоретических (расчеты DFT, AIM) методов

исследования. Полученные экспериментальные данные прекрасно согласуются с результатами квантовохимичекисх расчетов.

Личный вклад автора состоял в постановке темы исследования, литературном поиске, непосредственном выполнении экспериментов, в том числе спектральных и структурных исследований, обработке и анализе экспериментального материала, проведении теоретических квантовохимических расчетов, написании статей и тезисов докладов по теме диссертации, формулировке выводов работы.

Апробация работы. Полученные данные представлялись на российских и международных конференциях, в том числе: «17th International Symposium on Fluorine Chemistry», Шанхай, Китай, 2005; 7-ой Всероссийской Конференции 2006; IX «Химия фтора», Москва, Научной школе-конференции ПО органической химии, Москва, 2006; «17th International Symposium on Silicon Chemistry», Берлин, Германия, 2014; «European Symposium on Organic Reactivity», Киль, Германия, 2015; Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016», С.-Петербург, 2016; «V Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» и «Байкальские чтения – 2017», Иркутск, 2017; «Кинетика и механизм кристаллизации», Суздаль, 2018; «14th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging», Бари, Италия, 2018; Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019», Москва, 2019; «VI Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского», Иркутск, 2020.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 37 статей и тезисы 12 докладов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 351 странице машинописного текста, содержит 96 таблиц и 92 рисунка. Диссертация состоит из шести разделов, в том числе литературного обзора, экспериментальной части

и четырех глав, посвященных обсуждению собственных результатов. Список литературы включает 563 ссылки.

Автор искренне признательна своим коллегам, принимавшим непосредственное участие в работе: д.х.н. Б. А. Шаиняну, д.х.н. Н. Ф. Лазаревой, д.х.н. М. Ю. Москалику, к.ф.-м.н. Н. Н. Чипаниной, к.х.н. В. В. Астаховой, к.х.н. А. Ю. Никонову, к.х.н. Л. Л. Толстиковой, к.х.н. В. И. Мещерякову, к.х.н. А.С. Ганину за помощь в получении некоторых соединений, предоставлении имеющихся соединений, обсуждении полученных результатов, к.х.н. И.М. Лазареву, к.х.н. Л. П. Ознобихиной и к.х.н. А. В. Ващенко за помощь в проведении некоторых квантово-химических расчетов, д.х.н., профессору А. В. Афонину за рецензирование работы и важные обсуждения.

ГЛАВА 1. ВОДОРОДНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВЯЗИ: ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Супрамолекулярная самоорганизация амидов посредством водородного связывания

Одним из первых органических соединений, изученных методом рентгеновской дифракции, является амид, а именно диамид угольной кислоты (карбамид, мочевина, CO(NH₂)₂) [86]. Это соединение является прототипом водородосвязанного молекулярного кристалла; его кристаллическая структура уникальна, она формируется за счет сетки бифуркационных Н-связей, в которых один атом кислорода связан одновременно с четырьмя атомами водорода (рис. 1.1) [87]. Несмотря на ежегодное многотоннажное производство и широчайшее применение данного соединения в косметологии и сельском хозяйстве, до сих пор остается актуальным изучение структурных свойств этой простой молекулы как экспериментально при различных температурах и [88], [89]. давлении так теоретически С карбамидом И получены многочисленные как водородосвязанные, так и координационносвязанные комплексы [90-94]. Энергия водородной связи в комплексе мочевины с водой колеблется в пределах 4-10 ккал/моль в зависимости от типа комплекса [94].



Рис. 1.1. Фрагмент кристаллической упаковки молекул мочевины.

Многие современные работы посвящены изучению органических и металлоорганических соединений, содержащих амидный фрагмент, ИХ супрамолекулярной самоорганизации посредством водородного связывания [95-120]. Эти исследования содержат описание кристаллических архитектур [95-108] (рис.1.2, 1.3), квантовохимические расчеты поверхности Хиршфельда [95], спектральное изучение водородной связи как методами ИК [98-101, 104, 105, 107, 114, 118], так и методами ЯМР спектроскопии [108, 110, 114]. Только в некоторых из них оценена энергия водородной связи экспериментально [102, 114] и теоретически [105, 110-113, 117, 119, 120] и лишь в немногих работах изучения водородных связей в амидных структурах объединены ДЛЯ рентгеноструктурный, спектральный методы анализа и методы квантовой химии [105, 106].



Рис.1.2. Цепочечная структура в кристаллической упаковке парацетамола [116].



Рис. 1.3. Водородные связи в кристалле диэтил-2,2'-[1,4фениленди(имино)]бис(оксоацетата) [102].

Экспериментально энергия Н-связи в амидах определялась по химическим сдвигам в спектрах ЯМР ¹Н, были получены их концентрационные и температурные зависимости и определены величины свободной энергии ассоциации и энтальпии Н-связи. Исходя из этих данных, энергия связей N-H····O=C/N-H···O составляет ~6 ккал/моль как для самоассоциатов Nметилацетамида, так и для системы N-метилацетамид–D₂O [114]. Полученные экспериментальные хорошо коррелируют данные С данными квантовохимических расчетов методом DFT в базисе B97D-SMD/aug-cc-pVDZ [114]. Для теоретической оценки энергии Н-связи использовали и другие методы DFT с различными базисами, например, M06-2X/6-311+G(d,p) [119], а также метод теории возмущений, например, МР2/6-311+G** в работе [118].

Для расчета энергии взаимодействия в водородосвязанном комплексе E_{BC} используют следующую формулу [121]:

$$E_{BC} = E_{AB} - (E_A + E_B), \qquad [1.1.1]$$

где Е_{АВ} - энергия комплекса, Е_А и Е_В - энергии мономеров А и В.

Важно отметить, что при такой оценке энергии взаимодействия необходимо учитывать суперпозиционную ошибку базисного набора (BSSE – basis set superposition error) [122, 123].

Кроме того, предложены количественные соотношения, связывающие энергию водородной связи и соответствующий спектральный сдвиг полосы поглощения ОН или NH-группы при образовании H-связи [124]:

$$E_{BC} = 0.33 \times$$
 [1.1.2]

А также уравнение [125]

$$E_{BC} = A \times , \qquad [1.1.3]$$

где А – коэффициент, зависящий от типа водородной связи.

В последней работе можно также найти уравнение, связывающее количественно расстояние Н····О с энергией водородной связи в виде:

$$E_{BC} = A \times r^{-3.8} + B,$$
 [1.1.4]

где А и В – коэффициенты, зависящие от типа водородной связи.

В последнее время для изучения НВ широко используется метод QTAIM (Quantum Theory «Atoms in Molecules»), предложенный Р. Бейдером [126]. По данным квантовой теории Бейдера, невалентным взаимодействиям (как и химическим связям) отвечают связевые критические точки КТ (BCP, bond critical point) (3,-1), которые соответствуют максимумам электронной плотности $\rho(r)$ в межатомном пространстве. В рамках данной теории Эспинозой с соавт. было предложено уравнение, связывающее энергию HB с плотностью потенциальной энергии в КТ (3,-1) [127]:

$$E_{BC} = 0.5 \cdot V(r_c)$$
 (ккал/моль), [1.1.5]

где V(r) – потенциальная энергия в КТ.

Позднее было установлено, что данное уравнение дает завышеные значения энергии связывания, это уравнение было уточнено и предложены следующие:

$$E_{BC} = 0.31 \cdot V(r_c)$$
 (ккал/моль). [128] [1.1.6]

$$E_{BC} = 0.277 \cdot V(r_c) - 0.45$$
 (ккал/моль). [129, 130] [1.1.7]

Метод AIM анализа успешно использовался для оценки энергии и водородных связей [15, 131-140], и координационных взаимодействий [18, 21, 141, 142]. Квантовохимические расчеты оказываются очень полезны при решении структурных задач. Например, именно благодаря теоретической оценке энергий HB в кристалле удалось ответить на вопрос о причинах преимущественной стабильности одной из полиморфных модификаций парацетамола (рис.1.4) [143].



Рис. 1.4. Водородосвязанные слои в кристаллах полиморфов парацетамола.

Несмотря на значительный интерес к получению сульфонамидных прекурсоров, связанный с их высокой биологической активностью [144–154], для них гораздо в меньшей степени по сравнению с карбоксамидами изучены процессы водородного связывания [155-161]. Так, в работах российских химиков [155-157] была экспериментально оценена энергия МВС для ряда бензолсульфонамидов, которая составила ~1.5-4 ккал/моль, что заметно ниже значений энергии Н-связи в ацетамидах (4-10 ккал/моль) [94, 114]. В работах Улеманна [158, 159] для ряда сульфамидных препаратов (сульфаниламида, сульфаметоксазола) в их комплексах с водой энергия МВС оказалась гораздо выше и составила ~11 ккал/моль по данным AIM анализа. Проведены структурные исследования сольватных комплексов сульфадиазина С бипиридином в кристалле [160]. На рис. 1.5 показан процесс самоассоциации сульфадиазина. Однако оценка энергетических характеристик НВ в работе не проводилась.



Рис.1.5. Самоассоциация сульфадиазина посредством водородного связывания

1.2. Изучение Н-связей в производных трифламида и трифторацетамида

Химия трифторметансульфонамида (трифламида) и его производных активно развивается, начиная с 70-х годов прошлого века. Эти соединения зачастую обладают целым рядом биологической активности [162-164], они применяются в качестве катализаторов, специфических реагентов с необычной реакционной способностью во многих химических реакциях [165-168]. Бис(трифторметансульфонил)имид лития используется как электролит в

литиевых батареях, его органические соли – как самые низкотемпературные ионные жидкости, и т.д. [169-172]. Многочисленные производные трифламида синтезированы в лаборатории элементоорганических (ранее фторорганических) соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН на протяжении последних 20 лет. Информация об особенностях их получения и уникальных химических свойствах обобщена в недавних обзорах [173, 174]. Некоторые из этих производных исследовались нами методами ИК спектроскопии и квантовой химии [175-182].

Впервые спектральные характеристики трифламида были исследованы методами ИК и Раман спектроскопии Фернандесом и соавт. в 1997 году [183]. Рентгеноструктурные исследования были проведены для нефторированного аналога трифламида - метансульфонамида CH₃SO₂NH₂ [184] и для трифлимида (CF₃SO₂)₂NH [185]. Что касается самого трифламида, то его рентгеновская структура была определена лишь для комплексов с тетрагидро-N-(2H-1,2,4-триазол-4-ил)-2H-пиран-2-имином [186] и 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундеканом [187]. Только в 2015 году нами впервые был выполнен рентгеноструктурный анализ трифламида [188].

Большинство научных статей, в которых упоминается трифламид или его производные, посвящена разработке синтетических подходов к проведению сложных реакций, в т. ч. функционализации С–Н связей, Рd-катализируемых реакций кросс-сочетания и др. [189, 190, 192-202]. Иногда в таких реакциях неожиданно получались производные трифламида, например, метиловый эфир 1-(2-трифторметансульфонил-аминоэтил)-фенантрен-2-карбоновой кислоты, структура которого приведена на рис. 1.6 [189]. В работе [191] описана структура N-(1,3-диоксо-2-пропил-2,3-дигидро-*1H*-изоиндол-4-ил)-1,1,1-трифторметансульфонамида с ВВС (рис. 1.7), однако оценка энергии ВС (экспериментально или теоретически) для данного соединения не проводилась.



Рис 1.6. Молекулярная структура метилового эфира 1- (2трифторметансульфониламиноэтил)фенантрен-2-карбоновой кислоты



Рис 1.7. Молекулярная структура N(1,3-диоксо-2-пропил-2,3-дигидро-*1H*-изоиндол-4-ил)-1,1,1-трифторметансульфонамида

Ряд ароматических производных трифламида общей формулы CF₃SO₂NHCH₂CH(CH)₃O(C=O)Ar изучен *in silico* для энзимов топоизомеразы, проведен молекулярный докинг с целью дизайна противоопухолевых лекарственных средств [191]. Молекулярные структуры N-(*mpem*-бутил)-N-трифторметансульфонилмочевины и комплекса 1-фенил-5-трифторметан-сульфонилимино)тетразолида с морфолином (рис. 1.8) описаны в работе [192].



Рис. 1.8. Молекулярная структура N-(*трет*-бутил)-N9трифторметансульфонилмочевины (а) и комплекса 1-фенил-5-(трифторметансульфонилимино)тетразолида с морфолином (б).

Показано использование N-ацетил-1,2-бис(трифторметансульфонамида) как эффективного реагента для кинетического разделения аминов с высокой энантиоселективностью и уникальным обращением стереоселективности в зависимости от применяемого растворителя [197]. В результате реакций селективного расщепления NH связи получены металлокомплексы трифламида (рис. 1.9) [201]. В работах Оливы с соавт. описан водородосвязанный комплекс L-лейцинтрифламида с энантиоселективным рецептором на основе тетрагидробензоксантена с бензоксазолом и амидопиридином (рис. 1.10) [203, 204].



Рис. 1.9. Молекулярная структура металлокомплексов трифламида



Рис.1.10. Водородосвязанный комплекс L-леуцин-трифламида с энантиоселективным рецептором

По данным КБСД, на данный момент установлены структуры 75 производных трифторметансульфонамида с одним заместителем при аминогруппе и, соответственно, свободной для водородного связывания NHгруппой. Нами получены данные о молекулярной и кристаллической структуре 9 из них. Как и следовало ожидать, в отличие от трифламида, в КБСД гораздо больше структур производных трифторацетамида, более 300. Однако, как и в случае с первым, в большинстве статей, где упоминаются данные соединения, трифторацетамид и его производные используются в качестве катализаторов [205, 206]. В работе [207] описаны MBC, образуемые в кристалле молекулами 2 -[(трифторацетил)амино]бензохинона. ВВС образуются в родиевом комплексе трифторацетамида с метилцитозином (рис. 1.11), причем металл координирует с амидным атомом азота, а не кислородом [208]. Изучена молекулярная и кристаллическая структура N,N-этилен-бис(трифторацетамида) [209], однако описание водородных связей ограничивается фразой: «в кристалле межмолекулярные взаимодействия NH···O формируют цепочечную структуру».



Рис.1.11. Молекулярная структура комплекса $[Rh_2(CF_3CONH)_4(1-$ метилцитозин)₂]·2H₂O.

Кристаллическая структура N,N-(перфтор-1,2-фенилен)бис(2,2,2трифторацетамида) описана в работе [210]. Авторы отмечают, что кроме водородных связей в ее формировании участвуют сильные межмолекулярные контакты F…F. Энергия образования водородосвязанных димеров 1,1'-бифенил-2,2'-диамин-бис(трифторметилацетамида) (рис. 1.12) оценена методами B3LYP/6-31G(d) и M06-2X/6-31G(d) и составляет 5.5 и 13.1 ккал/моль соответственно [211].



Рис. 1.12. Димер 1,1'-бифенил-2,2'-диамин-бис (трифторметилацетамид)а.

Для ряда ацетамидов общей формулы PhNHCOR, в том числе трифторметильного, рассчитана энергия всех MB, образуемых в кристалле, оценен энергетический вклад каждого из них методом AIM анализа [211]. По этим данным энергия связи NH····O=C для N-фенилтрифторацетамида составляет 4.53 ккал/моль. Следует отметить, что многие производные трифторацетамида обладают рядом уникальных физико-химических свойств, в том числе люминесцентными [212], а также доказанной биологической активностью [213]. Несколько наших работ посвящено изучению BC в производных трифторацетамида [214-218].

1.3. Водородное связывание в силилированных амидах и сульфонамидах

Хорошо известно, что введение атома кремния может существенно влиять на физико-химические свойства соединения, в частности на его биологическую активность [77, 78]. Существует ряд работ, посвященных исследованию Н-связей в кремнийорганических соединениях. Есть работы, в которых сравнивается основность атома кислорода и его способность к водородному связыванию в силанольном Si-O-H и силоксановом Si-O-Si фрагментах (схема 1.3) [219]. Авторы отмечают, что именно Н-связыванием объясняются такие свойства цеолитов и других природных материалов, как высокая способность сорбировать на своей поверхности воду, спирты, амины и др.





Экспериментально и теоретически изучено стереоэлектронное строение силиловых эфиров, их внутримолекулярные водородные связи и Н-комплексы со спиртами (рис. 1.13) [220, 221].



Рис. 1.13. Оптимизированные структуры силилового эфира и его Н-комплекса.

Данных по спектроскопическому и квантовохимическому изучению кислотно-основных свойств N-(силил)амидов, -сульфонамидов и -трифламидов, их способноти к самоассоциации и образованию H-комплексов в литературе нет. Имеется лишь несколько синтетических работ, в которых описаны методики получения силилированных сульфонамидов [222, 223]. В то же время существует большое количество исследований, посвященных синтезу N-(силил)трифлатов, полимеров и олигомеров на их основе и их применению в элементоорганическом синтезе в качестве лигандов и катализаторов в реакциях кросс-сочетания [224-228]. Хорошо известно, что в N-триметилсилиламидах $R_3Si-NR'-Y$ (Y = RC(O), RSO₂) существует амидо-имидатная таутомерия [222,

229]. Однако данные по силилотропному равновесию в производных фторированных амидов в литературе отсутствуют.

Силилированные производные трифламида И трифторацетамида представляют особый интерес из-за одновременного влияния гетероатомов фтора и кремния на кислотно-основные свойства соединения, и как следствие NH-кислотность и способность к образованию водородных связей. Введение кремния в молекулу приводит к значительному изменению атома ee стереоэлектронного строения и, как следствие, изменению физико-химических свойств соединения. Первые представители триорганилсилилированных сульфонамидов были синтезированы в середине прошлого века [230, 231], однако способность силилированных сульфонамидов К образованию Мы водородных связей остается практически неизученной. нашли единственную работу посвященную изучению молекулярной структуры Nтриметилсилилметансульфонамида [232], согласно которой В кристалле молекулы MeSO₂NHSiMe₃ связаны между собой межмолекулярными водородными связями в цепочечные самоассоциаты.

Так же как и силилированные сульфонамиды, N-триметилсилиламиды карбоновых кислот впервые были получены в середине прошлого века и использовались в качестве основных доноров триметилсилильных групп. Введение атома кремния в молекулу приводит к значительному изменению её стереоэлектронной структуры и химических свойств. Согласно данным ЯМР, в растворе N-триметилсилилкарбоксамиды существуют в виде амид-имидатных таутомеров из-за миграции силильной группы от атома азота к атому кислорода (энергетический барьер перехода составляет ~10-20 ккал/моль). Каждый таутомер может существовать в виде конфигурационного *цис-* или *транс*изомера из-за затрудненного вращения вокруг связи С–N, имеющей частично двоесвязанный характер [233-240].

Существование НВ в N-триметилсилиламидах карбоновых кислот было доказано лишь в нескольких случаях. Например, N-триметилсилилацетамид

образует π-комплексы с ароматическими соединениями [241], а наличие C=O···H-N межмолекулярных водородных связей в кристалле N-(триметилсилил)пиридин-3-карбоксамида было показано методом РСА [242]. К сожалению, данных об изучении внутри- или межмолекулярных Н-связей в растворах N-триметилсилилкарбоксамидов в литературе не обнаружено. Также не было предпринято попыток оценить энергию Н-связей в таких системах. Учитывая широкое использование этих соединений в органическом и металлоорганическом синтезе, мы полагаем, что исследование склонности силиламидов к образованию Н-связей является интересной и важной проблемой, решение которой даст лучшее понимание влияния SiMe₃-группы на кислотно-основные свойства и реакционную способность амидов. Ряд наших работ посвящен изучению ВС в силдилированных сульфонамидах и ацетамидах [214, 243-246].

1.4. Кремнийорганические соединения с координационной связью Si←O и Si←N

Кремнийорганические соединения проявляют уникальную реакционную способность, низкую токсичность и фармакологическую активность, и эти свойства делают их полезными в синтетической [247-253], медицинской химии [254-256] и материаловедении [257, 258]. Среди них большой интерес представляют соединения с пентакоординированным атомом кремния [258-283]. В последние десятилетия были проведены многочисленные исследования методов синтеза, реакционной способности и структуры (O-Si)-хелатов циклических и ациклических амидов и некоторых родственных соединений [268-272]. Эти соединения были тщательно изучены с целью моделирования механизма реакций нуклеофильного замещения у атома кремния и процессов стереоизомеризации. Важность и необходимость этих исследований была показана в недавних публикациях [273-282]. Большая часть проведенных и сследований была посвящена изучению структуры и реакционной

способности (O-Si) хелатов с одним атомом галогена или другим электроотрицательным заместителем при атоме кремния.

N-Силилметилкарбоксамиды, содержащие два атома Cl при атоме кремния, до сих пор слабо изучены, и главной причиной этого является их высокая склонность к гидролизу. Описаны лишь немногие реакции транссилилирования N-TMC-карбоксамидов и родственных соединений бифункциональным силаном ClCH₂SiMeCl₂, ответственным за образование (O-Si) хелатов, содержащих группу SiMeCl₂ [273-275, 282-285]. (O-Si)-хелатные метилдифторсиланы с фрагментом C(O)N-C-SiF₂ более гидролитически стабильны по сравнению с соединением с фрагментом C(O)N-C-SiCl₂ [280].

Энергия координационной связи $O \rightarrow Si$ в таких соединениях по литературным данным колеблется в широких пределах и составляет от 6 до 69 ккал/моль [18]. При этом зависимость прочности координационной связи $O \rightarrow Si$ от расстояния между атомами Si и O является экспоненциальной (Рис. 1.14), а от величины выхода атома Si из экваториальной плоскости – линейной.



Рис.1.14. Зависимость прочности координационной связи О→Si от межатомного расстояния Si…O.

Оценка энергии координационной связи О→Si для ряда (O-Si) хелатов производилась методом AIM анализа с использованием формулы Эспинозы [127]. Из данных ристунка 1.15 видно, что энерии О→Si взаимодействия

достигают ~ 70 ккал/моль. Хотя недавно было показано, что разность энергий между циклической формой, в которой реализуется взаимодействие Si←O, и ациклической формой, в которой отсутствует взаимодействие Si←O, для ряда кремниевых производных ацетамида лежит в пределах в пределах лишь 4–7 ккал/моль [286]. Это не согласуется с такими большими значениями энергии Si←O взаимодействия, полученными в диссертационной работе [18] при использовании формулы Эспинозы [1.1.5].

Как было показано для случая различных галогенных связей вида $[(A)_n Z Y \cdots X]^-$, где Y и X – галогены, на основании анализа галогенных связей в более 400 соединений, коэффициенты A в уравнении вида E (галогенная связь) = A×V, где V- потенциальная энергия в KT связи, могут варьироваться от 0.7 до 3.9, т.е различаться почти в шесть раз! [287]. Поэтому энергии взаимодействий Si \leftarrow O, оцененные с использованием формулы Эспинозы, могут также отличаться от истинных значений в несколько раз. Для оценки энергий Si \leftarrow O взаимодействий необходимо вводить другие известные уравнения с более адекватной для этого случая параметризацией углового коэффициента, в том числе уточненное уравнение Эспинозы [129, 288], либо следует оперировать только таким критерием как электронная плотность р в KT связи O \rightarrow Si, как это было показано в недавних работах [289, 290]. Изучению структурных особенностей галогенированных (O \rightarrow Si) хелатов посвящены наши недавние исследования [291, 292].

К пентакоординированным кремнийорганическим соединениям с внутримолекулярной координационой связью N→Si относится такой важный класс соединений как силатраны XSi(OCH₂CH₂)₃N. С момента их открытия в 1961 году [293] было получено множество производных силатранов с различными группами в качестве осевого заместителя X (водород, органил-, органокси-, тиоорганил-, ацилокси-, галоген-, псевдогалоген- и др.), которые вызвали большой интерес из-за их уникальных физико-химических свойств и биологической активности [76-78, 294-306]. За последнее десятилетие химия силатранов переживает ренессанс в связи с новыми открытиями и развитием синтетической, структурной химии и химии материалов [79-83, 295-307].

Хорошо известно, что силатраны, галогенированные по атому кремния, обладают разными видами биологической активности [308, 309]. Так, 1-(4хлорфенил)силатран обладает высокой токсичностью и может использоваться в тогда как 1-(4-хлорметил)силатран обнаружил качестве зооцида [308], стимулирующее действие на биосинтез коллагена [309]. Получены и другие галогенпроизводные силатранов, однако не всегда они были достаточно полно изучены, так для многих соединений, синтезированных еще в 60-80-х годах прошлого века, отсутствуют данные анализа их структурных характеристик и оценки энергии координационной связи. Нами недавно были изучены структурные особенности ряда иодалкил силатранов, в числе с ТОМ заместителями в силатранильном остове [310, 311].

Особый интерес представляют 1-(аминометил)силатраны как ациклические α-силиламины. Амины RR'NCH₂SiX₃, содержащие атом кремния в геминальном положении к атому азота, проявляют необычные физические и химические свойства [312, 313]. Среди 1-(аминоалкил)силатранов $RR'N(CH_2)nSi(OCH_2CH_2)_3N$ (n = 1-3) наиболее хорошо изученным является 1- $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_2)_3N.$ (3-аминопропил)силатран Это соединение прекурсор для синтеза многих N-замещенных производных силатранов [313-319], которые проявляют биологическую активность [320-325]. Несмотря на то, что первые исследования соединений RR'NCH₂Si(OCH₂CH₂)₃N были проведены еще в 70-е годы прошлого века, их молекулярная и кристаллическая структура остается неизвестной.

На сегодняшний день в литературе описаны кристаллические структуры N-(силатранилметил)амидов (схема 1.4, а) [326, 327], -имидов (схема 1.4, б) [328, 329] и N-(силатранилметил)призводных пятичленных ароматических гетероциклов (схема 1.4, в) (пиррол-, индол-, имидазол-, триазол- и карбазол-замещенных) [330-336] с геминальным фрагментом N-C-Si. Нами изучены

структурные характеристики 1-(метиламинометил)силатрана [337], 1-[N-фенил-(аминометил)]силатрана [338] и 1-[(N-метил-N-тритиламино)метил]силатрана [339].



Si←N в Энергия связи силатранах, определенная на основании спектральных данных, колеблется в пределах 13-25 ккал/моль [77, 340]. В то же время, есть данные, в которых указано, что эта энергия, определённая экспериментально с использованием термохимических констант, составляет 7.3-21.4 ккал/моль [341, 342]. Метод АІМ анализа использовался при оценке энергии координационной связи в силатранах и силанах [21, 141]. Так, расчетная энергия Si (N связи в 1-гидросилатране составляет 25.4 ккал/моль [21]. Однако, энергии взаимодействий Si (N, оцененные с использованием формулы Эспинозы, могут отличаться от истинных значений в несколько раз, как и в случае с Si←O координацией. Оценка энергии взаимодействия Si←N с использованием формулы Киржница дает значения 13.7 ккал/моль для гидросилатрана, 13.4 ккал/моль для фторсилатрана и 16.4 ккал/моль для метилсилатрана [343]. Оценка энергии взаимодействия Si (N с использованием функции Морзе дает значение 18.7 ккал/моль для метилсилатрана [343]. Расчёты комплексов вида X(OH)₃Si^{...}NH₃, в которых реализуется прочная межмолекулярная Si←N связь показали, что энергия Si←N взаимодействия не превышает 10 ккал/моль [343].

В одной из недавних работ, докторской диссертации Белоголовой Е.Ф. [345] проведен подробный анализ литературных данных о природе связывания $Si \leftarrow D$ (D = N, O) в гипервалентных соединениях кремния. Автор показала, что в значительной степени этот вопрос остается открытым. Однако наиболее признанной на сегодняшний день остается предложенная еще в 1977 году профессором Сидоркиным В.Ф. трехцентровая четырехэлектронная (3с-4е) модель, с помощью которой были объяснены особенности орбитального и электронно-пространственного строения соединений гипервалентного кремния [345].

В рамках теории AIM анализа установлено, что связь Si \leftarrow N в молекулах силатранов может быть отнесена либо к ионному типу (взаимодействие замкнутых оболочек), либо к электростатическому взаимодействию с ковалентной составляющей, однако позднее взаимодействие Si \leftarrow N в молекулах силатранов отнесли к промежуточному типу [343]. Согласно современным представлениям, природа координационного (гипервалентного) взаимодействия Si \leftarrow N и Si \leftarrow O обусловлено, в значительной мере, электростатическим взаимодействием между σ -дыркой (положительным зарядом), локализованной на атоме кремния, и электронами неподеленной пары гетероатома [344].

1.5. Заключение

Современные работы направлены на комплексное изучение вещества с привлечением арсенала доступных теоретических и экспериментальных методов. Теоретические предсказания, основанные на квантовохимических расчетах изолированных систем в газовой фазе, оказываются чрезвычайно полезными для изучения природы Н-связи. Такие расчетные характеристики широкого ряда замещенных амидов, как сродство к протону, потенциал ионизации, газофазная кислотность, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Квантовохимические расчеты позволяют отследить влияние среды на водородосвязанные комплексы.

Теория функционала плотности (DFT) _ метод исследования многочисленных систем, имеющий хороший баланс точности и эффективности. Функционал ВЗLYР был выбран методом исследования Н-связей в сложных биохимических системах, таких как пептиды [346-348] и др. [349-351]. Авторы работы [352] проанализировали много новых функционалов, введенных в последние годы, среди которых были разработанные Truhlar et al. (M05, M05-2X, M06, M06-2X и MPWB1K), Grimme et al. (B2PLYP, B2PLYPD и B97D) и Goddard et al. (X3LYP) в дополнение к B3LYP. Гибридный градиентный функционал M062X в сочетании с базисом 6-311+G** был назван одной из лучших комбинаций функциональных / базисных наборов, которые могут быть применены для исследования сложных Н-связанных систем [352]. В то же время, AIM анализ часто используется для расчета энергии BBC, в том числе бифуркационных [349]. BSSE коорекция проводилась при расчете водородосвязанных комплесков [353].

Обзор литературных данных показывает, что для изучения таких важных НВ как водородное связывание, а также для установления взаимосвязи «структура-свойство» в соединениях пентакоординированного кремния, крайне полезным оказывается комплексный подход, заключающийся в одновременном применении как экспериментальных, так и теоретических методов исследования. Данный подход был реализован в недавних работах российских и зарубежных ученых [15-21].

Целью настоящей диссертационной работы было развитие такого комплексного подхода на примере объектов, в качестве которых были выбраны фторированные и силилированные амиды карбоновых и сульфоновых кислот, а также кремнийорганические соединения с координационной связью Si—O и Si—N.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Ha схеме 2.1 приведены структуры производных трифламида, особенности водородного связывания которых в газовой фазе, растворе и кристалле были изучены нами методами ИК спектроскопии, квантовой химии и рентгеноструктурного анализа (для амидов 1, 3, 5, 13, 14, 17-25) [170-177, 183, трифламид 1, N-метилтрифламид 2, N-4-иодфенилтрифламид 3, 354]: бис(трифторметансульфон)имид 4, N-{[2-(гидроксиметил)-2H-1,2,3-триазол-4ил]метил}трифламид 5, N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамид 6, бис(трифторметилсульфониламино)метан 7, N,N-8. бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифламид N-(2-фенилэтил)трифламид 9, N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламид 10, N,N'-циклогекс-4ен-1,2-диилбис(трифламид) 11, N-(3-формилциклогепт-2-енил)трифламид 12, N,N'-бис(трифторметилсульфонил)глутарамид 13, трифтор-N-({5-(иодметил)-4-[(трифторметил)сульфонил]морфолин-3-ил}метансульфонамид 14, N-{[2,2-диметил-1-циклогексил-4-(циклогексилимино)азетидин-3-илиден]метил}трифламид 15, N,N'-(3-этоксипропан-1,2-диил)бис(трифламид) 16 и N,N'-(3-феноксипропан-1,2-диил)бис(трифламид) 17. Кроме того, молекулярная и кристаллическая структура новых производных трифламида – амидинов (18-21) и норборненов (22-25) была изучена методом РСА [355, 356].

Схема 2.1






В отличие от трифламида, производные трифторацетамида имеют только один осно́вный центр для водородного связывания – С=О-группу. На схеме 2.2 приведены изображения впервые полученных производных трифторацетамида [357-359], способных к самоассоциации посредством водородного связывания: N-(1-циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамид 26, N-(2-иод-1-фенилэтил)трифторацетамид 27, N-[1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил]трифторацетамид 28, N-(5иодциклопент-2-ен-1-ил)трифторацетамид 29, N-(6-иодциклогекс-2-ен-1-ил)трифторацетамид 30, N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамид 31, N-(2-гидрокси-3,8-дииодциклооктил)-трифтор-ацетамид 32, N-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамид 33, N,N'-[(2E)-2,3диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис-(трифторацетамид) 34, N,N'-(фенилметандиил)бис(трифторацетамид) 35. Структуры некоторых из них (26, 27, 29-31, 33-35) были доказаны нами методом PCA.







Силилированные производные амидов представляют особый интерес изза влияния гетероатома кремния на кислотно-основные свойства соединения, и как следствие, на NH-кислотность и способность к образованию водородных связей. На схеме 2.3 приведены структуры силилированных сульфонамидов и ацетамидов, полученных нами [214, 243-246] для изучения их протонодорных особенностей свойств И самоассоциации различных средах: N-В триметилсилил-трифламид 36, N-триметилсилил-метансульфонамид 37, Nтриметилсилил-бензолсульфонамид 38, N-[(2-(триметилсилил)окси)фенил]-4метилбензолсульфонамид **39**, N-[(2-триметилсилилокси)фенил]-4-хлорбензолсульфонамид 40, N-(триметилсилил)трифторацетамид 41, N-(триметилсилил)ацетамид 42, N-(триметилсилил)бензамид 43, N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамид 44, 2,2,2-трихлор-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид 45, 2.2.2триметил-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид 46. Рентгеноструктурный анализ был выполнен для соединений 39-45.



Нами получен ряд силиламидов в координационной связью Si←O (Схема 2.4), изучены их структурные особенности и влияние заместителей на длину координационой связи [291, 292].







Описаны структурные особенности 8 новых производных силатранов: 4 иод- и 4 аминометилзамещенных (Схема 2.5) [310, 311, 337-339]. Дана теоретическая оценка энергии координационой связи в этих соединениях.



Рентгеноструктурный анализ соединений 1, 3, 4, 13, 14, 17-27, 29-31, 33-35, 39-45, 47-62 был выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture, МоКаизлучение (λ 0.71073 Å) с использованием сканирования по углам φ и ω. Структура решена и уточнена прямым методом с помощью программного комплекса SHELX [360]. Поглощение излучения веществом учитывали с использованием программы SADABS. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении помощью программы SHELX [360]. с Кристаллографические депонированы Кембриджскую данные В базу структурных данных (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), номера депозитов: 1029468 (1), 1586799 (3), 1469523 (5), 1908888 (13), 1936253 (14), 1478264 (17), 2016447 (18), 1402333 (19), 1046104 (20), 1402332 (21), 1857690 (22), 1953764 (23), 1932973 (24), 1932974 (25), 1456670 (26), 1456669 (27), 1456668 (29), (27), 14566681400784 (30), 1400785 (31), 1483559 (33), 1483560 (34), 1539210 (35), 1547521

(39), 1547522 (40), 1033896 (41), 1034392 (42), 1034393 (43), 1436048 (44), 1534550 (45), 1844576 (47), 1522064 (48), 1522063 (49), 1963976 (50), 1845079 (51), 1845006 (52), 1845007 (53), 1845620 (54), 995224 (55), 995702 (56), 1438786 (57), 1438787 (58), 1020992 (59), 991271 (60), 1843731 (61), 1001694 (62). Таблицы П1-П24 содержат информацию об РСА изученных соединений (см. Приложение). Мотивы водородных связей, образуемых в кристаллах изученными амидами, обозначены в соответствии с принятыми в литературе [361, 362]: $G^{a}_{d}(r)$, где G – название мотива (R – кольцевой / циклический, C – цепочечный / линейный, S - внутримолекулярный, a – количество акцепторов ВС, d – количество доноров ВС, г – количество атомов, участвующих в образовании мотива.

ИК спектры изученных соединений получены на спектрофотометрах Specord IR 75 и FTIR Varian 3100. Температурные эксперименты проведены с использованием термостатированной (точность кюветы определения температуры ±1°С). ИК спектры растворов получены в кюветах постоянной толщины и разборных при d = 0,01-5 см. Концентрации растворов подбирались с условием оптимального поглощения в максимуме полосы – между 40-80%. ИК спектры кристаллических соединений получены в таблетках KBr и в нуйоле, жидкие – в микрослое. Суммарный контур полос, относящихся к колебаниям связи NH в ИК спектрах изученных амидов, разделялся на компоненты лоренцовской формы при помощи пакета прикладных программ ORIGIN-6.0. Разделение проводили не менее трех раз, при этом погрешность определения частоты валентного колебания группы NH v_{NH} составляла ≤ 10 см⁻¹ и интегральной интенсивности 2 – 3 %.

Диэлектрические проницаемости растворов измеряли на приборе Ш2-5 (Ангарск, АО ОКБА) на частоте 1 МГц при 25°С. Дипольные моменты рассчитывали по формуле Хигаси [363]. Кислотность амидов определена методом потенциометрического титрования в воде и/или метаноле с

42

использованием в качестве титранта 0.1 н. раствора NaOH в соответствующем растворителе.

Квантовохимические расчеты выполнены методом функционала матрицы плотности (B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311++G**) с использованием комплекса программ GAUSSIAN-98, GAUSSIAN-09 [364, 365]. Существует ряд экспериментально-теоретических работ [178, 366-370], где эти методы расчёта применялись для изучения строения изолированных молекул различных соединений (в том числе соединений, содержащих группировку CF₃SO₂) и их ассоциатов. Спектральные и геометрические характеристики, полученные методом B3LYP/6-31G*, соответствуют данным эксперимента (геометрические колебательных параметры, частоты В спектрах) И применимы ДЛЯ интерпретации спектроскопического проявления водородной связи. При исследовании водородной связи и молекулярных колебаний 2,5-гидрокси-1,4бензохинона димеров [370] показано, что использование И его квантовохимических методов B3LYP/6-31G* и MP2/6-31+G** дает близкие результаты. Это послужило основанием для выбора оптимального метода расчёта в данном исследовании. Учёт полярности среды (SCRF – онзагеровская модель самосогласованного поля, $\xi = 8,92$) в расчете незначительно влияет на спектральные характеристики изучаемых соединений и их гомоассоциатов (± 2 cm^{-1}) и не меняет интерпретации.

NBO анализ [370, 371] выполнен с использованием комплекса программ GAUSSIAN-09 [365]. AIM анализ выполнен с помощью пакета программ AIMAll [372] в соответствии с квантовой теорией Бейдера «Атомы в молекулах».

Для теоретической оценки энергии водородной связи в самоассоциатах амидов **1-46** Е_{вс} использовали следующую формулу:

$$E_{\rm BC} = E_{\rm дим} - 2E_{\rm moh},$$

где Е_{дим} - энергия димерного комплекса, Е_{мон} - энергия мономера.

43

В случае AIM анализа для теоретической оценки энергии BC нами было использовано уравнение Эспинозы [127], а также уточненное уравнение Эспинозы [128] и формула Афонина [129, 130].

Для более адекватной оценки энергии водородосвязанных комплексов использовалась BSSE коррекция [373].

Для оценки энтальпии образования циклического и цепочечного димеров N-метилтрифламида использовалась зависимость от температуры интегральной интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями свободных и ассоциированных групп NH. Ошибка определения энтальпии димеризации в данном случае составила 11-19%. Энтальпия образования димеров Nметилтрифламида вычислена по уравнению Вант-Гоффа [374]:

$(d\ln K/dT) = \Delta H/RT^2$,

где К – константа равновесия между свободными и связанными молекулами, она определяется как:

$$\mathbf{K} = \mathbf{\varepsilon} / \mathbf{\varepsilon}_0 - \mathbf{\varepsilon},$$

ε₀ – инстинный коэффициент поглощения для свободной (мономерной) полосы поглощения, ε - коэффициент поглощения при данной концентрации и температуре.

Спектры исследуемых сольватных комплексов N-метилтрифламида с простыми эфирами получены в области 3000 – 4000 см⁻¹. Концентрация N-метилтрифламида составляла от 0.001 до 0.006 моль/л для H-комплексов с разными эфирами. Константы равновесия (К_{асс}) при комплексообразовании N-метилтрифламида с простыми эфирами определялись по методике [375]:

$$K_{acc} = (C^{o}_{am} - C_{am}) / (C^{o}_{a\phi} - C^{o}_{am} + C_{am}),$$

где С^о_{ам} и С^о_{эф} – начальные концентрации N-метилтрифламида и эфира [моль/л]; С_{ам} – равновесная концентрация N-метилтрифламида [моль/л], определённая по изменению пиковой интенсивности полосы валентных колебаний мономерных групп NH N-метилтрифламида при 3407 см⁻¹:

$$C_{aM} = D/ \varepsilon \cdot l$$
,

где D – оптическая плотность, полученная по формуле D = lg(I_o/I); ε – экстинкция полосы v_{NH} N-метилтрифламида [л/моль·см]; l – толщина поглощающего слоя, см. Экстинкция полосы v_{NH} N-метилтрифламида определена по линейной концентрационной зависимости $\varepsilon \sim f(C)$ при экстраполяции к бесконечному разбавлению и составляет 320±2 л/моль·см.

Энтальпия образования сольватных комплексов N-метилтрифламида с простыми эфирами определялась по зависимости lnK_{acc} от 1/T, которая во всех случаях аппроксимировалась прямой.

$\Delta H = - RTlnK_{acc}$

Точность определения K_{acc} , учитывая погрешности в определении концентраций (1-2%) и определении величины ε (1-2%), лежит в пределах 3-5%, ошибка в значениях - Δ H не превышает 8-9%.

ГЛАВА 3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ, НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ 3.1. Трифламид: структура самоассоциатов в кристалле, растворах и

газовой фазе

Монокристаллы чистого соединения **1**, синтезированного по известной методике [376], были получены нами при очень медленном испарении из раствора этилацетата при комнатной температуре. Молекулярная структура амида **1** приведена на рис.3.1.1а, ключевые длины связей, валентные и торсионные углы даны в табл. 3.1.1.



Рис. 3.1.1. Молекула трифламида 1 (а), фрагмент кристаллической упаковки (б), Н-связи в кристалле (в).

Связь	d, Å	Валентный угол	φ, °	Торсионный угол	ω, °
S1–O2	1.428(1)	O2–S1–O1	119.9(1)	O2-S1-C1-F1	-175.8(1)
S1–N1	1.574(1)	O1-S1-N1	110.4(1)	N1-S1-C1-F1	-59.2(1)
F1–C1	1.326(1)	01–S1–C1	104.6(1)	O1-S1-C1-F3	177.8(1)
F3–C1	1.326(2)	S1-N1-H1	117.6(11)	O2-S1-C1-F2	64.4(1)
S1–O2	1.428(1)	F1C1F2	109.1(1)	O1-S1-C1-F1	57.4(1)
S1–O1	1.429(1)	F1C1S1	110.1(1)	O2-S1-C1-F3	-55.4(1)
S1–C1	1.836(1)	F2C1S1	109.3(1)	N1-S1-C1-F3	61.1(1)
F2C1	1.327(1)	02–S1–N1	110.4(1)	01–S1–C1–F2	-62.4(1)

Таблица 3.1.1. Геометрические параметры молекулы трифламида 1.

По данным РСА, основные отличия молекулярной структуры трифламида и его нефторированного аналога метансульфонамида [184] состоят в существенном удлинении связи S-C (1.834 и 1.750 Å для трифламида 1 и метансульфноамида соответственно) и укорочении связи S-N (1.574 и 1.609 Å) в первом по сравнению со вторым. Угол C-S-N равен 105.82° для трифламида и составляет 107.97° в молекуле метансульфонамида. Длины связей S-C и S-N в бис(трифторметансульфонил)амине [185] составляют 1.840 И 1.647 Å соответственно, а угол C-S-N равен 102.03°. Значение длины связи S-C в бисимиде близко к таковому в амиде 1, длина связи S-N даже длиннее, чем в метансульфонамиде, что указывает на существенное влияние на длину этой связи как присутствие сильного электроноакцепторного заместителя – CF₃группы, так и степени вовлеченности NH-групп в водородное связывание: чем больше Н-связей образуется атомами водорода аминогруппы и чем они прочнее, тем короче связь S-N.

В кристалле трифламид, как и метансульфонамид [184], имеет слоистую структуру (рис. 3.1.1б), расстояние между слоями составляет 3.4 Å. Однако эти соединения имеют существенные различия в кристаллической решетке. Так, для кристаллов метансульфонамида характерна гораздо более

высокосимметричная орторомбическая сингония, пространственная группа Pnma [184]. В элементарной ячейке метансульфонамида находится 4 молекулы, расположение которых – голова к хвосту (рис. 3.1.2). Помимо межмолекулярных водородных связей NH···OS, молекулы метансульфонамида связаны между собой слабыми водородными контактами CH···O (2.674 Å) между метильными фрагментами и S=O-группами, и такое взаимодействие способствует стабилизации структуры.



Рис.3.1.2. Фрагмент кристаллической решетки метансульфонамида

В отличие от этого, трифламид кристаллизуется в низкосимметричной триклинной сингонии, пространственная группа P-1. В элементарной ячейке трифламида содержится 2 молекулы, при образовании кристаллической структуры трифторметильные группы располагаются в одной стороне ячейки, а фрагмент SO₂NH₂ вовлечен в формирование водородосвязанного слоя. Каждая молекула трифламида связана с шестью соседними молекулами бифуркационными водородными связями длиной 2.18–2.53 Å (рис. 3.1.2в), мотивы образуемых ВС являются кольцевыми $R^2_2(6)$.

Основные изменения геометрических параметров трифламида в чистом соединении и его комплексах [186, 187] (схема 3.1.1), как ожидалось,

наблюдаются для фрагментов, участвующих в комплексообразовании, что отражается в значениях длины связи N-H и угла H-N-H, а также пирамидальности атома азота трифламида (таблица 3.1.2). Так, в комплексе 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундеканом трифламида с (к1) NH-протоны трифламидных молекул симметрично связаны с атомами кислорода короткими Н-связями 1.935 Å. В результате длина связи N–H в трифламиде в комплексе к1 на 0.15 Å длиннее, чем в чистом соединении. В комплексе трифламида с тетрагидро-N-(4H-1,2,4-триазол-4-ила)-2H-пиран-2-имином (к2) образуется водородная связь N–H···N с атомом азота пиридинового цикла, в результате эта связь N-Н удлиняется до 1.031 Å, что на 0.31 Å длиннее свободной (не-Нсвязанной) связи N-H.

Схема 3.1.1



к1

На пирамидальность атома азота трифламида также влияет комплексообразование. В то время как в чистом трифламиде 1 и его комплексе κ^2 пирамидальность практически ничтожна и атом азота практически sp² гибридизован (Σ_N очень близок к 360°), в комплексе κ^1 его гибридизация близка к sp^{2.5}. Значительная пирамидальность атома азота в комплексе κ^1 обусловлена необычно малым углом H–N–H, который на 26° меньше, чем в 1, и κ^2 , а углы S–N–H на 8–10° больше.

к2

Молекула / Геом. характеристика	1	к1	к2
S–N	1.574	1.561	1.565
C–S	1.835	1.766	1.745
S=O	1.428	1.413	1.421; 1.429
C–F	1.326	1.302; 1.302; 1.393	1.307; 1.308; 1.343
N–H	0.853; 0.867	1.006	0.725; 1.031
N–S–C	105.86	102.51	101.35
O–S–O	119.94	121.53	120.01
H–N–H	124.23	96.67	122.51
$\Sigma_{ m N}$	357.95	348.25	359.6

Таблица 3.1.2. Некоторые геометрические параметры трифламида 1 и его комплексов к1 и к2.

В кристалле водородосвязанные слои молекул трифламида упакованы таким образом, что CF₃-группы направлены друг к другу, расстояние между слоями составляет порядка 3 Å (рис.3.1.3).



Рис.3.1.3. Упаковка молекул трифламида в кристалле.

Н-связь	Донор-Н	Акцептор-Н	Донор-Акцептор	Угол
N1-H1…O1	0.85(2)	2.169(2)	2.946(1)	152.0(2)
N1-H2…O2	0.89(2)	2.157(2)	2.962(1)	148.8(2)
N1-H1…O2	0.85(2)	2.558(2)	3.157(2)	128.4(2)
N1-H2…O1	0.89(2)	2.522(2)	3.154(2)	124.8(2)

Таблица 3.1.3. Геометрические характеристики Н-связей амида 1

Интересно сравнить рентгеновскую структуру **1** со структурой, полученной различными теоретическими методами (таблица 3.1.4). Более ранние вычисления HF/6-31G** [175] или B3LYP/6-311G** [377] для **1** дают значительную пирамидальность при азоте, $\Sigma_N = 346.3^\circ$ и 348.9° соответственно. Все расчеты правильно воспроизводят экспериментальную конформацию молекулы трифламида: ступенчатая конформация вокруг связи C–S и ориентация неподеленной пары азота «наружу» от группы CF₃ ввиду отталкивания НЭП и внешнего электронного облака группы CF₃.

Однако рассчитанные длины и углы связи заметно отличаются от экспериментальных. Из данных таблицы 3.1.4 видно, что использование метода MP2 не устраняет эти расхождения: связи N–H длиннее, углы H–N–H меньше, а расположение азота далеко от плоского. Наилучшие результаты для изолированной молекулы были получены с использованием метода M06-2X/6-311G ** (таблица 3.1.4).

	MP2/cc- pVTZ	MP2/6- 311++G**	MP2/6- 311G**	M06-2X/6- 311G**	PCA
S–N	1.632	1.638	1.638	1.629	1.574
C–S	1.850	1.859	1.851	1.851	1.835
S=O	1.326	1.442	1.440	1.436	1.428
N–H	1.001	1.012	1.011	1.010	0.853; 0.867
N–S–C	103.32	103.72	102.98	103.18	105.86
O–S–O	124.50	124.85	125.26	124.72	119.94
H–N–H	115.30	115.71	115.88	118.03	124.23
$\Sigma_{\rm N}$	343.82	347.01	346.07	351.92	357.95

Таблица 3.1.4. Экспериментальные (PCA) и теоретические (MP2 и M06-2X/6-311G**) геометрические параметры трифламида **1**

Можно было предположить, что наблюдаемые расхождения обусловлены межмолекулярными взаимодействиями, отсутствующими для изолированных молекул в газовой фазе, но сильно влияющими на структуру в кристалле. Поэтому мы попытались смоделировать эффекты упаковки кристаллов, рассчитав димер амида **1** с ориентацией двух мономерных звеньев, как на рис. 3.1.16. Однако структура с одной H-связью не соответствует минимуму энергии в газовой фазе и при оптимизации превращается в циклический димер (схема 3.1.2).





Мы смогли воспроизвести экспериментальную геометрию «димерной единицы» только моделированием эффекта внешнего поля путем применения модели поляризуемого континуума (PCM/MP2/6-311G**) с ДМСО в качестве растворителя. В этом случае экспериментальная ориентация мономерных звеньев была сохранена, и структура представляла собой локальный минимум, лежащий на 3.1 ккал/моль выше глобального минимума, соответствующего циклическому димеру в той же среде.

Расчеты более крупных линейных кластеров трифламида (тетрамера, гексамера, октамера и декамера) с ориентацией мономерных единиц, как показано на рис. 3.1.16, показали, что крайние единицы могут переворачиваться относительно внутренних единиц с образованием циклических димеров, тогда как остальная часть кластера сохраняет свою структуру. Это позволяет сделать вывод о том, что именно образование бесконечных полос в кристаллической решетке препятствует димеризации мономерных звеньев.

Наконец, мы рассчитали кластер, показанный на рис. 3.1.1в, как в газовой фазе, так и в растворе, чтобы изучить влияние ассоциации и внешнего поля на

геометрические параметры. Структура кластера, изображенная на рис. 3.1.1в, сохраняется в расчетах. Результаты, приведенные в таблице 3.1.4, показывают, что формирование кластера действительно приближает геометрию к эксперименту: связь S–N становится короче, угол H–N–H становится больше угла O–S–O (как в эксперименте) и планарность азота возрастает.

Дальнейшее моделирование внешнего поля с помощью модели РСМ не улучшает результаты (таблица 3.1.5). Следовательно, разница между расчетной и рентгеновской структурами трифламида обусловлена главным образом эффектами упаковки кристаллов. Таким образом, расчеты с использованием поляризуемого континуума позволили смоделировать эффект модели кристаллического поля удовлетворительно воспроизвести И экспериментальную геометрию трифламида 1.

Параметр	Изолир моле	ованная скула	Кластер		PCA	
	газ	PCM	газ	PCM		
S–N	1.629	1.617	1.610	1.602	1.574	
C–S	1.851	1.853	1.854	1.856	1.835	
S=O	1.436	1.442	1.441	1.448	1.428	
N–H	1.010	1.013	1.016	1.022	0.853; 0.867	
N–S–C	103.18	105.28	104.13	105.89	105.86	
0–S–0	124.72	122.62	120.90	118.65	119.94	
H–N–H	118.03	115.84	121.28	117.86	124.23	
$\Sigma_{\rm N}$	351.92	348.33	353.81	347.97	357.95	

Таблица 3.1.5. Геометрические параметры трифламида **1** и его кластера (рис.3.1.1в) в газовой фазе и растворе (M06-2X/6-311G**, PCM, $\varepsilon = 40$).

Ранее экспериментально было показано, что трифламид **1** в газовой фазе при температуре 385-485К существует в виде равновесной смеси мономерной формы и гомоассоциатов различного строения [378]. Методами ИК-спектроскопии и квантовой химии (DFT, B3LYP/6-31G*) установлено, что в парах при T > 440K основной является мономерная форма, а при понижении температуры до 435–385K возникает сложная равновесная смесь, состоящая из

мономера, димеров, тримеров и тетрамеров (схема 3.1.3). По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-31G*), энергия водородной связи NH····O=S слабо зависит от строения этих гомоассоциатов и равна ~5.7 ккал/моль в пересчете на одну H-связь, однако их дипольные моменты (μ) существенно отличаются (табл. 3.1.6), что должно влиять на состав равновесной смеси в зависимости от полярности растворителя.





Молекулярная форма	$v_{as}(NH_2), cm^{-1}$	v _s (NH ₂), см ⁻¹	$-\Delta E$,	μ, Д
			ккал/моль	
Мономер 1	3633	3516	0	3.36
Циклический димер 1а	3609, 3608	3426, 3405	6.21	0.36
Цепочечный димер 16	3648, 3603	3524, 3493	5.21	9.54
Циклический тример 1в	3611, 3607, 3506	3437, 3425, 3391	5.71	3.16
Цепочечный тример 1г	3612, 3609, 3607	3461, 3436, 3400	5.14	3.75
Циклический тетрамер 1д	3507, 3505, 3492,	3411, 3389, 3388,	5.59	0.05
	3488	3379		

Таблица 3.1.6. Расчетные характеристики (B3LYP/6-31G*) самоассоциатов трифламида **1а-1**д.

ВSSE коррекция была проведена для оценки энергии образования димерных самоассоциатов амида **1** (таблица 3.1.7.). Как видно из данных таблиц 3.1.6 и 3.1.7, энергии образования димеров **1a** и **16**, полученные в различных базисных наборах, близки. Однако учет суперпозиции базисных наборов при комплексообразовании (BSSE коррекция) показывает, что в обоих случаях энергия образования Н-комплекса (димера) завышена примерно на 15 %.

Таблица 3.1.7. Расчетные характеристики (B3LYP/6-311++G**) димеров трифламида **1** с учетом коррекции базисного набора.

Молекулярная форма	-Е, ат.ед.	$-\Delta E$,	$E_{\rm BSSE},$	- <i>∆Е</i> кор,
		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
Мономер 1	942.3473304			
Циклический димер 1а	1884.7135142	12.42 (6.21)	1.86	10.56 (5.28)
Цепочечный димер 16	1884.7021460	5.28	0.76	4.52

По данным AIM анализа (проанализирована рентгеновская геометрия трифламида **1**, схема 3.1.4) значения электронной плотности в КТ связей NH···O=S находятся в пределах 0.0073-0.0132 ат.ед., в КТ связей F···F – 0.0017-0.0032 ат.ед., а энергия этих HB, оцененная по формуле [1.1.5], составляет 1.5-2.8 ккал/моль для бифуркационных BC и 0.4-1 ккал/мол для галогенных связей. Сумма плотностей потенциальной (V(r_c) ~ -0.009 ат.ед.) и кинетической энергии

(G(r_c) ~ 0.012 ат.ед.) в КТ связей NH····O=S положительна, следовательно, природа водородных связей в соответствии литературным критерием [379-381] носит характер электростатического взаимодействия.



Схема 3.1.4

С целью выяснения, какие самоассоциаты трифламида образуются в растворах в различных растворителях, нами были проведены соответствующие экспериментальные исследования растворов [175]. В ИК спектрах сильно разбавленных растворов трифламида в CCl₄ (рис. 3.1.4) наблюдаются лишь две полосы, отвечающие валентным колебаниям группы NH_2 , с максимумами при 3475 и 3366 см⁻¹.

Увеличение концентрации приводит к появлению двух дополнительных полос с максимумами поглощения при более низких частотах (3387 и 3280 см⁻¹), которые начинают преобладать при концентрациях выше 0.01 моль/л. Аналогичная картина наблюдается для растворов трифламида в C₂Cl₄. При высокой полярности среды (CH₂Cl₂, *π**=0.82; C₂H₂Cl₄, *π**=0.95) в спектре регистрируются только полосы, частоты В максимуме которых две уменьшаются с ростом π^* (π^* - сольватохромный параметр Камлета-Тафта [382, 383], мера полярности/поляризуемости растворителя, характеризует способность среды стабилизировать диполярные молекулы по механизму

неспецифической сольватации). Такое сольватохромное поведение типично для соединений со свободными группами NH или NH₂ [384-386]. Положение полос в обсуждаемой области ИК спектра трифламида зависит от концентрации раствора и полярности/поляризуемости растворителя (табл. 3.1.8).



Рис. 3.1.4. ИК спектры трифламида: а – теоретические (В3LYP/6-31G*) частоты симметричного и антисимметричного валентных колебаний группы NH₂ изолированной молекулы трифламида (1), и его циклического тетрамера (2); б – раствор в CCl₄, T 298 K, [M]₀ ~ 0.02 (1), 0.004 (2), 0.002 (3) моль/л.

Две дополнительные полосы, возникающие в спектрах растворов трифламида в CCl_4 и C_2Cl_4 при высоких концентрациях вещества и смещенные к низким частотам относительно полос мономера (рис. 3.1.3), свидетельствуют об образовании одного из гомоассоциатов трифламида. Судя по одинаковому их

сдвигу относительно мономерных полос (в $CCl_4 - 88$ и 86 см⁻¹, в $C_2Cl_4 - 76$ и 79 см⁻¹), он не может содержать несвязанных атомов водорода аминогруппы. Этому требованию отвечает циклический тетрамер 1д, имеющий симметрию C_s (схема 3.1.3). Расчет колебательного спектра тетрамера 1д показал, что частоты валентных колебаний его связей NH смещены к низким значениям относительно мономерных на 110-130 см⁻¹, а величина $\Delta v_{NH} = v_{as}(NH_2) - v_s(NH_2)$, составляет 80-115 см⁻¹. Это полностью согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, в малополярной среде трифламид существует в виде ансамбля из мономеров и циклических тетрамеров 1д, все фрагменты NH_2 которых вовлечены в водородные связи. Исследования методом диэлектрометрии подтверждают сделанное заключение. Измеренный в растворе C_2Cl_4 при концентрации 0.003 моль/л дипольный момент ($\mu = 2.1$ Д) оказался значительно ниже присущего мономеру ($\mu = 3.6$ Д). Это обусловлено образованием в низкополярном растворителе циклического гомоассоциата с близким к нулю дипольным моментом.

Среда	π*	$v_{as}(NH_2), cm^{-1}$	ν _s (NH ₂), см ⁻¹
Пары	-1.10	3500	3398
Четыреххлористый углерод	0.28	3475, 3387	3366, 3280
Тетрахлорэтилен	0.28	3465, 3389	3358, 3279
Хлороформ	0.58	3463, 3470, 3419	3350, 3350, 3284
Пентахлорэтан	0.62	3463	3353
1,2-Дихлорэтан	0.81	3432, 3380	3315, 3280
Дихлорметан	0.82	3449	3334
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	0.95	3455	3343

Таблица 3.1.8. Экспериментальные частоты валентных колебаний связей NH трифламида в инертных средах различной полярности.

В ИК спектрах растворов трифламида в $C_2H_4Cl_2$ и C_2HCl_5 ($\pi * = 0.81$ и 0.62 соответственно), независимо от концентрации, регистрируются только две

широкие асимметричные полосы. Асимметрия высокочастотных полос усиливается с ростом концентрации вещества. Согласно теоретическим данным, такое искажение спектра мономера возможно лишь при условии образования цепочечного димера **16**. Понижение температуры раствора в 1,2-дихлорэтане от 298 до 237 К приводит к стабилизации рассмотренного выше циклического ассоциата **1**д.

Гомоассоциат иного типа стабилизируется в хлороформе (*π**=0.58). Высокочастотная ИК полоса колебаний v(NH₂) образующегося здесь ассоциата смещена к меньшим частотам относительно мономерной более чем на 30 см⁻¹. Как следствие, в данной области частот максимумы полос мономера и ассоциата наблюдаются отдельно. При понижении температуры раствора трифламида в CHCl₂ наблюдается рост пиковой интенсивности полос поглошения ассоциированной формы. При Т = 255 К порядок частот и соотношение интенсивностей этих полос удовлетворительно соответствуют данным расчета колебательного спектра циклического тримера 1г. Как и следовало ожидать, свободные связи NH тримера 1г характеризуются частотами, смещенными к низким значениям относительно мономерной всего на ~25 см⁻¹. Разность частот его связанных групп NH, по данным расчета, составляет 75 и 115 см⁻¹, по данным эксперимента – 70 и 135 см⁻¹.

Таким образом, в инертных растворителях амид **1** существует в виде равновесной смеси мономера и гомоассоциатов, строение которых определяется полярностью среды. В малополярных CCl_4 и C_2Cl_4 образуется циклический тетрамер; в промежуточном по полярности $CHCl_3$ – циклические тримеры с одним свободным атомом водорода группы NH_2 ; в высокополярных C_2HCl_5 и $C_2H_4Cl_2$ – цепочечные димеры, стабилизируемые в полярных средах за счет их большого дипольного момента.

3.2. N-метилтрифламид: экспериментальное и теоретическое определение энергии образования самоассоциатов

N-метилтрифламид – простейшее производное трифламида, в котором один атом водорода NH₂-группы замещен на метильную группу. Теоретическое изучение процессов его самоассоциации методом B3LYP/6-31G* показало [387], что условию минимума потенциальной энергии, наряду с мономером **2**, отвечают также циклический **2a** и линейный **26** димеры (схема 3.2.1). Димерные формы образуются за счет двух или одной водородных связей N–H···O=S и процесс ассоциации сопровождается понижением энергии относительно мономера на 12.4 и 6.3 ккал/моль соответственно. Вычисленные значения дипольных моментов (μ) мономера **2** и димеров **2a** и **26** резко отличаются между собой, составляя 3.88, 0.52 и 9.17 Д соответственно.

Такое значительное различие величин µ должно приводить к существенно разной стабилизации этих структур в инертных средах разной полярности и, следовательно, к зависимости положения равновесия мономер - ассоциаты от фазового состояния. Как показано ранее [387], в газовой фазе и в малополярном инертном растворителе CCl₄ N-метилтрифламид существует в виде равновесной смеси мономеров и циклических димеров. В более полярном CH₂Cl₂ стабилизируются его высокополярные цепочечные димеры.

Схема 3.2.1



 $-\Delta E = 0$ ккал/моль; μ 3.88 Д ;

- $\Delta E = 12.4$ ккал/моль; $\mu 0.52 \ Д$



2б -∆Е = 6.3 ккал/моль; µ 9.17 Д

По данным AIM анализа (молекулярный граф приведен на схеме 3.2.2, $\rho(r_c) = 0.0248$ ат.ед., $V(r_c) = -0.0195$ ат.ед., $G(r_c) = 0.0222$ ат.ед.), энергия одной ВС в циклическом димере **2a**, оцененная по формуле [1.1.5], составляет 6.13 ккал/моль, что также очень близко к значению, полученному для данного самоассоциата по уравнению [1.1.1] (схема 3.2.1). Знак плотности локальной энергии в КТ связи N–H····O=S положительный, следовательно, природа ВС в димере **2a** – электростатическая, как и в трифламиде **1**.

Схема 3.2.2



Теплота образования циклических димеров карбоновых кислот достигает 10–15 ккал/моль, а энергия гомоассоциации амидов карбоновых кислот также достаточно велика и составляет 3.5-4.5 ккал/моль в расчете на одну Н-связь

[40]. У вторичных амидов метансульфоновой кислоты эта величина составляет 1-2 ккал/моль [388]. Можно ожидать, что у амидов трифторметансульфоновой кислоты она будет значительно выше.

Сульфонамиды, содержащие перфторалкильные заместители, имеют высокую кислотность, а их циклические димеры устойчивы в газе вплоть до 400 К. Это предполагает образование достаточно прочных Н-связей, несмотря на сравнительно низкую электронодонорную способность группы S=O в сульфонамидах [389]. Энергии поворотных изомеров *N*-метилтрифламида практически одинаковы (ДЕ 0.02 ккал/моль), а его инвертомеры вырождены [387]. Взаимная ориентация атомов кислорода группы SO₂ и водорода аминогруппы практически не зависит OT конформации молекулы. Следовательно, образование гомоассоциатов различных типов (циклических и цепочечных димеров) будет определяться только энергетическими факторами – прочностью водородной связи N-H···O=S и энергией неспецифической сольватации.

Энтальпия образования циклического димера 2a (ΔH) в CCl₄ оценена нами путем измерения интегральных интенсивностей полос валентных колебаний vNH свободных и связанных групп NH при разных концентрациях и температурах раствора (рис.3.2.1) [177].

Отметим, что на высокочастотном крыле полосы, обусловленной колебаниями связей NH···O циклического димера **2a** при высоких концентрациях вещества появляется плечо, свидетельствующее о наличии в равновесной смеси небольшой доли цепочечного димера **26** (рис.3.2.1.б). Для него частота v(NH) меньше, чем для мономера, но больше, чем для циклического димера.



Рис 3.2.1. ИК спектры *N*-метилтрифторметансульфонамида в области валентных колебаний связи NH. Газообразное состояние (а): Т 300 К – сплошная линия, 410 К – пунктирная; CCl₄ (б): [M]₀ 0.06 моль/л, Т 328 К – сплошная линия, 282 К – пунктирная; CH₂Cl₂ (в): [M]₀ 0.9 моль/л, Т 169 К (1), 209 К (2), 296 К (3); CH₂Cl₂ (г): [M]₀, моль/л: 3.8 (1), 1.1 (2), 0.05 (3).

В связи с частичным перекрыванием полос, принадлежащих мономеру и димерам, мы провели разделение суммарного контура ИК полосы на три компонента лоренцевской формы. Для растворов в CCl₄ интегральные коэффициенты полос поглощения циклического димера **2a** [v(NH) 3310 см⁻¹] и мономера **2** [v(NH) 3400 см⁻¹] определены из линейной зависимости между $B_{3310}/([M]_0 d)$ и $B_{3400}/([M]_0 d)$:

$$B_{3310}/([M]_0 d) = (12.3\pm1.3) - (1.6\pm0.3)B_{3400}/([M]_0 d)$$

r = 0.912 Sd = 1.5 n = 9

где *B*₃₃₁₀ и *B*₃₄₀₀ – интегральные интенсивности полос поглощения, отвечающих ассоциированным и свободным колебаниям связи NH, [M]₀ – исходная

концентрация амида, d – толщина поглощающего слоя. Значения $A_{\rm M}$ и $A_{\rm d}$, отвечающие отсекаемым на осях отрезкам, равны 0.7 и $1.2 \cdot 10^4$ л/(моль·см²).

Константы димеризации *К*_Д *N*-метилтрифторметансульфонамида найдены из уравнения (в интервале температур 282-323 К):

Т, К	282	293	303	313	323
Кд, л∕моль	69.15	49.16	31.00	20.00	13.74

 $K_{\mathrm{A}} = [\mathrm{A}]/[\mathrm{M}]^2$



Рис. 3.2.2. Зависимость между приведенными интегральными интенсивностями полос поглощения валентных колебаний ассоциированных и свободных групп NH в ИК спектре раствора N-метилтрифторметансульфонамида в CCl₄. [M]₀ 0.003 (1), 0.006 (2), 0.012 (3), 0.024 (4), 0.048 (5), 0.057 (6), 0.085 (7), 0.096 (8), 0.192 (9) моль/л.

По этим данным, энтальпия образования циклического димера 2a, вычисленная по уравнению Вант-Гоффа, составляет 7.3 ± 1.5 ккал/моль. То есть значения - ΔH в расчете на одну H-связь в димере 2a составляют 3.7 ± 0.8 ккал/моль в CCl₄, что укладывается в приведенный выше диапазон для карбоксамидов 3.5-4.5 ккал/моль [40]. Таким образом, полученное экспериментально значение энтальпии образования циклического димера меньше теоретически найденного на 2.5 ккал/моль.

Как отмечалось ранее, повышение полярности среды способствует стабилизации цепочечного димера 26, имеющего высокий дипольный момент. В таких условиях (в CH₂Cl₂) димер 26 находится в равновесии лишь с мономером. Следовательно, термодинамические параметры гомоассоциации *N*метилтрифторметансульфонамида в CH_2Cl_2 относятся к процессу образования N−H···O. В ИК одной водородной связи спектре раствора Nметилтрифторметансульфонамида в CH₂Cl₂ полосы валентных колебаний свободных и ассоциированных групп NH наблюдаются в интервале 3300-3400 см⁻¹ и перекрываются между собой. В связи с этим мы провели разделение их общего контура на два компонента лоренцовской формы. Для одного из них частота в максимуме составила 3380 см⁻¹, $[v(NH)_{cB}]$, а для другого – 3330 см⁻¹, $[v(NH)_{acc}].$

Доля цепочечного димера 26, а следовательно, и интегральная интенсивность низкочастотного компонента дублетной полосы возрастают при увеличении концентрации раствора и при понижении его температуры (рис. 3.2.1.в,г). Высокочастотный компонент наблюдаемой полосы, [v(NH)_{св}], обусловлен валентными колебаниями свободных групп NH как мономера 2, так и цепочечного димера 26. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G* значения частот этих колебаний практически не отличаются (3560 и 3564 см⁻¹ соответственно). Отметим, что теоретически вычисленная разница между значениями v(NH)_{св} и v(NH)_{асс} для изолированного цепочечного димера 26 (Δv = 62 см⁻¹) близка к экспериментальной ($\Delta v = 50$ см⁻¹). Для определения термодинамических параметров Н-связи нами использована температурная зависимость интегральной интенсивности полос валентных колебаний свободных и ассоциированных групп NH с использованием соотношений (3.2.1–3.2.4) [135].

$$M + M = Д$$
[3.2.1]

$$[M]_0 = [M] + 2[\mathcal{I}]$$
 [3.2.2]

$$B_{3380} = A_{M}([M] + [\mathcal{I}])$$
 [3.2.3]

$$B_{3330} = A_{\mu} [\Pi]$$
 [3.2.4]

где М – мономер, Д – цепочечный димер, А_м и А_д – интегральные коэффициенты поглощения мономера **2** и димера **26**, В₃₃₈₀ и В₃₃₃₀ – интегральные интенсивности полос валентных колебаний свободных и связанных групп NH, соответственно, [М]₀ – исходная концентрация вещества. Преобразуя, получаем линейную зависимость между параметрами полос валентных колебаний ассоциированных и свободных групп NH.

$$1 - B_{3380} / (A_{\rm M}[M]_0) = B_{3330} / (A_{\rm M}[M]_0)$$
[3.2.5]

Интегральные коэффициенты поглощения мономера A_{M} и димера A_{A} определены из зависимости $B_{3330}/([M]_0 \cdot d) - B_{3380}/([M]_0 \cdot d)$ (d – толщина поглощающего слоя) в диапазоне концентраций $[M]_0$ от 0.1 до 3.8 моль/л. Отрезки, отсекаемые линией регрессии на осях (рис. 3.2.3), дают значения интегральных коэффициентов поглощения мономера A_{M} и димера A_{A} , равные $(1.3\pm0.1)\cdot10^4$ и $(1.8\pm0.1)\cdot10^4$ л/(моль·см²) соответственно.

Константы димеризации амида K_{d} в интервале температур 278–199 К при $[M]_0 0.94$ моль/л найдены из уравнения $K_{d} = [\mathcal{A}]/[M]^2$.

Т, К	278	255	234	223	211	199
Кд, л/моль	0.85	2.33	3.74	6.45	10.89	31.16



Рис. 3.2.3. Зависимость между приведенными интегральными интенсивностями полос поглощения валентных колебаний ассоциированных и свободных групп NH в ИК спектре раствора *N*-метилтрифторметансульфонамида в CH₂Cl₂. [M]₀ 0.2 (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 2.2 (5), 2.5 (6), 3.2 (7), 3.8 (8) моль/л).

Энтальпия образования (– Δ H) димера 26, определенная по уравнению Вант-Гоффа, составляет 4.8±0.5 ккал/моль. Это значение близко к значениям энтальпий образования гомоассоциатов (в пересчете на одну Н-связь) уксусной (5.2 ккал/моль [390]) и трифторуксусной (4.3 ккал/моль [391]) кислот в CCl₄. В то же время оно несколько превышает значения (-АН ~3.6 ккал/моль) для линейного *N*-метилацетамида димера циклического N_{-} И димера метилтрихлорацетамида в бензоле [392]. Таким образом, прочность Н-связи в линейном димере 2б следовательно, весьма велика, И, высокая протонодонорная способность группы NH этого соединения компенсирует низкую основность атома кислорода группы S=O.

По данным расчета B3LYP/6-31G* энергия образования линейного димера **26** превышает найденную экспериментально и составляет 6.3 ккал/моль. Использование расширенного базиса B3LYP/6-311++G** (BSSE коррекция, таблица 3.2.1) дает для циклического димера **2а** близкий результат (5.43

ккал/моль в расчете на одну H-связь). При расчете в этом базисе линейный димер **26** оказался неустойчивым и в процессе оптимизации геометрии превращался в циклический димер **2a**. Подчеркнем, что теоретически вычисленные значения энергии образования изолированных гомоассоциатов карбоновых кислот и их амидов превышают определенные экспериментально на \sim 2 ккал/моль. Учет ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE коррекция, таблица 3.2.1) показал, что расчетные данные энергии образования водородосвязанного самоассоциата **2a** также завышены примерно на 2 ккал/моль (таблица 3.2.1).

Таблица 3.2.1. Расчетные (B3LYP/6-311++G**) характристики мономера и циклического димера амида **2**.

Молекулярная форма	-Е, ат.ед.	-ΔЕ, ккап/моль	-ДЕкор, ккал/моль	-E _{BSSE} ,
Мономер 2	981.6636775	ккал/ молв		KKaJI/ MOJIB
Циклический димер 2а	1963.3469269	12.75 (6.37)	10.86 (5.43)	1.89

Кроме экспериментальной и теоретической оценки энергии образования димеров амида **2**, на основании анализа данных ИК спектроскопии и квантовой химии его сольватных комплексов с простыми эфирами нами было получено уравнение, позволяющее измерив одну экспериментальную характеристику – спектральный сдвиг – оценить энергию межмолекулярной водородной связи для Н-комплексов *N*-метилтрифламида с простыми эфирами.

Энергия межмолекулярной водородной связи может быть оценена с помощью уравнения (3.2.6) только на основе спектрального сдвига [393]:

$$\Delta v_{\rm XH} = (-2 \pm 3) + (63 \pm 1) |\Delta H_{\rm BC}|$$

$$r = 0.991 \quad \text{Se} = 9 \quad n = 90$$
[3.2.6]

Это эмпирическое Баджер-Бауэровское соотношение между Δv_{XH} и ΔH_{BC} комплексов простых эфиров выполняется для любых H-доноров, не имеющих прочной внутримолекулярной водородной связи.

3.3. N-4-иодфенилтрифламид

N-4-иодфенилтрифламид **3** (рис. 3.3.1), одно из немногих довольно простых по строению (после рассмотренного выше N-метилтрифламида **2**) производных трифламида, был получен нами по реакции N-фенилтрифламида со стиролом в окислительной среде t-BuOCl + NaI, как первичный продукт реакции окислительного трифламидирования [394]. Молекулярная структура амида **3** приведена на рис. 3.3.1, основные геометрические характеристики – в табл. 3.3.1.



Рис. 3.3.1. Молекулярная структура амида 3

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Угол	θ, °
I1-C1	2.097(4)	O2-S1-O1	122.1(2)	01-S1-N1-C4	166.0(3)
S1-O1	1.427(3)	01-S1-N1	109.2(2)	C5-S1-N1-C4	-82.5(3)
S1-O2	1.423(3)	01-S1-C5	104.3(2)	C7-C1-C2-C3	-0.1(7)
S1-N1	1.592(3)	N1-S1-C5	105.5(2)	I1-C1-C2-C3	179.5(3)
S1-C5	1.830(4)	C4-N1-S1	123.6(2)	C1-C2-C3-C4	-0.1(6)
F1-C5	1.321(5)	C1-C2-C3	119.4(4)	S1-N1-C4-C6	-68.8(5)
N1-C4	1.436(5)	C2-C1-I1	120.5(3)	01-S1-C5-F1	-63.2(3)
C1-C2	1.376(6)	C3-C4-N1	119.5(3)	N1-S1-C5-F1	-178.2(3)

Таблица 3.3.1. Длины связей, валентные и торсионные углы в соединении 3

При сравнении молекулярных структур амидов **1** и **3** видно, что длина связи S-N во втором на 0.02 Å длиннее (1.592Å), в то время как остальные связи отличаются незначительно – в пределах 0.005 Å. Такое различие легко объяснимо отрицательным индуктивным эффектом фенильного заместителя

при NH-группе в амиде **3**. Однако в других структурах, содержащих фенилтрифламидный фрагмент, значение длины связи S-N колеблется в широких пределах и составляет 1.580 Å в N-[2-(пропан-2-ил)фенил]трифламиде [200] и 1.598 Å в молекуле N-[5-фтор-2-(2-фенилэтенил)фенил]трифламида [395].

В кристалле молекулы амида **3** образуют бесконечные цепочки посредством образования водородных связей NH····O=S длиной 2.160 Å (рис. 3.3.2), мотив BC цепочечный *C*. Угол N-H···O равен 142.17°.



Рис. 3.3.2. Н-связи в кристалле амида 3.

Таблица 3.3.2. Геометрические характеристики Н-связей амида 3

Н-связь	Донор-Н	Акцептор-Н	Донор-Акцептор	Угол
N1-H1…O1	0.88(2)	2.658(2)	3.270(4)	142.2(2)
N1-H1…O2	0.88(2)	2.160(2)	2.906(4)	127.7(2)

В ИК спектре амида **3** в КВг наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения NH-групп при 3285 см⁻¹ и нет полос поглощения, принадлежащих NH-колебаниям мономерных молекул, то есть в кристалле молекулы амида **3** полностью ассоциированы. В растворе CCl₄ наблюдаются две полосы поглощения – при 3372 и 3270 см⁻¹. По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP - данный базис дает лучшие результаты, чем другие методы описания геометрических параметров иодсодержащих соединений [396]) образование линейного димера амида **3а** дает энергетический выигрыш в 5.1

ккал/моль, или 3.82 ккал/моль с учетом BSSE коррекции (таблица 3.3.3). Расчетный спектральный сдвиг $\Delta v_{\rm NH}$ между частотами свободных (3546 см⁻¹) и связанных (3471 см⁻¹) NH-групп составляет 75 см⁻¹, что на 27 см⁻¹ меньше по сравнению с экспериментом (102 см⁻¹). Теоретически найденная длина межмолекулярной водородной связи в цепочечном димере **36** короче экспериментальной и составляет 2.013 Å (схема 3.3.1). Энергия H-связей в циклическом димере **3a** сотсавляет 5.89 ккал/моль в расчете на одну водородную связь (4.86 ккал/моль с учетом BSSE коррекции), разница частот свободных (3546 см⁻¹) и ассоциированных (3434 см⁻¹) NH-групп составляет 112 см⁻¹, что ближе к спектральному сдвигу, наблюдаемому экспериментально в CCl₄. Таким образом, несмотря на то, что в кристалле амид **3** образует цепочечные самоассоциаты, в инертном растворителе CCl₄ более вероятно образование циклических.

Схема 3.3.1



3а, $-\Delta E = 3.82$ ккал/моль, $\mu = 6.64$ Д $\Delta v_{\rm NH} = 112$ см⁻¹ **36**, - ΔE = 4.86 ккал/моль, μ = 0.63 Д $\Delta v_{\rm NH}$ = 75 см⁻¹

Таблица 3.3.3. Расчетные (B3LYP/DGDZVP) энергетические характеристики мономера и димеров амида **3**.

Молекула	-Е, ат.ед.	-ΔE,	-E _{BSSE} ,	-ΔЕкор,
		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
Мономер 3	8092.5465366			
Цепочечный димер За	16185.1012691	5.10	1.28	3.82
Циклический димер 36	16185.1118440	11.77 (5.89)	2.05	9.72 (4.86)

АІМ анализ для самоассоциата, реализуемого в кристалле (схема 3.3.2), показал, что электронная плотность в КТ ВС NH····O=S равна 0.0138 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле [1.1.5], составляет 4.33 ккал/моль, что близко значению, полученному для цепочечного димера **3a** (таблица 3.3.3). Природа ВС как и в изученных ранее амидах **1** и **2** – электростатичекая (V(r_c) = -0.0109 ат.ед., G(r_c) = 0.0143 ат.ед.).





Следует отметить, что в кристалле молекулы амида **3** расположены таким образом, что CF₃ группы направлены друг к другу (рис.3.3.3), так же как и в кристалле амида **1**. Межатомное расстояние F^{···}F меньше суммы BдB радиусов и составляет 2.833 Å.



Рис.3.3.3. Упокавка молекул амида 3 в кристалле
3.4. Бис(трифторметансульфонил)имид

Фторированные амиды и имиды привлекают внимание исследователей как суперкислоты, поскольку их соли применяют в качестве твёрдых электролитов [397]. Бис(трифторметансульфонил)имид (CF₃SO₂)₂NH **4** характеризуется высокой кислотностью - значение его pK_a в воде составляет 1.7 [376]. В его кристаллическом состоянии молекулы образуют бесконечные цепи посредством симметричных бифуркационных водородных связей группы NH с двумя группами S=O соседней молекулы (рис.3.4.1) [398].



Рис. 3.4.1. Кристалличекая структура бис(трифторметансульфон)имида 4.

В газообразном состоянии имид 4 существует в виде мономерных молекул 399]. [376. По данным расчётов помимо мономерной формы бис(трифторметансульфонил)имида 4 условию минимума на поверхности потенциальной энергии отвечают такие его простейшие самоассоциаты, как цепочечный 4а и циклический 4б димеры (схема 3.4.1). Димерные формы образуются за счет водородных связей N-H^{...}O=S, и процесс самоассоциации сопровождается понижением энергии относительно мономера на 7.41 (4а) и 11.62 (46) ккал/моль (B3LYP/6-311G**). Вычисленные (B3LYP/6-311G**) длины связей S=O, S-C, S-N и F-C у мономерной молекулы 4 и у ее димеров 4а и 46 мало различаются между собой, и на 0.02 - 0.06 Å превышают найденные экспериментально. Хорошее соответствие имеется также в вычисленных и

найденных экспериментально значениях валентных углов, которые, как и валентные расстояния мало чувствительны к образованию молекулой бисимида **4** самоассоциатов.



4a

4б

Цепочечный димер 4а с бифуркационной (трехцентровой) водородной связью является фрагментом молекулярного кристалла бисимида. Вычисленные невалентные расстояния H^{...}O в его молекуле (2.246 и 2.257 Å, B3LYP/6-311G**) и (2.328 и 2.320 Å, HF/6-31G**) близки установленным методом РСА (2.260 Å) и характеризуют невысокую прочность Н-связей. Значения валентных углов N-H^{...}O (~140°) типичны для молекул с атомом образовании трехцентровой водорода, участвующим В Н-связи [14]. Циклический димер 46 формируется достаточно прочными двухцентровыми Нсвязями N-H[…]O с длиной 1.837 (B3LYP/6-311G**) и 1.976 (HF/6-31G**) Å и валентным углом ~170°. Вычисленные значения дипольных моментов µ изолированной молекулы бисимида 4 И его самоассоциатов имеют существенные различия (табл. 3.4.1). По данным расчета, они составляют 1.91 Д для мономера, меньше 1 Д для симметричного циклического димера 46 и 5.26 Д для димера 4а. Отсюда следует, что равновесный процесс формирования различных типов самоассоциатов в инертных средах может зависеть не только от их стабильности, но и от полярности растворителя.

Таблица 3.4.1. Значения энергии образования (ΔЕ), дипольного момента (μ), длины связи H^{...}O (l_{H...O}) и частоты валентных колебаний связей N-H (v_{NH}) самоассоциатов бис(трифторметансульфонил)имида **4** по данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-311G**).

Соединение	-ΔЕ, ккал/моль	μ, Д	l _{HO} , Å	$V_{\rm NH}$, cm ⁻¹	$v_{\rm NH}, {\rm cm}^{-1}$ (k = 0.955)
4		1.91		3556	3396
4 a	7.41	5.26	2.246, 2.257	3554, 3473	3394, 3317
4б	11.62	0.30	1.976	3333	3183

Вычисленные частоты валентного колебания свободной группы NH молекулы 4 (3396 см⁻¹) и цепочечного димера 4a (3394 см⁻¹) совпадает со значением v_{NH} в ИК спектре мономерной молекулы этого соединения в его газообразном состоянии [376, 399] при масштабирующем множителе k = 0.955. Следующая за ней частота 3317 см⁻¹ в теоретическом спектре цепочечного димера 4a соответствует положению плеча (3320 см⁻¹) у полосы v_{NH} 3396 см⁻¹, на присутствие которого в ИК спектре газообразного соединения 4 указано в работе [376] без отнесения его к колебанию v_{NH} определенной молекулярной структуры. Прочные H-связи циклического димера 4b обуславливают понижение расчетного значения v_{NH} до 3183 см⁻¹.

В ИК спектрах растворов бис(трифторметансульфонил)имида в CC1₄ присутствует интенсивная полоса поглощения при 3290 см⁻¹, с выраженным плечом на ее высокочастотном крыле (рис.3.4.2, 1). Характер её не меняется при изменении концентрации растворов в интервале 10^{-2} - 10^{-4} моль/л. Отсутствие концентрационной зависимости для интенсивной полосы v_{NH} 3290 см⁻¹ в спектре раствора соединения **4** в CC1₄ указывает на принадлежность ее NH-группе молекулы в мономерной форме, а не в форме ассоциатов. Полоса поглощения, проявляющаяся в спектре раствора соединения **4** в CC1₄ в виде плеча при 3334 см⁻¹, скорее всего обусловлена колебаниями ассоциированных групп NH цепочечных димеров, определенная доля которых присутствует в равновесной смеси. В спектре газообразного соединения при комнатной температуре, в силу его неполной диссоциации, эти димеры в небольшом количестве, по-видимому, также присутствуют (поглощение в виде плеча при 3320 см⁻¹ [376]). Слабая высокочастотная полоса (3366 см⁻¹) принадлежит при этом свободным группам NH таких самоассоциатов, а не мономерных молекул, доля которых должна возрастать при понижении концентрации растворов. В спектре раствора соединения **4** в CH₂Cl₂ широкая интенсивная полоса v_{NH} находится при 3220 см⁻¹ (рис. 3.4.2, *3*). Ее частота приближается к таковой в спектре KP этого соединения в твердом состоянии (3205 см⁻¹ [376]). Однако наиболее вероятной является стабилизация в CH₂Cl₂ O⁺H-катиона, полоса v_{NH} которого испытывает низкочастотный сдвиг под влиянием полярной среды.



Рис.3.4.2. ИК спектры имида **4** в инертных растворителях (С~ 10⁻² М): CCl₄ (*1*), CCl₄ (полоса разложена на компоненты) (2) и CH₂Cl₂ (*3*)



Рис.3.4.3. ИК спектры имида **4** в CCl₄ (C~ 10⁻³ M) (*1*), с добавлением ацетона, (2) и ацетонитрила (*3*)

Поскольку известна высокая способность молекулы **4** к ионной диссоциации [399], нами выполнен расчет ее аниона, а также O⁺H и N⁺H катионов. Катион O⁺H (схема 3.4.2) стабильнее, чем N⁺H на 1.60 ккал/моль, и его вычисленное значение v_{NH} (3339 см⁻¹) на ~60 см⁻¹ ниже присущего

свободной группе NH, и находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными.

Н-Комплексы молекул бис(трифторметансульфонил)имида с основанием состава 1:1 по данным диэлектрометрии образуются в растворе CC1₄ при титровании ацетоном и ацетонитрилом. Добавление в раствор соединения **4** в четыреххлористом углероде таких протоноакцепторов, как ацетонитрил, ацетон, диоксан, пропиленкарбонат и пиридин, приводит к существенному изменению его ИК спектра (рис.3.4.3). Мультиплетный характер наблюдаемого спектра является типичным для Н-связанных ионных пар с сильным поглощением [400].

Таким образом, молекула бис(трифторметансульфонил)имида **4** в растворах CCl_4 и CH_2Cl_2 стабилизируется в виде O^+H -катиона [179]. Взаимодействие этого соединения с основаниями приводит к образованию ионных пар с участием его нейтральной молекулы и аниона.

Схема 3.4.2



АІМ анализ для самоассоциата, реализуемого в кристалле (схема 3.4.2), показал, что электронная плотность в КТ ВС NH····O=S равна 0.0114 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле [1.1.5], составляет 3.57 ккал/моль, что гораздо ниже значения, полученного для цепочечного димера **4a** по уравнению [1.1.1] (5.81 ккал/моль в расчете на одну ВС) (таблица 3.4.1). Природа ВС как и в

изученных ранее амидах 1-3 – электростатическая (V(r_c) = -0.0195 ат.ед., G(r_c) = 0.0203 ат.ед.).

3.5. N-{[2-(гидроксиметил)-2H-1,2,3-триазол-4-ил]метил}трифламид

N-{[2-(гидроксиметил)-2H-1,2,3-триазол-4-ил]метил}трифламид **5** был получен в трехкомпонентной реакции циклоприсоединения Nпропаргилтрифламида с азидом натрия и формальдегидом (схема 3.5.1) [401]. Структура молекулы **5** показана на рис. 3.5.1, ключевые длины связей, валентные и торсионные углы – в табл. 3.5.1.

Схема 3.5.1



Рис. 3.5.1. Молекулярная структура N-{[2-(гидроксиметил)-2*H*-1,2,3триазол-4-ил]метил}трифламида **5**.

В независимой части элементарной ячейки находится одна молекула соединения **5**. Геометрия трифламидного фрагмента близка к геометрии рассмотренных выше амидов **1** и **3**, длина валентной связи S-N в амиде является промежуточной (1.581(1)Å) по сравнению с амидами **1** (1.574(1)Å) и **3** (1.592(1) Å), остальные геометрические параметры отличаются незначительно (~ 0.005 Å). В молекуле амида **5** имеется два протонодонорных центра – NH и OH

группы, и четыре акцептора атома водорода – атомы кислорода сульфогруппы ОЗ и О4 и атомы азота триазольного кольца N2 и N4.

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Угол	θ, °
S1–O3	1.426(1)	O3–S1–O2	122.6(1)	O3-S1-N1-C2	29.2(1)
S1-N1	1.581(1)	O2-S1-N1	108.9(1)	C1-S1-N1-C2	-82.9(1)
F1C1	1.332(2)	O2-S1-C1	104.3(1)	C3-N2-N3-C4	-178.1(1)
N3-C4	1.460(2)	C5-N4-N3	103.9(1)	O3-S1-C1-F2	179.6(1)
S1-O2	1.429(1)	O3-S1-N1	109.7(1)	O2-S1-N1-C2	165.9(1)
S1C1	1.840(1)	O3–S1–C1	104.8(1)	C3-N2-N3-N4	-0.6(1)
O1–C4	1.400(2)	C2-N1-S1	122.7(1)	O3–S1–C1–F3	59.1(1)
N2-N3	1.328(1)	N2-N3-N4	114.8(1)	N1-S1-C1-F3	174.6(1)
N3-N4	1.337(1)	N4-N3-C4	122.6(1)	02-S1-C1-F2	49.6(1)
N4C5	1.334(2)	F3C1F2	109.3(1)	O3-S1-C1-F1	-60.6(1)

Таблица 3.5.1. Длины связей, валентные и торсионные углы в соединении 5



Рис. 3.5.2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения 4.

В кристалле молекулы N-{[2-(гидроксиметил)-2*H*-1,2,3-триазол-4ил]метил}трифламида **5** соединены друг с другом короткими водородными связями между гидроксильными группами и атомами азота триазольного кольца (*l*=1.947 Å), а также между кислыми NH группами трифламидных остатков и атомами кислорода гидроксиметильных групп (*l* = 1.977 Å) (рис. 3.4.2). Как следует из рис. 3.5.2, в кристалле образуются циклические димеры двух типов – 10-членные, замкнутые двумя водородными связями OH…N (**5a**, $R^2_2(10)$) и 16-членные, замкнутые двумя водородными связями NH…O (**56**, $R^2_2(16)$). Геометрия триазолилметанольного фрагмента в соединении **5** очень близка к таковой в (4-фенил-1,2,3-триазол-2-ил)метаноле [402] и 4,5,6,7,8,9-гексагидро-2*H*-циклоокта[*d*][1,2,3]триазол-2-илметаноле [403]. Длины связей и углы в трифламидном фрагменте CF₃SO₂NH в соединении **5** подобны таковым в молекуле трифламида **1** [188].

В газовой фазе образование циклического димера **56** сопровождается небольшим изменением геометрии – за счет поворота OH-группы димер стабилизируется путем образования дополнительных H-связей OH···O=S (рис. 3.5.36). Вследствие этого образование димера **56** на 3.2 ккал/моль выгоднее по сравнению с димером **5a**. Вычисленные длины межмолекулярных H-связей в димерах **5a** и **56** составляют 1.908, 1.989 и 2.081 Å (рис.3.5.3).



Рис.3.5.3. Димеры амида 5 в газовой фазе

Энергия Н-связи ОН[…]N в циклическом димере **5a**, по расчетным данным, составляет 5.07 ккал/моль, расчетная длина связи равна 1.951 Å (таблица 3.5.2). Энергия образования димера **56**, сформированного четырьмя водородными связями, составляет 14.28 ккал/моль или 3.57 ккал/моль в расчете на одну Н-связь. Проведенная BSSE коррекция дает следующие значения энергий Н-связей в димерах **5a** и **56** в расчете на одну водородную связь: 4.62 и 3.07 ккал/моль соответсвенно.

Молекулярная форма	-Е, ат.ед.	ΔΕ,	E _{BSSE} ,	ΔЕкор,
		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
Мономер 5	1337.3308861			
Димер 5а	2674.6779269	10.14 (5.07)	0.9	9.24 (4.62)
Димер 5б	2674.6813152	14.28 (3.57)	2.01	12.28 (3.07)

Таблица 3.5.2. Расчетные (B3LYP/6-311++G**) энергетические характеристики мономера и димеров амида **5**.

В ИК спектре амида **5** в КВг наблюдаются две интенсивные полосы поглощения – при 3178 и 3108 см⁻¹, а также плечо в районе 3350 см⁻¹. К сожалению, нам не удалось получить ИК спектры даже разбавленных растворов амида **5** в CCl₄, т.к. данное соединение плохо растворимо в CCl₄. По данным [404], в растворах амида **5** в CH₂Cl₂ наблюдаются три полосы поглощения при 3579, 3412 и 3364 см⁻¹, которые авторы отнесли к OH-и NH-колебаниям мономерных молекул и самоассоциата, соответствующего структуре **5а**. Отнесение основано на сравнении экспериментальных и расчетных спектральных сдвигов.

АІМ анализ структуры, реализуемой в кристалле по данным РСА (схема 3.5.2), показал, что значения электронной плотности в КТ МВС ОН····N (**5a**, $R^2_2(10)$) и NH···O (**56**, $R^2_2(16)$) равны 0.0266 и 0.0240 ат.ед. соответственно, а энергии, оцененные по формуле [1.1.5], близки и составляют 6.53 и 6.12 ккал/моль, соответственно. Эти значения в 1.5-2 раза выше полученных по формуле [1.1.1] (таблица 3.4.2). Близкие значения энергии (4.08 и 3.79

ккал/моль) получены при использовании модифицированной формулы Эспинозы [1.1.6]. Знак плотности локальной энергии в КТ связей ОН···N и NH···O положительный, следовательно, характер ВС в димерах **5a** и **5б** электростатический.





3.6. N-[(Трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамид, бис(трифторметансульфониламино)метан и N,Nбис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифламид

В продолжение исследований молекулярной и надмолекулярной структуры производных трифламида 1 нами были синтезированы бис N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]-ацетамид 6, (трифторметансульфониламино)метан 7, N,N-бис-[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифламид 8 (схема 3.6.1), изучена их кислотность и молекулярное строение [178]. В отличие от изученных нами ранее трифламида 1 и N-метилтрифламида 2, соединения 6-8 способны образовывать как межмолекулярные, так и внутримолекулярные водородные связи. Поэтому главная задача исследования состояла в установлении наличия и природы внутримолекулярных водородных связей и их влиянии на надмолекулярную структуру этих соединений.

Кислотность амидов 1, 2 и 6-8 измерена в воде и в метаноле методом потенциометрического титрования (таблица 3.6.1). Определить рК_а амидов 7 и

8 в воде не удается из-за частичного гидролиза амида **7** в условиях титрования и нерастворимости в воде амида **8**.

Схема 3.6.1



Сопоставление величин pK_a в метаноле показывает, что кислотность амидов **6-8** определяется не только электроноакцепторными свойствами заместителя у атома азота. Действительно, амид **7** оказывается на 0.65 ед. pK_a менее кислым, чем амид **6**, несмотря на более акцепторный характер группы CF_3SO_2 ($\sigma_n = 0.93$) по сравнению с CH_3CO ($\sigma_n = 0.50$) [405]. Кроме того, кислотность амида **8** более чем на 2 ед. pK_a ниже, чем у амида **7**, хотя из сравнения величин pK_a амидов **7** и **1** следует, что замена водорода у атома азота на группу $CH_2NHSO_2CF_3$ должна повышать кислотность на 0.3 ед. pK_a (в MeOH). Это указывает на то, что существенным фактором, определяющим молекулярную и надмолекулярную структуру амидов **6-8**, может быть невалентное взаимодействие разных амидных групп в одной молекуле.

Амид	pKa		
	в H ₂ O	в МеОН	
1 (R = H)	6.33	11.06	
2 (R = CH ₃)	7.56	12.70	
$6 (\mathbf{R} = \mathbf{CH}_2 \mathbf{NHCOCH}_3)$	6.25	10.11	
$7 (R = CH_2 NHSO_2 CF_3)$	_	10.76	
$8 (\mathrm{R} = \mathrm{CH}_{2}\mathrm{N}(\mathrm{SO}_{2}\mathrm{CF}_{3})\mathrm{CH}_{2}\mathrm{NHSO}_{2}\mathrm{CF}_{3})$	_	12.87	

Таблица 3.6.1. Кислотность амидов 1, 2 и 6-8 в воде и метаноле.

Согласно данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-31G*), минимуму потенциальной энергии молекулы бис(трифторметансульфонил-

амино)метана 7 соответствуют три структуры (схема 3.6.2). Глобальный минимум принадлежит форме 7а с двумя внутримолекулярными водородными связями S=O[…]H–N, обладающей самым высоким дипольным моментом (µ 4.12 Д). Эта форма имеет симметрию C_{2v} . Невалентное расстояние BBC О···Н в форме 7а короче суммы ван-дер-Ваальсовых (вдВ) радиусов атомов О и Н на 0.13 Å. Вторая форма 76 с такой же симметрией энергетически менее предпочтительна на 2 ккал/моль И отличается ОТ 7a ориентацией трифторметансульфонильной группы, низким дипольным моментом (µ 0.91 Д) и содержит две слабые водородные связи С-F^{...}H-N. Невалентное расстояние Н. F в форме 76 меньше суммы вдВ радиусов атомов F и H на 0.25 Å. Несимметричная форма 7в имеет промежуточную энергию (1.4 ккал/моль) и дипольный момент (µ 2.97 Д) и две разные внутримолекулярные водородные связи: S=O[…]H–N и C–F[…]H–N. Невалентные расстояния O[…]H и H[…]F в форме 7в несколько короче присущих формам 7а и 7б.

Схема 3.6.2



7в, $\Delta E = 1.4$ ккал/моль, $\mu = 2.97$ Д, vNH 3557 см⁻¹

В ИК спектрах бис(трифторметилсульфониламино)метана 7 (КВг), как и в спектре N-метилтрифламида 2 (тонкий слой), имеется интенсивная одиночная полоса поглощения при 3330 см⁻¹. В спектрах паров соединения 7 (400-450 K) наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 3500 и 3405 см⁻¹ (Δ vNH 95 см⁻¹). Две полосы поглощения регистрируются в спектрах растворов соединения 7 в CCl₄ при 3475 и 3378 см⁻¹ (Δ vNH 97 см⁻¹), соотношение интегральных интенсивностей которых не зависит от концентрации вещества и от температуры, что говорит об отсутствии самоассоциации амида 7 в растворе и газовой фазе. Такое взаимное расположение наблюдаемых полос совпадает с результатами расчетов для мономерных форм 7а, 6 с BBC (схема 3.6.2).

Рассчитанные значения vNH различных форм бис(трифторметилсульфониламино)метана 7 увеличиваются в ряду соединений 7а < 7в < 76 (таблица 3.6.2). Как следует ИЗ данных таблицы, с увеличением пирамидальности атома азота значение vNH возрастает независимо от природы невалентного взаимодействия (N-H···O=S или N-H···F-C). В качестве характеристики пирамидальности атома азота использована сумма валентных образованными ИМ связями $(\sum \alpha_i)$. У мономера **VГЛОВ** между Nметилтрифламида 2 значение $\sum \alpha_i$ составляет 352°, а частота vNH 3560 см⁻¹. Однако в несимметричной форме 7в обе частоты vNH оказались равными, несмотря на различие длин невалентных связей и пирамидальности атомов азота. По-видимому, это вызвано сдвигом частоты в сторону больших значений при образовании внутримолекулярной связи N-H[…]F-C. Ранее такой "голубой" сдвиг частот v(XH) был обнаружен при многочисленных экспериментальных и теоретических иследованиях водородных связей с участием атома фтора [406]. Объясняют его отталкивательным взаимодействием между донорным и акцепторным фрагментами Н-комплекса, которое приводит к сжатию связи Х-Н и соответственно увеличению частоты ее колебаний. Следует отметить, что «голубой» сдвиг частот v(XH) при образовании соответствующих водородных

связей характеризует их как слабые взаимодействия, тогда как традиционный «красный» сдвиг есть признак достаточно сильных взаимодействий [352].

Таким образом, анализ ИК спектров соединения **7** в растворе свидетельствует о наличии сложного динамического равновесия между различными его мономерными формами.

Изомер	Водородная связь					
	N–H […] O=S			N–H […] F–C		
	l _{Он} , Å	$\sum \alpha_i$, град.	νNH, см ⁻¹	<i>l</i> _{FH} , Å	∑α _i , град.	vNH, см ⁻¹
7a	2.473	345	3532			
76				2.297	357	3587
7в	2.399	355	3558	2.274	345	3557

Таблица 3.6.2. Расчетные характеристики Н-связей в изомерах амида 7

В ИК спектрах растворов амида **8** в инертных растворителях независимо от полярности среды, концентрации и температуры наблюдаются одиночные полосы поглощения при 3355 и 3320 см⁻¹. Очевидно, по аналогии с амидом **7**, они обусловлены только одной из форм молекулы с двумя внутримолекулярными водородными связями.

Согласно данным квантовохимических расчетов, на поверхности N-[(трифторметилсульфонил)потенциальной молекулы энергии аминометил ацетамида 6 имеют место два минимума: глобальный соответствует форме 6а, и локальный – гораздо менее стабильной (на 6 форме 6б (схема 3.6.3). ккал/моль) короткие контакты между электронодонорными и -акцепторными фрагментами в которой отсутствуют.

Невалентные расстояния N–H^{···}O=C и N–H^{···}O=S в форме **6a** составляют 2.530 и 2.722 Å соответственно, что свидетельствует об образовании практически одной водородной связи N–H^{···}O=C. Она, как и в случае бис(трифторметилсульфониламино)метана **7**, вызывает понижение на 30-40 см⁻¹ частоты $v_{\rm NH}$ (3531 см⁻¹) по сравнению с частотами $v_{\rm NH}$ группировки NHSO₂CF₃ формы **66** (3569 см⁻¹) или амида **2** (3560 см⁻¹). Смещение испытывает также частота колебаний карбонильной группы: 1780 и 1810 см⁻¹ – формы **6a** и **6б** соответственно. Свободные группы NH фрагментов NHCOMe, входящие в состав этих форм, характеризуются практически одинаковым значением vNH: 3614 см^{-1} **6a** и 3608 см^{-1} **6б**. Таким образом, ИК спектр мономера **6а** должен содержать две полосы поглощения, отстоящие одна от другой на ~80 см⁻¹.

Схема 3.6.3



Исследование методом ИК спектроскопии выявило наличие в спектре твердого образца соединения 6 (КВr) полос поглощения групп NH и C=O (3290 CM^{-1} И 1650 соответственно), участвующих В образовании прочных межмолекулярных водородных связей. В спектре его раствора в CCl₄ наблюдаются три полосы поглощения v_{NH} : интенсивная при 3300 см⁻¹ и более слабые при 3375 и 3450 см⁻¹. В области поглощения карбонильных групп регистрируется широкая полоса с выраженными максимумами при 1658 и 1695 см⁻¹. При концентрации раствора ниже 10⁻³ моль/л самая низкочастотная из полос колебаний связи N-H исчезает, и в спектре остаются две полосы с равной интенсивностью пиков, центрированные при 3450 см⁻¹ (NHCOMe) и 3375 см⁻¹ (NHSO₂CF₃). Этому сопутствует исчезновение низкочастотной полосы v(CO), совокупности свидетельствует 0 сдвиге равновесия что В между гомоассоциатом и мономером в сторону последнего. Высокочастотная полоса характеризует свободные группы NH N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида 6. Она располагается в области частот vNH, характерных для широкого ряда вторичных алкиламидов – 3450-3480 см⁻¹ [407]. Низкочастотное смещение на ~ 30 см⁻¹ полосы колебаний связи N-H фрагмента NHSO₂ (3375

см⁻¹) по сравнению с N-метилтрифламидом **2** (3407 см⁻¹) обусловлено образованием BBC CO^{...}HN в форме **6а** N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида.

Таким образом, соединения 7 и 8 в инертных средах существуют в виде мономерных молекул с двумя BBC, амид 6 с одной BBC N–H[…]O=C сохраняет способность к гомоассоциации.

3.7. N-2-(фенилэтил)трифламид, N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламид и N,N'-циклогекс-4-ен-1,2-диилбис(трифламид)

В ходе исследований по синтезу новых непредельных И трифламида были N-2гетероциклических производных получены (фенилэтил)трифламид 9 [408], N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламид 10 и N,N'-циклогекс-4-ен-1,2-диилбис(трифламид) **11** [409] (схема 3.7.1). Эти соединения представляют собой сильные NH-кислоты и способны К образованию МВС и ВВС и гомо- и гетероассоциатов на их основе.

Схема 3.7.1



По данным потенциометрического титрования (табл. 3.7.1), амиды 9 и 11 имеют рКа в метаноле, равные 11.04 и 11.18 соответственно, что практически совпадает со значением рКа для трифламида 1, в то время как кислотность амида 9 несколько выше И его pKa совпадает с таковой V бис(трифламидо)метана 7 [178]. Отметим, что, как И В случае бистрифламидометана 7, в соединении 10, содержащем две трифламидные группы, титруется только одна из них. Данные табл. 3.7.1 согласуются с ранее высказанным утверждением, что кислотность трифламидов TfNHR

определяется не только свойствами заместителя R, но и различными невалентными взаимодействиями внутри молекулы и природой образующихся самоассоциатов [178].

Амид	pKa
$CF_3SO_2NH_2(1)$	11.06
CF_3SO_2NHMe (2)	12.70
$(CF_3SO_2NH)_2CH_2$ (7)	10.76
$CF_3SO_2NHCH_2CH_2Ph(9)$	11.04
$CF_3SO_2NHC_5H_6I(10)$	10.76
$(CF_{3}SO_{2}NH)_{2}C_{6}H_{8}$ (11)	11.18

Таблица 3.7.1. Значения кислотности производных трифламида в метаноле.

В ИК спектрах разбавленных растворов амида 9 в CCl₄ в области колебаний vNH наблюдается одна высокочастотная полоса при 3392 см⁻¹, принадлежащая мономерным молекулам (рис. 3.7.1а, табл. 3.7.2). В более появляется концентрированных растворах И с ростом концентрации усиливается широкая полоса, центрированная при 3306 см⁻¹, обусловленная колебаниями vNH в самоассоциатах амида 9 (рис. 3.7.16,в). В ИК спектре в микрослое присутствует одиночная уширенная полоса в области колебаний vNH при 3321 см⁻¹, по-видимому обусловленная наложением полос различных ассоциатов в конденсированной среде. В более полярном по сравнению с СС14 хлористом метилене полоса поглощения мономера в разбавленном растворе проявляется при 3365 см⁻¹ (рис. 3.7.1г), а при увеличении концентрации амида 9 наблюдается ее небольшой низкочастотный сдвиг и появление низкочастотного плеча, соответствующего поглощению самоассоциатов (рис. 3.7.1д).

Для установления природы образующихся самоассоциатов были проведены расчеты структуры, энергии, дипольного момента, а также колебательных спектров мономера и димеров амида **9** методом DFT на уровне B3LYP/6-311G** и рассчитанные значения сопоставлены с

экспериментальными данными. Структура циклического и цепочечного димеров амида **9** приведена на схеме 3.7.1.



Схема 3.7.1

Рис. 3.7.1. ИК спектры растворов N-2-(фенилэтил)трифламида **9** в CC1₄ (а–в) и CH₂C1₂ (г, д) в области v_{NH}. а) 0.0016 моль/л; б) 0.008 моль/л; в) 0.02 моль/л; г) 0.0022 моль/л; д) 0.027 моль/л.

Циклический димер **9a** образован двумя Н-связями практически одинаковой длины, имеет симметричное строение и, как следствие, очень низкий дипольный момент ($\mu = 0.43$ Д). Энергия его образования из мономерных молекул ΔE составляет –13.5 ккал/моль, или -6.8 ккал/моль на

одну Н-связь. Вычисленные частоты колебаний v_{NH} водородосвязанных NH групп в димере **9a** составляют v_{sNH} 3396 и v_{asNH} 3418 см⁻¹, что на ~200 см⁻¹ ниже, чем рассчитанная v_{NH} для мономера **9**, равная 3608 см⁻¹ (табл. 3.7.2). Это не согласуется с экспериментальной разностью Δv_{NH} , равной 86 см⁻¹. Отметим также, что интенсивность полосы v_{asNH} в димере **9a** более чем на два порядка превышает интенсивность полосы v_{sNH} , но сравнима по интенсивности с полосой колебаний связанных NH групп v_{NH} в димере **96**.

Амид	KBr/микрослой	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	B3LYP/6-311G**
9	3321	3392 своб.	3365	3608
		3306 связ.	3320 пл.	
10	3272	3382 своб.	3352	3612 (базис SDD)
		3283 связ.	3300 пл.	3564 (базис DGDZVP)
11	3297	3377 своб.	3348	3576
		3302 связ.	3285 пл.	3518 (BBC)

Таблица 3.7.2. Экспериментальные и вычисленные частоты валентных колебаний NH групп трифламидов **9-11** (*v*_{NH}, см⁻¹).

Цепочечный димер 96 имеет дипольный момент, равный 3.09 Д, сравнимый как с вычисленным для мономера (4.58 Д), так И С экспериментально определенным (4.79 Д). Частоты колебаний v_{NH} свободной и связанной NH групп в 96 составляют 3600 и 3472 см⁻¹, Δv_{NH} составляет 128 см⁻¹, что гораздо ближе к экспериментальному значению Δv_{NH} 86 см⁻¹. Таким образом сопоставление экспериментальных и теоретических данных по дипольным моментам и спектральным сдвигам приводит к выводу о том, что в концентрированных растворах амида 9 в инертных средах образуются цепочечные самоассоциаты. На первый взгляд, этот вывод противоречит более низкой энергии циклического димера по сравнению с цепочечным на 4.4 ккал/моль. Однако, во-первых, энергия образования в расчете на одну Н-связь выше у цепочечного димера (9.1 и 6.8 ккал/моль, соответственно); во-вторых, разность свободных энергий ΔG димеров **9a** и **9б** меньше, чем разность полных энергий ∆Е из-за меньшей жесткости структуры 96 и составляет 2.6 ккал/моль; наконец, у цепочечного димера, в отличие от циклического, есть свободная NH группа, что позволяет ему образовывать более сложные ассоциаты с дополнительным выигрышем энергии. Кроме того, не следует забывать и о эффекте, который кооперативном заключается В TOM, что каждая индивидуальная водородная связь усиливается по мере удлинения цепочки мономеров, сравнительно с водородной связью в циклическом димере [410]. По причине кооперативного эффекта, который невозможен в циклическом димере, цепочечные структуры зачастую превалируют над циклическими. Кроме того, большее количество молекул, вовлеченное в образование водороддосвязанного самоассоциата, способствует стабилизации такового, как это было показно в нашем недавнем исследовании на примере N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4диил)дибензолсульфонамида, образуеющего прочные водородосвязанные тетрамеры, которые существуют не только в кристалле, но и в растворе [411].

Молекулярная структура N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламида **10** была ранее установлена методом PCA (рис.3.7.2) [409]. Длина MBC NH···O=S в кристалле составляет 2.075 Å, короткие контакты F···F равны 2.9-3.3 Å, мотив BC цепочечный *C*.



92



Рис. 3.7.2. Молекулярная структура (а) Н-связи (б) и короткие контакты F[…]F амида **10** в кристалле (в) (30% тепловые эллипсоиды)

В ИК спектре твердого образца амида **10** колебаниям v_{NH} отвечает полоса поглощения 3272 см⁻¹. В разбавленных растворах CC1₄ наблюдается мономерная полоса v_{NH} при 3382 см⁻¹ (рис. 3.7.3 а, табл. 3.7.2), а при увеличении концентрации появляется и растет полоса v_{NH} при 3283 см⁻¹, относящаяся к самоассоциатам (рис. 3.7.3 б, в). В разбавленных растворах в более полярном CH₂C1₂ полоса мономера проявляется при 3352 см⁻¹ (рис. 3.7.3

г), а при увеличении концентрации в спектре появляется низкочастотное плечо (рис. 3.7.3 д).

При сравнении ИК спектров на рис. 3.7.1 и 3.7.3 видно, что амиды 9 и 10 ведут себя в инертных средах сходным образом, то есть образуют самоассоциаты, природа которых, однако, может быть различна. В связи с наличием в молекуле амида 9 атома иода, мономерная молекула была рассчитана с использованием базисных наборов SDD [412, 413] и DGDZVP [396, 414, 415]; оптимизированная геометрия в последнем случае оказалась ближе к экспериментальной [409], в связи с чем расчеты димеров 10a и 106 были выполнены методом B3LYP/DGDZVP. Оптимизированные структуры димеров, длины водородных связей и другие характеристики димеров приведены на схеме 3.7.2 и в табл. 3.7.3. Отметим, что водородные связи в циклическом димере 10a на 0.05 Å короче, чем в цепочечном димере 106, тогда как для димеров амида 9 эта разность составляет <0.03 Å.



94

Рис. 3.7.3. ИК спектры N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламида **10** в CC1₄ (а–в) и CH₂C1₂ (г, д) в области валентных колебаний связи NH. а) 0.0012 моль/л; б) 0.006 моль/л; в) 0.018 моль/л; г) 0.002 моль/л; д) 0.041моль/л.



Энергия образования циклического димера 10а ΔE составляет 12.5 ккал/моль, или 6.2 ккал/моль в расчете на одну Н-связь (табл. 3.7.3). Для цепочечного димера 106 величина ΔE равна 5.9 ккал/моль, то есть даже в расчете на одну Н-связь меньше, чем для 10а, в отличие от соотношения между величинами ∆Е для димеров амида 9. Вычисленные частоты v_{NH} в димере 10а составляют v_{sNH} 3423 и v_{asNH} 3441 см⁻¹, что на 120-140 см⁻¹ ниже, чем рассчитанная v_{NH} для мономера **10**, равная 3565 см⁻¹ (табл. 3.7.3). Для димера **106** величина Δv_{NH} , вычисленная как разность между частотами колебаний его свободной и связанной NH групп составляет 69 см⁻¹. Интенсивность полосы v_{asNH} в димере 10а в двадцать раз превышает интенсивность полосы v_{sNH}, но, как и в соединении 9, сравнима по интенсивности с полосой колебаний связанных NH групп v_{NH} в димере 106. Экспериментальный спектральный сдвиг между свободными и связанными NH-группами ∆v_{NH} составляет 99 см⁻¹, то есть лежит посредине между вычисленными для двух димеров, что не позволяет использовать величину Δv_{NH} как критерий природы образующихся димеров. Однако вышеизложенные энергетические различия позволяют предположить предпочтительное образование циклических самоассоциатов 10а в концентрированных растворах амида 10 в инертных средах.

Схема 3.7.2

Таблица 3.7.3. Расчетные энергии образования димеров (ΔE , ккал/моль), энергии с учетом BSSE коррекции (ΔE_{kop} , ккал/моль), дипольные моменты (μ , Д), частоты колебаний NH групп (v_{NH} , см⁻¹), длины H-связей (l, Å) соединений **9-11** и их димеров.

Молекула	-ΔΕ	$-\Delta E_{\kappa op}$	$\mu_{\text{выч}}(\mu_{ ext{эксп}})$	νNH_{cbod}	νNH_{cbr3}	l
9			4.58 (4.79)	3608		
9a	13.51 (6.75)	10.22 (5.11)	0.43		3418	1.876
					3396	1.877
9б	9.22	8.32	3.09	3600	3472	1.903
10			5.84	3565		
10a	12.50 (6.25)	10.34 (5.17)	1.77		3441	1.933
					3423	1.935
106	5.92	4.98	8.55	3555	3486	1.984
11			7.12 (5.67)	3576	3518 (BBC)	2.299
11a	12.42 (6.24)	9.79 (4.89)	2.89	3562	3472 (BBC)	2.055
					3447	2.018
					3416	1.896
116	13.63 (6.81)	11.48 (5.74)	4.69		3497 (BBC)	2.197
					3491 (BBC)	2.266
					3455, 3431	1.922, 1.901

Молекулярная структура N,N'-циклогекс-4-ен-1,2-диилбис(трифламида) 11 также была ранее установлена методом PCA (рис.3.7.4) [409]. Длина MBC NH···O=S в кристалле составляет 2.231 Å, короткие контакты F···F равны примерно 2.8 Å. Мотивы BC в кристалле и цепочечные *C*, и кольцевые $R^2_2(14)$.





Рис.3.7.4. Молекулярная структура (а), МВС в кристалле (б), F…F контакты между молекулами амида **10** (в) [409]

Наличие в молекуле N,N'-циклогекс-4-ен-1,2-диилбис(трифламида) **11** двух трифламидных остатков обуславливает его отличное от амидов **9** и **10** поведение в растворах. Полоса поглощения свободной NH группы при 3377 см⁻¹ появляется лишь в спектре очень разбавленного раствора в CC1₄ (рис. 3.7.5 г), снятого на большой толщине (10 см), при этом сохраняется широкая составная полоса поглощения связанных NH групп с максимумом при 3302 см⁻¹, отвечающая ассоциатам различного строения. Отсутствие концентрационной зависимости в ИК спектрах соединения **11** в CCl₄ в диапазоне концентраций от ~0.2 до 0.009 моль/л свидетельствует о возможном наличии ассоциатов с внутримолекулярной водородной связью.

Квантовохимические расчеты показали, что несмотря на трансконфигурацию двух трифламидных групп в молекуле N,N'-циклогекс-4-ен-1,2диилбис(трифламида) 11, доказанную методом РСА [409] (рис.3.7.4), между ними возможно образование BBC (схема 3.7.3). Отсутствие BBC в кристалле соединения 11, очевидно, обусловлено эффектами упаковки, поскольку ее образование требует вращения вокруг связей С-N и N-S и приводит к более пространственно разветвленной конформации, которая невыгодна для плотной упаковки в кристалле, но возможна для мономеров и низкомолекулярных самоассоциатов в растворе. В расчете не удалось идентифицировать на поверхности потенциальной энергии димера соединения 11 МИНИМУМ, отвечающий цепочечному димеру – в ходе оптимизации геометрии он переходил в циклический. Однако были получены два изомерных ассоциата 11а и 11б, соответствующих циклическим димерам, образованным либо с участием одной трифламидной группой от каждой молекулы мономера (11а, с 8-членным Н-циклом), либо одной трифламидной группой от одной молекулы мономера и обеих трифламидных групп от второй молекулы (116, с 11членным Н-циклом). Энергии образования димеров 11а и 116 близки и составляют 12.4 и 13.6 ккал/моль, или 6.2 и 6.8 ккал/моль в расчете на одну Нсвязь, соответственно.

Вычисленная интенсивность полосы v_{NH} связанной NH группы в мономере **11** втрое выше, чем у свободной NH группы. В димере **11а** наиболее интенсивной является полоса колебаний NH группы, вовлеченной в более длинную MBC (2.018 Å), наименее интенсивной – полоса свободной NH группы. При этом колебания NH групп двух MBC лишь незначительно смешиваются друг с другом. Аналогично и в димере **116**, хотя в этом случае степень смешения колебаний NH групп двух MBC выше.











Дипольные моменты димеров **11а** и **116** существенно ниже, чем у мономера (табл. 3.7.3). Экспериментально измеренный дипольный момент является средним между мономером и наиболее стабильным димером **116**. Это указывает на равновесие между мономером и его димером (или димерами) и согласуется с наличием самоассоциатов даже в разбавленных растворах по данным ИК спектроскопии. В более полярной среде CH_2Cl_2 происходит смещение равновесия в сторону более полярного мономера и наиболее интенсивной является его полоса при 3348 см⁻¹ (рис. 3.7.5 а), которая остается единственной при разбавлении (рис. 3.7.5 б).



Рис. 3.7.5. ИК спектры N,N'-циклогекс-4-ен-1,2-диилбис(трифламида) **11** в CH₂C1₂ (a, б) и CC1₄ (в, г) в области валентных колебаний связи NH. a) 7 ммоль/л; б) 1.9 ммоль/л; в) 3.1 ммоль/л; г) 0.6 ммоль/л.

Таким образом, N-2-(фенилэтил)-трифторметансульфонамид 9 по данным ИК-спектроскопии и квантовохимических расчетов в инерной среде CCl₄ существует в виде равновесной смеси мономера и цепочечных ассоциатов. В отличие от этого, N-(5-иодциклопентенил)трифламид 10 в тех же условиях склонен образовывать циклические самоассоциаты. Гораздо сложнее поведение N,N'-циклогексендиил-бис(трифламида) 11 в этой же среде – помимо образования мономера с внутримолекулярной водородной связью, его самоассоциаты исключительно циклическими: являются С восьми-И одиннадцатичленным циклами. Расчетные энергии водородных связей в образуемых самоассоциатах амидов 9-11 (с учетом BSSE коррекции) составляют порядка 5-6 ккал/моль.

3.8. N-(3-Формил-2-циклогепт-2-ен-1-ил)трифторметансульфонамид

N-(3-Формил-2-циклогептенил)трифторметансульфонамид **12**, полученный в результате неожиданной реакции сужения цикла при взаимодействии 1,5-

циклооктадиена с трифламидом в окислительных условиях (схема 3.8.1) [416], представляет собой молекулу, содержащую сильный кислотный центр (NH) и несколько осно́вных центров (S=O, C=C, C=O). В связи с этим, строение соединения **12** и его поведение в растворе CCl₄ и газовой фазе было изучено нами методами ИК спектроскопии и квантовой химии.

Схема 3.8.1



12

Квантовохимические расчеты геометрии, энергии и колебательных частот мономеров, димеров и протонированных форм амида **12** выполнены методом DFT в приближении B3LYP/6-311G(d,p). Топологический анализ электронной плотности выполнен методом AIM [417] с помощью программы AIM2000 (версия 2.0) [372, 418] с использованием волновой функции, рассчитанной методом MP2(FC)/6-311+G(d,p) на геометрии, оптимизированной методом B3LYP/6-311G(d,p). Молекула **12** может существовать в виде *s-цис* и *s-mpaнc* конформеров (схема 3.8.2).

Схема 3.8.2



Разность частот колебаний vC=O и vC=C в соединении **12** в твердом состоянии составляет всего 23 см⁻¹, что позволяет приписать ему *s-mpahc* строение, поскольку для *s-цис* формы эта разность, как правило, больше 70 см⁻¹,

тогда как для *s-mpaнc* формы она меньше 60 см⁻¹ [419]. Большая величина отношения пиковых интенсивностей полос vC=O и vC=C в ИК спектре амида **12** ($I_{C=O}/I_{C=C} \sim 8$) также указывает на его существование в *s-mpaнc* форме, так как для *s-цис*-формы это отношение должно быть гораздо меньше ($I_{C=O}/I_{C=C} \sim 1.5$) [420]. Такое различие связано с большей симметрией фрагмента C=C-C=O в *s-mpaнc* форме, и действительно, вычисленный дипольный момент *s-mpaнc* формы амида **12** на 1.61 Д меньше, чем у его *s-цис* формы (табл.3.8.1).

По данным расчетов, *s-транс* форма на ~3 ккал/моль стабильнее, чем *sцис* форма (табл. 3.8.1), поэтому дальнейшие расчеты протонированных форм амида **12** и его димеров проводились именно для *s-транс* формы.

В ИК спектре разбавленного раствора амида **12** в CCl₄ наблюдается одиночная мономерная полоса поглощения v_{NH} при 3387 см⁻¹ (рис. 3.8.1a). В растворе CH₂Cl₂ происходит ее низкочастотный сдвиг на 30 см⁻¹, до 3357 см⁻¹. При повышении концентрации раствора в CCl₄ в спектре появляется и растет широкая полоса самоассоциатов, центрированная при 3285 см⁻¹ (рис. 3.8.1б), а в кристалле (KBr) наблюдается только ассоциированная полоса v_{NH} при 3092 см⁻¹. Такой большой спектральный сдвиг в кристалле по отношению к раствору (Δv CM^{-1}) ~300 указывает на образование В кристалле очень прочных межмолекулярных водородных связей.



Рис. 3.8.1. ИК спектры в области валентных колебаний NH групп растворов амида **12** в CCl₄. *С* (моль/л) = 0.0075 (а); 0.0268 (б); 0.0214 с добавлением трифторуксусной кислоты (в).

Наличие в структуре амида **12** одновременно карбонильной и сульфонамидной групп обуславливает и строение его ассоциатов, которые могут образовываться как с участием C=O, так и S=O групп. Простейшими самоассоциатами амида **12** являются его димеры – циклический **12a** и линейные со связями NH…O=S **126** и NH…O=C **12в** (схема 3.8.3).

Схема 3.8.3





В табл. 3.8.1 приведены основные рассчитанные энергетические, геометрические и колебательные характеристики мономера и димеров амида 12 методом DFT в приближении B3LYP/6-311G(d,p). Из этих данных видно, что наиболее энергетически выгодным является циклический димер 12а, он более чем на 3 ккал/моль прочнее цепочечных димеров 126 и 12в. Интересно, что вычисленное значение дипольного момента димера 12а близко к таковому для мономерной молекулы, хотя обычно дипольные моменты циклических димеров вследствие симметрии ниже, чем у мономеров, или даже близки к нулю [175-177]. Как следует из экспериментальных данных табл. 3.8.1, при образовании самоассоциата амида 12 в растворе CCl₄ спектральный сдвиг составляет ~100 см⁻¹, а в твердой фазе ~300 см⁻¹. Вычисленные спектральные сдвиги составляют 180-200, ~130 и ~300 см⁻¹ для димеров 12а, 12б и 12в, соответственно (табл. 3.8.1). Учитывая энергии образования димеров, их дипольные моменты и спектральные сдвиги, можно сделать вывод, что в инертной среде амид 12 образует циклические самоассоциаты 12а. Линейные димеры 12в имеют наиболее короткую, а следовательно и наиболее прочную, межмолекулярную водородную связь и, учитывая очень большой спектральный сдвиг, вероятно, реализуются в кристалле.

Для поиска связевых критических точек (ВСР) в димерах амида 12 и расчета энергий межмолекулярных водородных связей был использован метод топологического анализа электронной плотности AIM. Критериями существования водородных связей являются электронная плотность $\rho(r_c)$ и

лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ в ВСР. Эти параметры для димеров трех типов, а также длины и углы соответствующих водородных связей приведены в табл. 3.7.2.

Таблица 3.8.1. Вычисленные относительные энергии (ΔЕ, ккал/моль), энергии с учетом BSSE коррекции (ΔЕкор, ккал/моль), дипольные моменты (μ, Д),

частоты колебаний NH групп (v_{NH}, см⁻¹) и длины H-связей (*l*, Å) соединения **11** и его димеров

Молекула	-ΔΕ	$-\Delta E_{\kappa op}$	$\mu_{\rm B b I 4}$	νNH _{cboб}	vNH _{связ}
12-ѕ-транс	3.0		4.30	3595 3387 (эксп., CCl ₄)	3285 (эксп., CCl ₄) 3092 (эксп., KBr)
12-s-цис	0		5.91	3592	
12a	13.2 (6.6)	11.83 (5.9)	5.51		3413 3393
126	10.1	8.67	2.80	3583	3460
12в	10.2	7.03	5.69	3595	3296

Энергии водородных связей, по аналогии с работами [414, 415], вычислены по формуле Эспинозы. Наиболее прочной является водородная связь NH····O=C в димере **12в**. Водородные связи NH····O=S в циклическом димере **12а** из-за синергетического эффекта двух H-связей короче и прочнее, чем связь NH····O=S в линейном димере **12б**. Все величины $-G_c/V_c$, приведенные в последнем столбце таблицы 3.7.2, больше единицы, что, в соответствии с литературным критерием [421, 422], свидетельствует о нековалентном характере водородных связей в димерах **12а–12б**.

В молекуле амида **12** имеется несколько центров осно́вности: атом азота, атомы кислорода групп C=O и S=O, и двойная связь C=C. Для определения предпочтительного центра протонирования мы провели расчет протонированных по этим центрам форм и определили величины сродства к протону PA (proton affinity), табл. 3.8.3. Отметим, что в недавнем обзоре авторы указывают, что использованный нами метод B3LYP/6-311G(d,p) дает наиболее

близкие к эксперименту величины РА [423]. Оказалось, что атом азота в молекуле **12** не протонируется, что объясняется его низкой основностью из-за наличия сильного акцептора CF_3SO_2 . Наибольшим сродством к протону обладает C=O группа, что согласуется и с наибольшей прочностью образуемой ею водородной связью в димере **12в** по данным AIM анализа. Протонирование по S=O группе более чем на 20 ккал/моль, а по двойной связи C=C почти на 30 ккал/моль менее выгодно, чем протонирование по C=O группе.

Таблица 3.8.2. Длины ($l_{\text{H}..._{O}}$, Å) и углы водородных связей (\angle (NHO), град.), электронная плотность (ρ (\mathbf{r}_{c}), $\mathbf{e}/\text{Å}^{3}$), лапласиан электронной плотности ($\nabla^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})$, $\mathbf{e}/\text{Å}^{5}$) в ВСР, энергии водородных связей ($E_{\text{H}..._{O}}$, ккал/моль) в димерах амида **12**

Димер	$l_{\mathrm{H}\mathrm{X}}$	∠(NHO)	$\rho(\mathbf{r}_{c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r_c})$	E _{NH} os	$-G_c/V_c$
12a	1.879	171.7	0.177	0.633	6.9	1.094
	1.880	171.7	0.177	0.631	6.9	1.094
126	1.919	173.4	0.156	0.584	5.9	1.140
12в	1.861	174.0	0.206	0.627	7.9	1.018

Таблица 3.8.3. Вычисленные значения полной энергии *s-цис* и *s-транс* форм амида **12** и его протонированных по атому углерода, азота и кислорода форм (Е, а.е.); сродство к протону атомов углерода, азота и кислорода (РА, ккал/моль).

Молекула	—Е	-E (ZPE)	PA ^a
12-ѕ-транс	1328.505733	1328.290338	
12-s-цис	1328.500892	1328.285808	
12-COH ⁺	1328.839877		209.7
12-SOH ⁺	1328.806032		188.4
12-C=CH ⁺	1328.792847		180.2

^а Значение РА определено как разность энергий протонированной и нейтральной форм.

Для экспериментального определения центра протонирования в молекуле амида **12** были сняты ИК спектры его растворов в инертных растворителях с добавлением кислот различной силы как в кювету сравнения (фон), так и в кювету с веществом для компенсации собственных полос поглощения кислоты. Оказалось, что трифторуксусная кислота не протонирует амид **12** и в растворе CCl₄ образуется сольватный комплекс с участием NH группы амида и C=O группы кислоты, о чем свидетельствует появление низкочастотной полосы поглощения NH-колебаний в спектре при 3276 см⁻¹ (рис. 3.8.1в). В отличие от этого, при добавлении наиболее сильной трифторметансульфоновой кислоты, в ИК спектре раствора амида **12** в CH₂Cl₂ низкочастотная полоса v_{NH} самоассоциатов отсутствует. В спектре появляется полоса поглощения при 1606 см⁻¹, по данным расчета отвечающая колебаниям фрагмента -С=СН-Спо С=О-группе форме OH в протонированной молекул амида 12, локализованным в основном на связи С-О. Полосы поглощения валентных колебаний С=О-группы (1690 см⁻¹), С=С-группы (1647 см⁻¹) и SO₂-группы (1377, 1138 см⁻¹) своего положения и относительной интенсивности не меняют. Интенсивность полосы 1606 см⁻¹ больше, чем у $v_{C=C}$, но меньше, чем у $v_{C=O}$. Таким образом, в растворе CH₂Cl₂ в присутствии трифторметансульфоновой кислоты амид 12 существует в виде равновесной смеси мономерных молекул и их протонированных по С=О-группе форм, причем равновесие существенно смещено в сторону мономерной формы. Следует отметить, что в растворе чистого амида 12 в CH₂Cl₂ (без добавления кислоты) полоса 1606 см⁻¹ также присутствует, хотя ее интенсивность очень мала. Очевидно, это обусловлено автопротолизом (переносом протона от NH группы одной молекулы на альдегидную группу другой молекулы) благодаря высокой NH-кислотности амида 12.

NH-Кислотность амида **12** в метаноле, измеренная методом потенциометрического титрования, дала величину pK_a 11.26, что почти на

полторы единицы pK меньше, чем у N-метилтрифламида 2 (12.70) и очень близко к величине pK_a для незамещенного трифламида 1 в этом же растворителе (11.06). Очевидно, это результат наличия электроноакцепторного енонового фрагмента в β-положении в заместителе у атома азота в молекуле 12.

Таким образом, в инертных средах амид 12 образует циклические димеры, тогда как в кристалле более вероятно образование цепочечных

ассоциатов посредством водородного связывания NH и C=O групп соседних молекул. Карбонильная группа в амиде **12** протонируется только под действием очень сильной трифторметансульфоновой кислоты. С более слабыми кислотами образуются сольватные H-комплексы с участием NH, S=O и C=O групп. Расчетная энергия образования самлассоциатов амида **12** по данным AIM анализа сотавляет 6-8 ккал/моль, в то время как расчет энергии H-связи по формуле $\Delta E = Eдим - 2 E$ мон дает более высокие значения даже с учетом суперпозиции базисных наборов (7-12 ккал/моль).

3.9. N,N'-Бис(трифторметилсульфонил)глутарамид

N,N'-Бис(трифторметилсульфонил)глутарамид **13** получен по реакции глутаровой кислоты с двукратным избытком N-сульфинилтрифламида (схема 3.9.1) [424]. Отметим, что амид **13** показал антимикробную активность в отношении *Bacillus subtilis, Enterococcus durans, Penicillium citreoviride, Escherichia coli* [424].

$$(CH_2)_3 + 2 CF_3SO_2N=S=O \longrightarrow (CH_2)_3 (CONHSO_2CF_3) (CH_2)_3 (CONHSO_2CF_3)$$

Молекулярная структура соединения **13** приведена на рисунке 3.9.1, основные геометрические параметры – в табл. 3.9.1.



Рис. 3.9.1. Молекулярная структура амида 13.
Связь	l, Å	Угол	φ, °	Угол	θ, °
S1-O2	1.407(2)	O2–S1–O3	122.1(1)	O2-S1-N1-C2	-33.5(2)
S1-O3	1.416(2)	O2-S1-N1	111.4(1)	O3-S1-N1-C2	-168.7(2)
S1-N1	1.622(2)	O1–C2–C3	125.6(2)	C1-S1-N1-C2	80.3(2)
S1-C1	1.828(3)	O2-S1-C1	106.4(1)	O2-S1-C1-F3	52.9(3)
F1-C1	1.306(4)	N1-S1-C1	103.1(1)	O3-S1-C1-F3	-176.0(2)
F2C1	1.312(4)	C2-N1-S1	127.3(1)	N1-S1-C1-F3	-64.5(3)
F3C1	1.302(4)	F3C1F1	107.3(3)	O2-S1-C1-F1	172.3(2)
O1–C2	1.204(2)	F1C1S1	110.5(2)	O3-S1-C1-F1	-56.6(3)
N1-C2	1.401(3)	O1-C2-N1	121.3(2)	N1-S1-C1-F1	55.0(3)
C2–C3	1.491(3)	N1-C2-C3	113.1(2)	O2-S1-C1-F2	-66.8(3)
C3–C4	1.513(3)	C2–C3–C4	114.0(2)	S1-N1-C2-O1	-3.6(3)

Таблица 3.9.1. Длины связей, некоторые валентные и торсионные углы в соединении **13**

Молекула **13** имеет ось симметрии, проходящую через атом C4. Средние значения длин связей C–F и S–O в молекуле амида **13** равны 1.306 и 1.411 Å соответственно, что на ~0.02 Å ниже, чем в молекуле трифламида (1.325 и 1.428 Å), остальные параметры трифламидного фрагмента очень близки к таковым в молекуле трифламида **1** [188]. Кристаллическая структура амида **13** формируется за счет межмолекулярных водородных связей NH···O=C (рис.3.9.2), мотив BC цепочечный *C*. Каждая молекула амида **13** связана с четырьмя соседними молекулами, длины H-связей равны 1.978 Å, угол N– H···O=C составляет 156.2°. S=O группы в формировании надмолекулярной структуры соединения не участвуют. Следует отметить, что в кристалле наблюдаются также короткие контакты F···F между молекулами амида **13**, длина которых составляет 3.185 Å (рис.3.9.3).



Рис. 3.9.2. Межмолекулярные водородные связи в амиде 13



Рис.3.9.3. Г…Г контакты между молекулами амида 13

В ИК спектре амида **13** в кристалле (КВг) наблюдаются полосы поглощения связанных групп NH и C=O групп при 3153 и 1737 см⁻¹

соответственно. В растворе CCl₄ полоса колебаний свободных NH-групп находится при 3357 см⁻¹, ассоциированных – при 3155 см⁻¹. Таким образом спектральный сдвиг Δv_{NH} составляет почти 200 см⁻¹, что близко к значению для N-(3-формил-2-циклогептенил)-трифторметансульфонамида **13**, следовательно, самоасоциаты соединения **13**, как и в случае амида **13**, достаточно прочные. Данные квантовохимических расчетов (B3LYP/6-311G**) показывают, что энергия образования наиболее простого по строению димера амида **13** (рис.3.9.4) составляет 13.8 ккал/моль, или, в пересчете на одну BC, 6.9 ккал/моль. BSSE коррекция дает более низкие значения этой энергии – 11.9 ккал/моль, или, в пересчете на одну BC, 5.95 ккал/моль.



Рис.3.9.3. Расчетная структура димера амида 13

Таблица 3.9.2. Расчетные (B3LYP/6-311++G**) характристики мономера и циклического димера амида **13**.

Молекулярная форма	-Е, ат.ед.	- ΔE,	-ΔЕкор,	-E _{BSSE} ,
		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
Мономер 13	2228.1871309			
Димер 13	4456.3942064	13.8 (6.9)	11.9 (5.95)	1.90

По данным AIM анализа структуры амида **13**, реализуемой в кристалле (схема 3.9.2), значение электронной плотности в КТ ВС NH····O=C равно

0.0211 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле [1.1.5], составляет 6.62 ккал/моль. Это значение близко к значению энергии, полученой при использовании формулы [1.1.1] (5.95 ккал/моль, таблица 3.9.2). Плотности потенциальной V(rc) и кинетической G(rc) энергии составляют -0.01667 ат.ед. и 0.02094 ат.ед. соответственно, что говорит об электростатическом характере взаимодействия NH…O=C в КТ связи.





3.10. N-({5-(Иодметил)-4-[(трифторметил)сульфонил]морфолин-3ил}трифламид, N,N'-(3-этоксипропан-1,2-диил)бис-(трифламид) и N,N'-(3феноксипропан-1,2-диил)бис(трифламид)

N-({5-(Иодметил)-4-[(трифторметил)сульфонил]морфолин-3-ил}трифламид 14 получен в результате взаимодействия трифламида с диаллиловым эфиром [425]. Его молекулярная структура приведена на рисунке 3.9.1, основные геометрические параметры – в табл. 3.10.1а. В молекуле амида 14 имеется одна протонодонорная группа NH и 5 атомов кислорода – акцепторов H-связи: две S=O-группы и морфолиновый цикл. По данным PCA межмолекулярное связывание посредством образования водородных связей NH···O предпочтительнее именно с кислородом морфолинового фрагмента. Длина связи NH···O равна 2.078 Å, мотив BC цепочечный *C* (рис.3.10.16).



Рис. 3.10.1. Молекулярная структура амида 14 (а), межмолекулярная ВС (б).

Наряду с амидом 14 нами было проведено спектральное и квантовохимическое исследование N,N'-(3-этоксипропан-1,2-диил)бис-(трифламида) 15 и N,N'-(3-феноксипропан-1,2-диил)бис(трифламида) 16 (Схема 3.10.1) [354].

Схема 3.10.1



Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный	θ, °
				угол	
I1-C1	2.148(4)	O3-S1-N2	110.4(2)	O2-S2-N1-C3	-152.7(3)
S1-O3	1.425(3)	O3-S1-O4	122.8(2)	O1-S2-N1-C3	-15.5(3)
S1-N2	1.569(3)	O4-S1-N2	108.5(2)	C6-S2-N1-C3	94.3(3)
S1-C5	1.825(5)	O3-S1-C5	103.4(2)	O2-S2-N1-C2	24.1(4)
S2-O2	1.415(3)	O4-S1-C5	104.9(2)	01-S2-N1-C2	161.3(3)
S2-N1	1.605(3)	N2-S1-C5	105.2(2)	C6-S2-N1-C2	-88.9(3)
S2-C6	1.824(5)	O2-S2-O1	121.2(2)	O3-S1-N2-C4	-34.4(4)
F1-C5	1.321(7)	O2-S2-N1	112.1(2)	O4-S1-N2-C4	-171.6(3)
F2-C6	1.318(6)	01-S2-N1	109.2(2)	C5-S1-N2-C4	76.6(3)
O5-C8	1.421(5)	O2-S2-C6	104.7(2)	C3-N1-C2-C1	-175.1(3)
O5-C7	1.430(5)	O1-S2-C6	103.0(2)	S2-N1-C2-C1	8.0(5)
N1-C3	1.492(4)	N1-S2-C6	104.8(2)	C3-N1-C2-C8	-50.7(4)
N1-C2	1.512(4)	C8-O5-C7	110.1(3)	S2-N1-C2-C8	132.4(3)
N2-C4	1.468(4)	C3-N1-C2	114.0(3)	I1-C1-C2-N1	-174.6(3)
C1-C2	1.516(6)	C3-N1-S2	118.2(2)	I1-C1-C2-C8	63.3(4)

Таблица 3.10.1. Длины связей, некоторые валентные и торсионные углы в соединении 14

В соединениях **14-16** кислотные центры (NH-группы трифламида) и центры основности (эфирный и сульфонильный атомы кислорода) по-разному ориентированы в зависимости от конформации молекулы, что, в свою очередь, определяется наличием BBC. Линейные и циклические димеры этих соединений образуются посредством NH···O и NH···O=S водородных связей. Так, с помощью квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP) для амида **14** найдены три стабильных конформера с различными типами BBC и без нее (**14в**), минимуму энергии соответствует конформер **14а**, геометрия которого близка экспериментальной (схема 3.10.2). Однако по данным PCA расстояние NH···O=S в молекуле **14** составляет 2.786 Å, в то время как в оптимизированной молекуле оно гораздо меньше, 2.334 Å.



Линейная структура конформеров амидов **15** и **16** обеспечивает возможность формирования большего количества BBC по сравнению с циклической молекулой **14** (схема 3.10.3). Так, в наиболее стабильном конформере **15а** формируются две BBC NH···O=S (2.094 Å) и NH···O (2.151 Å). В менее энергетически выгодных конформерах **156** и **15г** присутствует только одна BBC, в то время как открытая структура **15в** также менее предпочтительна по энергии по сравнению с **15а**. Относительные энергети конформеров амида **16** колеблются в диапазоне 4.69 ккал/моль, что несколько больше, чем для **15а-д**. В конформере **16в** присутствует слабая BBC NH···*π* типа. Энергия BC в амидах **14-16** была оценена с помощью AIM анализа [354]. В соответствии с данными AIM анализа, бо́льшая часть BBC в конформерах **14а** и **16в** с большими невалентными расстояниями 2.3–2.6 Å могут считаться «слабыми» (1.3–2.7 ккал/моль) [426, 427].



15а $\Delta E = 0$ ккал/моль



15б
 $\Delta E = 1.01$ ккал/моль



15в ΔЕ = 3.40 ккал/моль



15г ΔЕ = 4.29 ккал/моль



16а ΔЕ = 0 ккал/моль



16б $\Delta E = 0.46$ ккал/моль



Типы самоассоциатов (схема 3.10.4), образующихся в различных фазовых состояниях при температурах 298-205 К, были определены путем анализа сдвига частот v_{NH} , обусловленного образованием Н-связи, в ИК спектрах соединений **14-16** в сравнении с теоретически рассчитанными значениями. Было установлено, что в отличие от кристалла, в растворе CCl₄ амид **14** образует MBC NH···O=S типа.

Схема 3.10.4





163

В растворах амидов 15 и 16 такие ассоциаты также преобладают, хотя присутствует небольшая доля ассоциатов со связью с NH…O. Энергия MBC в димерах амидов **14-16** по данным AIM анализа (фомула [1.1.5]) зависит от типа самоассоциата и составляет 2.7-7.1 ккал/моль для соединения 13, 0.8-6.7 ккал/моль для амида 14 и 0.9-5.4 ккал/моль для 15 (таблица 3.10.2) [354]. По полученным расчетным данным построена экспоненциальная зависимость длины BC от её энергии, описываемая формулой $y = 221.42 \text{ x}^{-5.42}$ ($R^2 = 0.963$) (Рис. 3.10.2) [354]. АІМ анализ структуры амида 14, реализуемой в кристалле по данным PCA, показал, что значение электронной плотности в КТ ВС NH…O равно 0.0186 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле [1.1.5], составляет 4.64 значений энергий, полученных ккал/моль. Это значение ниже для самоассоциатов 14д и 14е с MBC NH···O (6.85 и 7.15 ккал/моль,

соответственно, таблица 3.10.2). Плотность потенциальной энергии V(rc) равна -0.0148 ат.ед., кинетической G(rc) 0.01788 ат.ед., природа ВС электростатическая.

Таблица 3.10.2. Расчетная длина ВС (B3LYP/DGDZVP), топологические свойства КТ $\rho(\mathbf{rc})$, $\nabla^2 \rho(\mathbf{rc})$ и $H(\mathbf{rc})$, и энергия ВС (*E*, ккал/моль) димеров амидов **14-16**, частота vNH^b и разница частот Δv NH (см⁻¹).

_	. 0			2			1	
Димер	l_{BC}, A	$l_{ m BC}$	$\rho(\mathbf{r}_{c}),$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c),$	$-H(\mathbf{r}_{c}),$	Е,	$v_{\rm NH}, {\rm CM}^{-1}$	$\Delta v_{\rm NH}$,
			ат.ед.	ат.ед.	ат.ед.	ккал/моль		CM ⁻¹
14г	NH···O=S	1.994	0.0206	0.0866	0.0027	5.11	3449, v^{as}	125
							3436,v ^s	
14д	NH···O=S	2.047	0.0179	0.0840	0.0029	4.42	3522	52
	NH…O	1.914	0.0267	0.1040	0.0021	6.85	3354	220
14e	NH···O=S	2.309	0.0127	0.0504	0.0020	2.67	3537	37
	NH…O	1.901	0.0276	0.1071	0.0020	7.16	3363	211
14ж	NH···O=S	2.302	0.0129	0.0513	0.0021	2.72	3529	45
	NH···O=S	2.014	0.0189	0.0837	0.0029	4.73	3493	81
15д	NH···O=S	2.147	0.0146	0.0628	0.0024	3.42	3512, v^{as}	53
	NH···O=S	1.956	0.0236	0.0952	0.0024	5.97	3461, v^{as}	104
15e	NH···O	2.537	0.0089	0.0404	0.0020	1.88	3528, v ^s	37
	NH…O=S	1.977	0.0211	0.0900	0.0028	5.30	3456, v^{as}	109
15ж	NH····O=S	1.981	0.0212	0.0892	0.0026	5.32	3453	112
	NH…O	2.386	0.0116	0.0496	0.0022	2.49	3516	49
153	NH···O	1.935	0.0271	0.1002	0.0018	6.71	3331	234
	NH…O	2.228	0.0150	0.0652	0.0026	3.40	3445	120
	(BBC)							
16д	NH···O=S	1.994	0.0202	0.0867	0.0028	5.06	3457, v ^{as}	111
16e	NH····O=S	1.974	0.0213	0.0911	0.0028	5.40	3450. ν ^s	118
	NH····O=S	2.019	0.0193	0.0827	0.0027	4.78	3465, v^{as}	103
16ж	NH…O	2.120	0.0169	0.0661	0.0022	3.82	3446	122
163	NH···O=S	2.006	0.0198	0.0844	0.0027	4.93	3465	103



Рис. 3.10.2. Зависимость энергии ВС от её длины в димерах амидов 14-16.

3.11. N-{[2,2-Диметил-1-циклогексил-4-(циклогексилимино)азетидин-3илиден]-метил}трифламид

Наиболее сложное по строению производное трифламида – N-{[2,2диметил-1-циклогексил-4-(циклогексилимино)азетидин-3-илиден]метил}трифламид **17** (Рис. 3.11.1) получен по реакции 1-трифторметилсульфонил-1азадиена с дициклогексилкарбодиимидом [428].





Рис.3.11.1. Молекулярная структура амида **17** (а); Короткие контакты S=O···H-C в кристалле амида **17** (б).

Из данных РСА видно, что в кристалле амид **17** не образует водородных связей NH···O=S. Кристаллическая структура формируется за счет коротких контактов между сульфонильными атомами кислорода одной молекулы и водородными атомами циклогексанового кольца соседних молекул длиной 2.459 и 2.574 Å (Рис. 3.11.1б). Очевидно, это связано со стерическими препятствиями, создаваемыми объемными циклогексильными заместителями. Однако в растворе картина может существенно меняться.

В независимой части ячейки амида **17** находится одна молекула. Четырехчленный цикл, содержащим атом азота, плоский, как и у подобных структур [429-433]. Длина связи C-N2, равная 1.337 Å, укорочена за счет сопряжения с двойной связью C=N3, что также характерно для молекул 1бензилокси-4-t-бутоксикарбониламино-3,3-диметил-азетидин-2-она ($l_{C-N} = 1.256$ Å) [429] и (Z)-1-(3,3-диметил-4-оксо-1-р-толилазетидин-2-ил)-2-(3,3-диметил-4оксо-1-(р-толил)азетидин-2-илиден)-3-(р-хлорфенил)имино-2,3-дигидроиндола ($l_{C-N} = 1.381$ Å) [430] и ряда других β-лактамов [431-433], в которых атом углерода четырехчленного цикла связан двойной связью с атомом кислорода.

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
S1-O1	1.4400(11)	O1- S1- O2	117.79(7)	01-S1-N1-C1	30.81(14)
S1-O2	1.4449(11)	01-S1-N1	117.12(7)	02-S1-N1-C1	168.40(11)
S1-N1	1.5566(12)	O2-S1-N1	109.60(7)	C2-S1-N1-C1	82.01(12)
S1-C2	1.8393(17)	01-S1-C2	102.72(7)	S1-N1-C1-C3	170.87(12)
N1-C1	1.3765(18)	O2-S1-C2	102.82(7)	01-S1-C2-F1	-172.86(11)
C4-N3	1.3223(18)	N1-S1-C2	104.49(7)	O2-S1-C2-F1	64.35(12)
C4-N2	1.3370(17)	C1-N1-S1	116.45(10)	N1-S1-C2-F1	-50.11(13)
C4-C3	1.4491(19)	N3-C4-N2	129.50(13)	01-S1-C2-F3	-52.90(12)
F3-C2	1.337(2)	N3-C4-C3	136.25(13)	O2-S1-C2-F3	-175.69(10)
F1-C2	1.3303(19)	N2-C4-C3	94.24(11)	N1-S1-C2-F3	69.85(12)
C9-N2	1.5160(17)	N2-C9-C11	114.10(12	01-S1-C2-F2	66.61(13)
C9-C11	1.517(2)	N2-C9-C10	114.04(12)	O2-S1-C2-F2	-56.18(13)
C9-C10	1.523(2)	C11-C9-C10	112.73(12)	N1-S1-C2-F2	-170.64(11)
C9-C3	1.5308(19)	N2-C9-C3	84.22(9)	N1-C1-C3-C4	-179.66(16)

Таблица 3.11.1. Некоторые геометрические параметры соединения 17

В ИК спектре твердого образца (таблетка в КВг) наблюдается полоса поглощения NH при 3242 см⁻¹, положение этой полосы указывает на то, что молекулы амида **17** ассоциированы с вовлечением NH-группы в образование водородной связи [434]. Следовательно, молекулы амида **17** формируют самоассоциаты NH····O=S типа в противовес данным PCA, согласно которым молекулы амида **17** связаны в кристалле короткими контактами CH····O=S (рис.3.11.16). К сожалению, нам не удалось получить данных о самоасоциации соединения **17** в растворе CCl₄ из-за его плохой растворимости. Тем не менее были получены ИК спектры растворов амида **17** в CH₂Cl₂, в которых наблюдались полосы поглощения свободных (3391 см⁻¹) и связанных (3257 см⁻¹) NH-групп ($\Delta v_{NH} = 134$ см⁻¹). Проведена оптимизация геометрии мономерной молекулы (B3LYP/6-311++G**) и расчет его димеров различного строения (схема 3.11.1, таблица 3.11.2). Кроме того, получены данные AIM анализа как для димерной структуры, реализуемой в кристалле (**17рса**), так и для димеров **17а** и **176** (таблица 3.11.3).



Схема 3.11.1

Таблица 3.11.2. Расчетные данные для мономерной и димерных молекул амида **17:** общая энергия –Е (ат.ед.), энергия образования димеров ΔE (ккал/моль), энергия с учетом BSSE коррекции, длина H-связей $l_{\rm BC}$ (Å), дипольный момент μ (D).

Молекула	-Е, ат.ед.	-ΔΕ	$-\Delta E_{\text{kopp}}$	$l_{ m BC}$	μ
Мономер	1754.817067	0			4.46
Цепочечный димер 17а	3509.666998	3.92	3.14	1.980	9.92
Циклический димер 176	3509.653666	12.26 (6.13)	10.89 (5.44)	1.936, 1.936	2.35

Таблица 3.11.2. Топологический анализ электронной плотности в критических точках ВС димеров амида **17** $\rho(\mathbf{r}_c)$, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$, $H(\mathbf{r}_c)$, длина межмолекулярной Н-связи (*l*,) и ее энергия (*E*, ккал/моль).

Димер	Н-связь	l, Å	$\rho(\mathbf{r}_{c}), e/Å^{3}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c), e/Å^5$	<i>-H</i> (r _c), ат.ед.	<i>Е,</i> ккал/моль
17pca	CH···O=S	2.459	0.0082	0.0320	0.0027	1.57
17a	NH···O=S	1.980	0.0209	0.0836	0.0028	4.82
176	NH···O=S	1.936	0.0228	0.0928	0.0029	5.44

Сравнение данных ИК спектроскопии и квантовой химии указывает на образование в растворе и КВг циклических димеров с MBC NH····O=S [434]. Согласно полученным данным, энергетический выигрыш при образовании линейного димера гораздо ниже (3.14 ккал/моль), а энергия образования (с учетом суперпозиционной ошибки перекрывания базисных наборов) циклического димера составляет 10.89 ккал/моль, что равно 5.44 ккал/моль на одну H-связь. Такое же значение энергии ВС в димере **176** получено по данным AIM анализа (5.44 ккал/моль).

3.12. N-Трифторметансульфониламидины

В последнее время в лаборатории элементоорганических соединений были трифламида Nполучены интересные производные трифторметансульфониламидины [355]. Мы не изучали спектральными и квантовохимическими методами особенности водородного связывания данных соединений, однако некоторые выявленные нами методом РСА особенности, касающиеся их необычного строения, заслуживают обсуждения. Амидины привлекают внимание химиков-органиков из-за их биологической активности и как строительные блоки для получения азотсодержащих гетероциклов [435]. При этом фторированные сульфониламидины являются особенно важными, и было разработано [436-438]. Nнесколько методов ИХ синтеза [Бис(метиламино)метилиден]трифламид 18, N-[бис(изопропиламино)метилиден]трифламид 19, N-(пиперидин-1-илметилиден]трифламид 20 и N-

(морфолин-4-илметилиден]трифламид **21** получены по реакции Nформилзамещенных вторичных аминов с N-сульфинилтрифламидом [355] (схема 3.11.1). Молекулярные структуры амидинов **18-21** приведены на рис. 3.11.1, основные геометрические параметры даны в таблице 3.12.1.

Схема 3.12.1



 $R = Me (18), i-Pr (19), (CH_2)_5 (20), O(CH_2)_4 (21)$

В независимой части ячеек соединений **18** и **21** находится по одной молекуле, эти молекулы имеют одинаковую ориентацию группы CF_3 относительно плоскости фрагмента N–CH=N – торсионные углы C-S-N-C составляют 97.2° и 101.8° для амидинов **18** и **21** соответственно. В элементарных ячейках соединений **19** и **20** существуют два конформера с противоположной ориентацией трифильных групп, углы C-S-N-C в которых равны -101.1° и 97.3° (для **19**) и -105.2° и 100.4° (для **20**).

Двойная связь C=N в структурах **18-21** имеет *транс*-конфигурацию. Методом рентгеноструктурного анализа доказано очень сильное сопряжение фрагмента N–CH=N в соединениях **18-21**. Фактически двойная связь C=N в N-трифторметансульфониламидинах длиннее формально простой связи N–C. Так, длина связи C–N в амидинах **18-21** составляет 1.305-1.309 Å, а расстояние C=N равно 1.328–1.335 Å (табл. 3.12.1), тогда как в нефторированных амидинах эти длины связей либо близки, либо наблюдается обратная зависимость [439, 440].





Рис. 3.12.1. Молекулярные структуры амидинов 18-21.

Сравнение длин связей R₂N–CH и CH=NX (табл. 3.12.2) ясно показывает увеличение сопряжения в фрагменте >N–CH=N при переходе от арильного заместителя ($\Delta l \ 0.042$ Å) к бензильному ($\Delta l \ 0.006 \div 0.014$ Å), тозильному ($\Delta l \ 0.000$ Å) и, наконец, перфторсульфонильному ($\Delta l \ -0.023 \div \ -0.049$ Å) [$\Delta l = l(N-C)-l(C=N)$]. Аналогичный взаимный переход формально простых и формально двойных связей C–N наблюдался у N-трифилгуанидинов ($\Delta l \ -0.03 \div \ -0.04$ Å), где степень сопряжения в фрагменте N–C=N была оценена в 150 ккал/моль [441], также как и в ряду 1-имино-1H-изоиндол-3-аминов [442].

Амидин	Связь	l, Å	Вал. угол	φ, °	Торс. угол	θ, °
18	N1-C2	1.333(1)	N2-C2-N1	120.6(1)	O1-S1-N1-C2	-153.1(1)
	N2-C2	1.305(1)	C2-N2-C3	121.2(1)	C1-S1-N1-C2	97.2(1)
	N2-C3	1.461(1)	F1-C1-F3	108.3(1)	01-S1-C1-F1	-174.0(1)
	S1-N1	1.581(1)	F1-C1-S1	110.4(1)	N1-S1-C1-F1	-60.2(1)
	S1-C1	1.834(1)	O1-S1-O2	118.8(1)	C3-N2-C2-N1	-175.9(1)
	S1-O1	1.435(1)	01-S1-N1	109.3(1)	O2-S1-N1-C2	-15.8(1)
19	N1-C2	1.340(5)	N1-C1-N2	121.9(4)	O2-S1-N1-C2	-15.5(5)
	N2-C2	1.307(5)	N4-C10-N3	121.6(4)	C4-S1-N1-C2	97.3(4)
	N3-C10	1.338(5)	O2-S1-O1	119.2(2)	O3-S2-N3-C10	10.8(4)
	N4-C10	1.306(5)	O4-S2-O3	119.6(2)	C2-N2-C3-C1	-112.1(5)
	N2-C5	1.494(5)	01-S1-N2	109.1(2)	C2-N2-C3-C8	122.4(5)
	N4-C11	1.494(5)	F3-C4-F2	109.0(4)	C3-N2-C2-N1	-2.4(7)
20	N1-C2	1.330(2)	N1-C2-N2	122.2(1)	01-S1-N1-C2	-148.6(1)
	N2-C2	1.305(2)	N4-C9-N3	122.5(1)	C1-S1-N1-C2	100.4(1)
	N3-C9	1.330(2)	C2-N2-C3	121.1(1)	O3-S2-N3-C9	7.1(1)
	N4-C9	1.305(2)	C9-N4-C10	123.5(1)	01-S1-C1-F3	-176.7(1)
	N4-C10	1.465(2)	O1-S1-O2	118.7(1)	N1-S1-C1-F3	-62.2(1)
	S1-O1	1.429(1)	O2-S1-N1	115.2(1)	O2-S1-C1-F2	179.0(1)
21	N1-C2	1.327(3)	N2-C2-N1	121.8(2)	O3-S1-N1-C2	-148.5(2)
	N2-C2	1.305(3)	O2-S1-N1	115.4(1)	C4-S1-N1-C2	101.8(2)
	S1-O3	1.429(2)	O2-S1-C4	103.9(1)	C2-N2-C3-C1	-118.2(2)
	S1-N1	1.587(2)	C6-O1-C1	111.5(2)	O1-C1-C3-N2	-56.1(2)
	F1-C4	1.335(3)	C2-N2-C5	122.4(2)	C5-N2-C2-N2	-176.5(2)
	N2-C5	1.469(3)	C2-N1-S1	116.8(2)	O3-S1-C4-F3	-56.6(2)

Таблица 3.12.1. Некоторые длины связей, валентные и торсионные углы в молекулах **18-21.**

В то время как амидины, не содержащие электроноакцепторных групп, протонируются при физиологическом pH (7.4), N-трифторметилсульфониламидины **18-21** не титруются 0.1 М. раствором HClO₄ в метаноле – на кривой титрования не было обнаружено точки перегиба. Резкое снижение основности соединений **18-21** объясняется сильным сопряжением и снижением электронной плотности на аминном атоме азота путем смещения ее к иминному атому азота, которому способствует и сильный электроноакцепторный эффект трифильной группы. Последний эффект, кроме того, с избытком компенсирует кажущееся возможным увеличение основности иминного атома азота за счет сопряжения с аминным атомом азота в фрагменте N–CH=N.

r			r	1	
R	Х	<i>l</i> (N–C), Å	<i>l</i> (C=N), Å	∠NCN, °	Ссылка
Et	антрил	1.334(3)	1.292(3)	123.7(2)	[414]
<i>i</i> -Pr	бензоил	1.313(2)	1.299(2)	123.3(2)	[415]
(CH ₂) ₄	бензоил	1.317(2)	1.311(2)	121.3(2)	[415]
<i>i</i> -Pr	тозил	1.307(2)	1.307(2)	123.7(2)	[415]
Me	SO ₂ R _F	1.287(7)	1.336(8)	123.2(5)	[412]
Me	CF ₃ SO ₂	1.305(2)	1.333(2)	120.6(2)	17
<i>i</i> -Pr	CF ₃ SO ₂	1.309(2)	1.335(2)	121.3(2)	18
(CH ₂) ₅	CF ₃ SO ₂	1.305(2)	1.331(2)	123.3(2)	19
O(CH ₂) ₄	CF ₃ SO ₂	1.305(2)	1.328(2)	122.1(2)	20

Таблица 3.12.2. Геометрические характеристики фрагмента >N-CH=N- в амидинах R₂N-CH=N-X.

Кристаллическая структура соединений **18-20** формируется за счет коротких контактов CH···O=S между атомом водорода сопряженного фрагмента N–CH=N и атомом кислорода SO₂-группы длиной 2.5-2.6 Å (рис. 3.11.2а-в). В отличие от этого, в кристалле амидина **21** более предпочтительным является межмолекулярное связывание посредством коротких контактов CH···O между атомом водорода сопряженного фрагмента N–CH=N и атомом кислорода фуранового кольца, длиной 2.38 Å (рис. 3.11.2г).









Рис. 3.12.2. Межмолекулярные Н-связи в кристаллах амидинов 18-21.

3.13. Трифторметансульфонилзамещенные галогенсодержащие норборнены

Производные (N-(7-галогенобицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамиды) **22-25** были получены в виде смеси диастереомеров (2*S*,7*R*)/(2*S*,7*S*) по реакции трифламида с норборненом в присутствии N-бром- или N-иодсукцинимида (схема 3.13) в результате захвата молекулы растворителя (ацетонитрила) и скелетной перегруппировки [356].

Схема 3.13.1



Молекулярные структуры соединений **22-25** приведены на рис. 3.13.1, длины связей С-N – в таблице 3.13.1.



Рис. 3.13.1. Молекулярные структуры соединений 22-25.

Соединение	Связь	l, Å
22	C5-N1 / C5-N2	1.310(6) / 1.334(5)
23	C5-N1 / C5-N2	1.312(4) / 1.331(4)
24	C5-N1 / C5-N2	1.310(9) / 1.333(8)
25	C5-N1 / C5-N2	1.308(3) / 1.331(4)

Таблица 3.13.1. Длины связей С-N в структурах 22-25.

В производных 22 и 23 наблюдается разупорядоченность атома водорода: так, в молекуле 22 атом H14 разупорядочен по двум позициям: при атомах N1 и N2, заселенность позиций составляет H14A:H14B 0.80:0.20. В молекуле 23 наблюдается подобная картина, заселенность позиций H2:H12 составляет 0.87:0.13.

Так же как и в изученных ранее амидинах **18–21**, в фрагменте N=C–N (N-(7-галогенобицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамидов **22-25** формально двойная связь C=N длиннее одинарной связи C–N за счет сильного электроноакцепторного эффекта трифлильной группы.

Молекулы соединений 22 и 24 кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, а параметры их кристаллической упаковки близки, тогда как молекулы соединений 23 и 25 кристаллизуются в триклинной пространственной группе P-1. Торсионный угол C-N-C-N во всех исследованных соединениях близок к плоскому и составляет -0.89, 1.88, 0.59 и 0.58° в структурах 22, 23, 24, 25 соответственно. Основные различия в молекулярных структурах 22-25 связаны с взаимным расположением норборненовых и трифламидных фрагментов. Так, торсионные углы C9-C4-N1-C5 составляют -72.67, -92.18, -169.93 и -161.22 ° в 22, 23, 24, 25 соответственно (рис. 3.13.2).



Рис. 3.13.2. Торсионные углы в амидах **22** (а), **23** (б), **24** (в), **25** (г).

Образование и выделение как стереоизомеров (2*S*,7*R*), так и (2*S*,7*S*) соединений **22** и **23** (в паре с соответствующими энантиомерами), а также наличие двух таутомеров, выявленных методом рентгеноструктурного анализа, побудили нас поднять вопрос их относительной устойчивости. Это было сделано путем расчета каждого стереоизомера каждого из двух таутомеров соединений **22** и **23** на теоретическом уровне B3LYP/DGDZVP. Результаты представлены в таблице 3.13.2.

Таблица 3.13.2. Относительные (Е) и свободные энергии (ΔG , ккал/моль) стереоизомеров таутомеров соединений **22** и **23** (R = 7-иод-2-норборнил, $C_7H_{10}I$).

Стереоизомер, таутомер	E	ΔG
(2S, 7R), R–NH–C(Me)=NTf (22a)	0	0
(2 <i>S</i> , 7 <i>S</i>), R–NH–C(Me)=NTf (23 a)	1.1	1.2
(2S, 7R), R–N=C(Me)–NHTf (226)	14.3	13.3
(2S, 7R), R–N=C(Me)–NHTf (236)	17.3	17.2

132

Было обнаружено, что наиболее стабильным изомером является (7*R*)стереоизомер амидина RNH–C(Me)=NTf, что прекрасно согласуется с преобладанием этого таутомера в кристалле (4:1). Согласно данным РСА, кристаллическая структура соединений **22-25** формируется за счет ВС R-NH···O=S (рис. 3.13.3), однако в растворе может образовываться MBC с трифламидным протоном TfNH, который намного кислее протона RNH.





Рис. 3.13.3. Водородные связи RNH····O = S в кристаллах **22-25**.

С целью изучения процессов самоассоциации данных соединений в растворах и газовой фазе были проведены спектральные и квантовохимические исследования (для амидов 22 и 23). Экспериментальные и теоретические ИКспектры молекул 22 и 23 изображены на рис. 3.13.4. Значения рассчитанных методом DFT частот выше, чем экспериментальные значения, поэтому использовался соответствующий масштабирующий коэффициент (0.970) [443]. Сравнение расчетных (масштабированных) и экспериментальных данных, проведенное по аналогии с работами [444, 445], показывает хорошее соответствие (таблица 3.12.3).





Рис. 3.13.4. Теоретические и экспериментальные ИК спектры амидов **22** (а) и **23** (б)

Согласно данным ИК спектроскопии в области валентных колебаний NHгрупп в спектрах эпимеров 22 и 23 наблюдаются две полосы поглощения, относящиеся к мономерным и ассоциированным колебаниям NH-групп, как в твердом образце (KBr), так и растворе CCl₄. Этот факт, а также близкий спектральный сдвиг $\Delta_{\rm NH}$ между частотами колебаний свободных и связанных групп NH, позволяет предполагать, что самоассоциаты, образующиеся в твердом состоянии и растворе, идентичны (таблица 3.13.4). Большие значения спектрального сдвига ($\Delta_{\rm NH}$ =122 см⁻¹) для 22 по сравнению с 23 ($\Delta_{\rm NH}$ =97 см⁻¹) говорят о формировании более прочных самоассоциатов первым, хотя длины Н-связей в кристалле указывают на обратное – так, для 22 (2.170 Å) длина межмолекулярной водородной связи больше, чем для 23 (2.070 Å). Мы попытались «поймать» менее стабильный таутомер в растворе, проведя низкотемпературный эксперимент в гептане. Однако, даже понижение температуры раствора до -90°С не приводит к появлению дополнительной полосы поглощения NH-группы, принадлежащей трифламидным формам соединений 22 и 23.

Отнесение	Частота, см ⁻¹						
		21		22			
	Teop.	Шкалир.	Эксперим.	Teop.	Шкалир.	Эксперим.	
$v_s(N-H)_{cbob.}$	3589	3464	3432	3618	3501	3440	
v _s (N-H) _{связ.}			3344			3316	
v_{as} (C-H)	3142,	3032, 3027	2971	3148, 3141	3053,	2971	
	3136				3047		
v_{s} (C-H)	3078	2970	2925, 2882	3113, 3083	3019,	2876	
					2990		
δ (N-H)	1612,	1556,1520	1583, 1541	1614, 1566	1565,	1592, 1538	
	1575				1519		
$\delta_{s}(CH, CH_{3})$	1511,	1466, 1366	1442, 1364	1512, 1402	1466,	1431, 1387	
	1408				1360		
v_{as} (S=O)	1300	1254	1327	1301	1262	1318	
$v_{as}(C-F_3)$	1205	1162	1217	1207	1170	1209	
$v_{s}(C-F_{3})$	1200	1156	1190	1195	1155	1180	
v _s (S=O)	1099	1061	1138	1111	1070	1131	
ω (CH ₃)	1049	1012	1056	1059	1027	1060	
$\delta_{s}(C-F_{3})$	762	735	775	764	741	775	
δ(S=O)	658	635	659	655	635	659	
$\delta_{as}(C-F_3)$	550	531	564	551	532	562	
δ(S=O)	455	440	491	455	440	477	

Таблица 3.13.3. Анализ ИК спектров эпимеров 22 и 23

Таблица 3.13.4. Спектральные характеристики Н-связей конформеров 22 и 23

Амид	KBr	$\Delta v_{\rm NH}, {\rm cm}^{-1}$	CCl_4	$\Delta v_{\rm NH}, {\rm cm}^{-1}$
22	3432, 3344	88	3427, 3330	97
23	3440, 3316	124	3434, 3312	122

Димеры, образованные амидиновой и амидной формами соединений 22 и 23, приведены на схеме 3.12.2. Наибольший энергетический выигрыш наблюдается при формировании димеров соединения 23.



Димер Д
22а, $\Delta \mathrm{E}=6.61$ ккал/моль, $l=2.176~\mathrm{\AA}$



Димер Д**226**, $\Delta E = 3.64$ ккал/моль, l = 2.064 Å



Димер Д23а, $\Delta E = 10.16$ ккал/моль, l = 2.013 Å



Димер Д**236**, $\Delta E = 10.06$ ккал/моль, l = 2.009 Å

Таблица 3.13.5. Расчетные энергетические и спектральные характеристики димеров амидов **22** и **23**

Димер	-Е, ат.ед.	-Едимера, ат.ед.	$\Delta E / \Delta E$ кор,	vNH, см ⁻¹	$\Delta v NH$, cm ⁻¹
			ккал/моль		
Д22a	8267.0733007	16534.1571367	6.61 / 4.89	3580, 3538	42
Д22б	8267.0456690	16534.0971360	3.64 / 2.22	3560, 3506	54
Д23 а	8267.0710900	16534.1583659	10.16 / 8.54	3609, 3534	75
Д23б	8267.0512431	16534.1185337	10.06 (5.03) /	3562, 3465	97
			7.42 (3.71)		

Энергия образования водородосвязанных димеров (BSSE коррекция, таблица 3.13.5) амидов **22a** и **22б** составляет 4.89 и 2.22 ккал/моль соответственно, что говорит о том, что даже в газовой фазе водородная связь R-NH···O=S более прочная, чем Tf-NH···O=S, вероятно из-за большей основности амидинового атома азота по сравнению с амидным. Относительные энергии формирования димеров амида **23** близки, однако во втором образуется две H-связи, и энергия каждой из них составляет 3.71 ккал/моль.

Таким образом, проведенное исследование процессов водородного связывания в кристалле, растворах и газовой фазе указывает на присутствие в растворе одной таутомерной формы эпимеров амидов **22** и **23**, соответствующей –С=NTf амидиновой структуре, также преобладающей в кристалле по данными PCA.

3.14. Заключение

В таблице 3.14 приведены данные анализа всех MBC типа NH···O=S, образуемых в кристалле, растворах и газовой фазе трифламидом и его производными. Энергия BC оценена по формуле [1.1.1].

Амид	Самоассоциат	Длина Н-связи NH…O=S, Å (эксп. / теор.)	Спектральный сдвиг (эксп., CCl ₄), см ⁻¹	Энергия ВС (теор.), ккал/моль	Протокол расчёта		
1	Циклические	2.169-2.177 / 1.957–1.995	110	4.52	B3LYP/6-31G*		
2	Циклические	- / 1.918	90	5.43 / 3.7 (эксп.)	B3LYP/6-31G*		
2	Линейные	- /2.043	50 (CH ₂ Cl ₂)	6.30 / 4.80 (эксп.)	B3LYP/6-31G*		
3	Линейные	2.160 / 2.013	98	3.82	B3LYP/DGDZVP		
4	Линейные	2.260 / 2.257	-	7.41	B3LYP/6-311G**		
5	Циклические	1.947 /1.951	48 (CH ₂ Cl ₂)	4.62	M06/6-311G**		
6, 7, 8	Не образуют самоассоциатов из-за ВВС						
9	Линейные	- / 1.903	86	8.32	B3LYP/6-311G**		
10	Циклические	- / 1.934	99	5.17	B3LYP/6-311G**		
11	Циклические	- / 2.018	75	5.74	B3LYP/6-311G**		
12	Линейные	- / 1.919	102	5.90	B3LYP/6-311G**		
13	Образует самоассоциаты NH…O=C						
14	Линейные	- / 1.994	125	5.11	B3LYP/DGDZVP		
15	Циклические	- / 1.977	109	5.30	B3LYP/DGDZVP		
16	Циклические	- / 1.974	118	5.40	B3LYP/DGDZVP		
17	Циклические	- / 1.936	134	5.44	B3LYP/6-311G**		

Таблица 3.14. MBC NH····O=S типа трифламида и его производных

Эти данные показывают отсутствие зависимости между такими характеристиками BC, как экспериментальный спектральный сдвиг и теоретически рассчитанная энергия связи, а также между длиной связи и ее энергией. Очевидно, такое положение объясняется структурным разнообразием изученных производных трифламида, конкурентным образованием BBC или образованием MBC других типов – с карбонильным либо эфирным атомами кислорода (NH···O=C, NH···O), как это наблюдалось в случае амидов 6-8, 13, 15, 16. Если для расчета энергии ВС использовать формулу [1.1.2], значения Евс для амидов 1-17 будут варьироваться в пределах 1.04-2.7 ккал/моль. Еще меньшие значения получаются при использовании предложенной нами ранее [3.2.6] - 0.8-1.75 ккал/моль. Если сравнивать полученные формулы эекспериментально данные по Евс с расчетными (формула [1.1.1]), то очевидно, что расчетные данные на 30-60% превышают экспериментальные. Тем не менее, для анализа относительной устойчивости образуемых производными трифламида самоассоциатов, эта формула является вполне универсальной. BSSE приблизить коррекция позволяет расчетные данные К экспериментальным.

Таким образом, энергия MBC NH····O=S типа по расчетным данным в димерах амидов **1-17** составляет ~5-8 ккал/моль, длина связи равна 1.9-2.2 Å.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФТОРАЦЕТАМИДА

4.1. N-(1-циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамид, N-(1-фенил-2-иодэтил)трифторацетамид и N-(1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил)трифторацетамид

Новые производные трифторацетамида: N-(1-циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамид (26), N-(1-фенил-2-иодэтил)трифторацетамид (27) и N-(1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил)трифторацетамид (28), были получены по реакции трифторацетамида с алкенами в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl + NaI) (схема 4.1.1) [357]. На рисунке 4.1.1 приведены молекулярные структуры амидов 26 и 27. К сожалению, нам не удалось получить пригодные для PCA кристаллы соединения 28. Геометрические характеристики молекул 26 и 27 приведены в таблице 4.1.1.





Рис. 4.1.1. Молекулярные структуры амидов 26 (слева) и 27 (справа).

Амид	Связь	l, Å	Вал. угол	φ, °	Торс. угол	θ, °
26	I1-C8	2.1595(13)	C2-N1-C3	122.33(10)	C3-N1-C2-O1	-0.7(2)
	F2-C1	1.287(11)	F2-C1-F1	111.2(8)	C2-N1-C3-C8	117.79(13)
	O1-C2	1.2234(16)	F1-C1-F3	103.9(6)	N1-C3-C4-C9	53.30(13)
	N1-C3	1.4649(15)	01-C2-C1	118.61(11)	F2-C1-C2-O1	-38.1(10)
	C3-C8	1.5229(18)	N1-C3-C8	108.92(10)	N1-C3-C8-I1	-65.65(11)
	C4-C5	1.5416(18)	C8-C3-C4	111.61(10)	C4-C3-C8-I1	171.94(8)
	N1-C2	1.3281(16)	C3-C8-I1	111.85(8)	C3-C4-C5-C6	-177.75(11)
	F1-C1	1.315(5)	01-C2-N1	126.83(12)	C4-C9-C10-C7	-56.89(17)
27	I1-C10	2.153(3)	C2-N1-C3	120.2(3)	C3-N1-C2-O1	2.5(5)
	F2-C1	1.335(4)	F1-C1-F3	108.2(3)	C3-N1-C2-C1	-176.2(3)
	O1-C2	1.225(4)	01-C2-C1	118.4(3)	F1-C1-C2-O1	57.6(4)
	N1-C3	1.469(4)	N1-C3-C10	109.5(2)	C2-N1-C3-C10	-156.7(3)
	C1-C2	1.543(4)	01-C2-N1	126.6(3)	N1-C3-C10-I1	62.6(3)
	N1-C2	1.329(4)	N1-C2-C1	114.9(3)	C4-C3-C10-I1	-175.36(19)
	C4-C5	1.398(4)	N1-C3-C4	111.1(2)	C5-C4-C9-C8	-0.9(5)
	C3-C4	1.525(4)	C3-C10-I1	112.1(2)	C4-C5-C6-C7	-0.2(5)

Таблица 4.1.1. Основные геометрические характеристики молекул 26 и 27

Амиды 26 и 27 кристаллизуются в триклинной пространственной группе, в независимой части ячеек содержится по одной молекуле. Наиболее близким структурным аналогом соединения 26 является N-(1-циклогексил-3-гидроксибутил)трифторацетамид (схема 4.1.2) [446], хотя циклогексилтрифторацетамидный фрагмент является частью других более сложных молекул [447, 448]. Межатомные расстояния в иодированных производных 26 и 27 немного отличаются от таковых в N-(1-циклогексил-3-гидроксибутил)трифторацетамиде [446], содержащем α-гидроксиэтильную группу вместо атома иода. Таким образом, амидная N–C связь в амидах 26 и 27 примерно на 0.02 Å длиннее, чем в [446], тогда как связь C(3)–C(4), наоборот, на 0.01–0.013 Å короче, повидимому, из-за индуктивного действия атома иода в 26 и 27, влияющего на распределение электронной плотности вдоль углеродной цепи и, как следствие, на длины связей.



В кристалле молекулы амидов 26 и 27 связаны в бесконечные ленты водородными связями NH····O=C длиной 1.978 и 2.141 Å соответственно (рис. 4.1.2), мотив ВС цепочечный *С*. Геометрические характеристики водородных связей приведены в таблице 4.1.2.



Рис. 4.1.2. Межмолекулярные Н-связи в амидах 26 (вверху) и 27 (внизу).

Кроме того, в кристалле амидов 26 и 27 наблюдаются короткие контакты F…F и I…F (рис.4.1.3).



Рис.4.1.3. Галогенные связи между молекулами амидов 26 (а) и 27 (б)
Амид	Н-связь	Донор-Н	Акцептор-Н	Донор-Акцептор	Угол
26	N1-H…O1	0.88	1.98	2.799(1)	154.8
27	N1-H…O1	0.88	2.14	2.970(4)	157.0

Таблица 4.1.2. Геометрические характеристики Н-связей амидов 26 и 27

В ИК-спектрах амидов 26-28 в КВг полосы валентных колебаний групп NH проявляются при 3282-3324 см⁻¹. В разбавленных растворах в инертной среде (CCl₄) соединения существуют в виде мономеров, характеризующихся двумя высокочастотными полосами $v_{\rm NH}$ при 3410-3439 см⁻¹, но с увеличением концентрации они образуют самоассоциаты, что подтверждается появлением новых полос при более низких частотах ($v_{NH} = 3298-3355$ см⁻¹) (табл. 4.1.3). Повидимому, возникновение двух мономерных полос поглощения v_{NH} связано с конформационной изомерией соединений 26–28 за счет вращения вокруг связи С-СН₂I. Разница между частотами колебаний свободной и ассоциированной групп NH составляет около 80–120 см⁻¹, что свидетельствует об образовании достаточно водородных связей. Образование сильных цепочечных самоассоциатов амидов 26-28 обусловлено *транс*-конформацией связей N-H и С=О в амидном фрагменте.

Амид	KBr		CCl ₄	
	vNH _{ass}	vNH _{free}	vNH _{ass}	ΔνΝΗ
26	3282	3422, 3439	3355	67 - 84
27	3324	3410, 3432	3326	84 - 106
28	3296	3409, 3430	3298	118-120

Таблица 4.1.3. Частоты валентных колебаний свободных и связанных NH групп амидов **26-28** и их разность (ΔvNH_, см⁻¹).



Рис. 4.1.4. ИК спектры амида **26**, *d* 0.507 mm: a) CCl₄, *c* 1.7 ммоль/л, *T* 293 K; b) CCl₄, *c* 1.7 ммоль/л, *T* 203 K; c) гептан, *c* 3.4 ммоль/л; *T* 293 K; d) гептан, *c* 3.4 ммоль/л, *T* 203 K.

Соединения 26-28 структурно очень близки, и их спектроскопическое поведение в твердом состоянии и в растворе также сходно. Так, в ИК спектрах разбавленных растворов этих амидов в CCl₄ и гептане наблюдаются две высокочастотные полосы поглощения. Интенсивности полос поглощения свободных групп NH амидов 26-28 уменьшаются с увеличением концентрации в CCl₄ и понижением температуры в растворах гептана. При охлаждении низкочастотная полоса поглощения появляется для 26 при 3355 (в CCl₄) или 3323 см^{-1} (в гептане) и растет с понижением температуры до 203 К (рис. 4.1.4). Аналогичные спектральные изменения наблюдаются для соединений 27 и 28. двойная Таким образом, высокочастотная полоса поглощения имеет конформационную природу, тогда как низкочастотная полоса может быть отнесена к ассоциатам этих конформеров в растворе.

Согласно данным квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP), на поверхности потенциальной энергии соединений **26-28** присутствуют три минимума (рис. 4.1.5), соответствующие конформациям с торсионным углом

146

N–C–C–I, равным 60° (а), 180° (б) и –60° (с) соответственно (схема 4.1.3). Для сравнения этих данных с данными ИК спектроскопии нами были проведены колебательные расчеты конформеров a-c для амидов 26-28, данные представлены в таблице 4.1.4. Как следует из данных таблицы 4.1.4 и рисунка 4.1.4, рентгеновская структура для амидов 26 и 27 имеет самую низкую (для 26) или близкую к самой низкой (для 27) энергию. Конформеры с для всех соединений, как ожидается, являются наименее стабильными, поскольку они имеют три наиболее объемные группы (CF₃CONH, R и I) в непосредственной близости (схема 4.1.3).



Разница расчетных частот $\Delta v NH = |vNH(a) - vNH(b)|$ для конформеров **a** и **6**, равная 14 см⁻¹ (для **26**), 29 см⁻¹ (для **27**) и 8 см⁻¹ (для **28**) удовлетворительно воспроизводит экспериментальные значения в CCl₄, составляющие 17 см⁻¹ (для **26**), 22 см⁻¹ (для **27**) и 21 см⁻¹ (для **28**) (таблица 4.1.4). По-видимому, в экспериментальных ИК спектры присутствуют полосы двух конформеров **a** и **6**, а отсутствие конформера **в** согласуется с его более низкой стабильностью. Тем не менее, его присутствие не может быть полностью исключено, по крайней мере, для соединения **26**, поскольку рассчитанные частоты vNH для **26a** и **26в** совпадают (таблица 4.1.4).



Рис. 4.1.5. Расчетная зависимость энергии конформеров амидов 26 (красный), 27 (синий) и 28 (зеленый) от торсионного угла N–C–C–I.

Таблица 4.1.4. Расчетные (без шкалирования) значения колебательных часто	Т
NH-групп (vNH), дипольных моментов (µ), относительных энергий (<i>E</i>) и	
торсионных углов конформеров амидов 26-28.	

Конформер	vNH, см ⁻¹	μ, Д	Е, ккал/моль	Угол N–С–С–І
26a	3607	5.37	0	68.6
265	3593	3.86	1.18	171.4
26в	3607	5.06	1.87	-66.4
27a	3579	3.70	0.16	63.1
276	3608	4.52	0	173.1
27в	3610	4.72	0.91	-56.9
28a	3603	3.71	0.02	60.8
286	3611	2.94	0	171.4
28в	3577	3.25	1.32	-59.8

Таким образом, амиды **26-28** с линейным фрагментом NHCHR–CH₂I существуют в растворе CCl₄ в виде двух конформеров, различающихся углом поворота вокруг связи C–C. В концентрированных растворах, а также в кристаллах амиды **26-28** образуют линейные самоассоциаты. По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP) энергия образования димеров этих соединений составляет ~ 6 ккал/моль (с учётом коррекции BSSE) (табл. 4.1.5).

Молекулярная	-Е, ат.ед.	$-\Delta E$,	$E_{\text{BSSE}},$	$-\Delta E_{\text{корр}},$	<i>l</i> мвс, Å
форма		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	
26	7739.6209050				
Димер 26	15479.2535913	7.39	1.39	6.00	2.065
27	7735.9891085				
Димер 27	15471.9896512	7.17	1.24	5.93	2.111
28	8195.5514314				
Димер 28	16391.1146277	7.38	1.27	6.11	2.086

Таблица 4.1.5. Расчетные характеристики мономерных молекул амидов **26-28** и их димеров.

4.2. N-(5-Иодциклопент-2-ен-1-ил)трифторацетамид, N-(6-иодциклогекс-2ен-1-ил)-трифторацетамид, N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3ил)трифторацетамид

N-(5-Иодциклопент-2-ен-1-ил)трифторацетамид 29 и N-(6-иодциклогекс-2-ен-1-ил)-трифторацетамид 30 были получены по реакции трифторацетамида с циклопентадиеном и циклогекса-1,3-диеном (схема 4.2.1) [357]. N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамид 31 получен по реакции окислительного иодоамидирования в системе (t-BuOCl + NaI) трифторацетамида с 2,5-диметилгекса-2,4-диеном (схема 4.2.2) [357]. На 29-31. рисунке 4.2.1 приведены молекулярные структуры амидов Геометрические характеристики молекул 29-31 приведены в таблице 4.2.1.

Схема 4.2.1



Молекулы амида **29** кристаллизуются в триклинной пространственной группе, амидов **30** и **31** – в моноклинной. В независимой части ячеек этих соединений содержится по одной молекуле. Ближайшим структурным аналогом соединения **29** является N-{(*5E*)-5-[(диметиламино)метилен]-6-оксо-5,6дигидро-4*H*-циклопента[*b*]тиен-4-ил}трифторацетамид (схема 4.2.3) [449], используемый при получении препаратов для терапии болезни Альцгеймера.



Рис. 4.2.1. Молекулярные структуры амидов 29-31.





Таблица 4.2.1. Основные геометрические характеристики молекул 29-31.

Амид	Связь	l, Å	Вал. угол	φ, °	Торс. угол	θ, °
29	I1-C4	2.151(2)	C2-N1-C3	122.1(1)	C3-N1-C2-O1	2.1(3)
	F2-C1	1.341(2)	F1-C1-F3	107.9(1)	F1-C1-C2-O1	-54.5(2)
	O1-C2	1.219(2)	O1-C2-C1	117.4(1)	F3-C1-C2-O1	64.4(2)
	N1-C3	1.458(2)	N1-C3-C7	113.6(1)	C3-N1-C2-C1	-178.7(1)
	C1-C2	1.542(2)	F3-C1-F2	107.4(1)	N1-C3-C4-I1	81.5(1)
	C3-C4	1.536(2)	C3-C4-I1	113.9(1)	C7-C3-C4-I1	-157.0(1)
	N1-C2	1.328(2)	C5-C4-I1	114.2(1)	I1-C4-C5-C6	156.1 (1)
	F1-C1	1.332(2)	N1-C3-C4	112.9(1)	C3-C4-C5-C6	30.5(2)
30	I1-C3	2.174(2)	N1-C4-C8	110.1(2)	C7-C1-C2-C3	-45.4(3)
	F2-C6	1.314(3)	C8-C4-C3	109.8(2)	C1-C2-C3-C4	64.8(2)
	01-C5	1.228(3)	C5-N1-C4	121.9(2)	C1-C2-C3-I1	-173.1(2)
	N1-C4	1.464(3)	O1-C5-N1	126.4(2)	C5-N1-C4-C8	103.8(2)
	C1-C7	1.500(4)	N1-C5-C6	113.8(2)	C5-N1-C4-C3	-134.7(2)
	C2-C3	1.518(3)	F1-C6-F3	107.6(2)	C2-C3-C4-N1	-170.6(2)
	C7-C8	1.330(3)	F1-C6-C5	110.8(2)	I1-C3-C4-N1	66.4(2)
	N1-C5	1.327(3)	F3-C6-C5	111.2(2)	C4-N1-C5-O1	-0.8(3)
31	I1-C4	2.143(2)	C7-O2-C5	112.7(2)	C3-N1-C2-O1	-1.0(4)
	F2-C1	1.339(4)	C2-N1-H2	119.7(2)	C3-N1-C2-C1	-178.6(2)
	O1-C2	1.220(3)	F3-C1-F1	109.6(3)	C2-N1-C3-C4	-132.6(2)
	O2-C5	1.460(3)	F1-C1-F2	105.6(3)	I1-C4-C5-O2	159.5(1)
	N1-C3	1.452(3)	F1-C1-C2	114.0(2)	I1-C4-C5-C6	-85.6(2)
	C1-C2	1.542(3)	01-C2-N1	127.1(2)	N1-C3-C4-I1	67.9(2)
	C3-C7	1.548(3)	N1-C2-C1	115.1(2)	C3-C4-C5-C6	150.7(2)
	C4-C5	1.539(3)	N1-C3-C7	114.6(2)	N1-C3-C7-O2	156.3(2)

Основным структурным отличием этого соединения от амида **29** является меньший двугранный угол N–C–C=C между трифторацетамидным и плоским циклопентеновым фрагментами, равный 116.21°, тогда как в амиде **29** угол N1–

C3–C7=C6 равен 141.61°. По-видимому, такое различие обусловлено наличием более объемных заместителей в молекуле N-{(5E)-5-[(диметиламино)метилен]-6-оксо-5,6-дигидро-4H-циклопента[b]тиен-4-ил}трифторацетамида [449]. В молекуле амида **30** двугранный угол N–C–C=C между фрагментами трифторацетамида и циклогексена близок к углу N-C-C=C в 29 и составляет 139.13°. Нефторированные структурные аналоги амида **31** – N-(4-гидрокси-2,5бис(гидроксиметил)тетрагидрофуран-3-ил)ацетамид [450] И N-(5-(1.2дигидроксиэтил)-4-гидрокси-2-(2-оксопропил)тетрагидрофуран-3-ил)ацетамид [451] имеют близкое расположение амидного фрагмента и фуранового кольца (схема 4.2.3). Так, угол N-C-C в амиде **31** равен 114.08°, в амиде [450] 112.21°, в амиде [451] 111.89°.

В кристалле молекулы амидов **29-31** связаны в бесконечные ленты межмолекулярными H-связями NH····O=C длиной 2.011, 2.000 и 2.119 Å соответственно (рис. 4.2.2), мотив BC цепочечный *C*. Геометрические характеристики водородных связей приведены в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2. Геометрические характеристики Н-связей амидов 29-31

Амид	Н-связь	Донор-Н	Акцептор-Н	Донор-Акцептор	Угол
29	N1-H…O1	0.88	2.011	2.803(1)	149.1
30	N1-H…O1	0.88	2.000	2.821(2)	159.2
31	N1-H…O1	0.88	2.119	2.907(3)	151.9





Рис. 4.2.2. Межмолекулярные H-связи в амидах **29** (а), **30** (б) и **31** (в).



a



Рис. 4.2.3. Межмолекулярные галогенные связи в амидах **29** (а), **30** (б) и **31** (в).

Кроме того, следует отметить наличие межмолекуляреых коротких контактов F[…]F и I[…]I в кристаллах амидов **29-31** (рис.4.2.3).

В ИК-спектрах амидов 29-31 в КВr полосы валентных колебаний групп NH проявляются при 3242-3307 см⁻¹ (табл. 4.2.3). В разбавленных растворах в (CCl_4) соединения существуют инертной среде В виде мономеров, характеризующихся высокочастотными полосами v_{NH} при 3432-3435 см⁻¹, но с увеличением концентрации они образуют самоассоциаты, что подтверждается появлением новых полос при более низких частотах ($v_{NH} = 3283-3284$ см⁻¹). Спектральный сдвиг между частотами свободных и связанных групп NH амидов 29-31 близок и составляет 130-150 см⁻¹, что гораздо выше, чем в рассмотренных ранее амидах 26-28, и указывает на образование более прочных Н-связей в структурах 29-31.

Амид	KBr		CCl_4	
	vNHсвяз	vNHсвоб	vNHсвяз	$\Delta v NH$, cm^{-1}
29	3272	3433	3284	149
30	3242	3435	3283	152
31	3307	3432	3301	131

Таблица 4.2.3. Частоты валентных колебаний свободных и связанных NH групп амидов **29-31** и их разность (Δv NH см⁻¹).

Однако по данным квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP) энергия образования H-связей, оценённая по формуле $\Delta E = E_{\text{димер}} - 2E_{\text{мономер}}$, в цепочечных димерах амидов **29** и **30** составляет 6.7 и 5.0 ккал/моль (табл. 4.2.4), что на 0.5-2 ккал/моль ниже, чем а амидах **26-28**.

Молекулы амида **31** могут образовывать два типа ассоциатов – с участием атома кислорода С=О группы (**31a**) или атома кислорода фуранового цикла (**316**) (схема 4.2.4). По данным расчетов, длина ВС в димере **31a** составляет 2.101 Å, и близка к таковой в кристалле (2.119 Å). Теоретически оцененная энергия образования димера **31a** составляет 6.27 ккал/моль, что близко к энергии образования цепочечного димера N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламида (5.90 ккал/моль) [180], димеров трифламида [188] и других производных трифламида и трифторацетамида [178-182].

Молекулярная форма	-Е, ат.ед.	$-\Delta E$,	BSSE,	$-\Delta E_{BSSE}$,	<i>l</i> мвс, Å
		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	
29	7620.4340020				
Димер 29 (NH···O=C)	15240.8787025	6.71	1.12	5.59	2.065
30	7659.7583865				
Димер 30 (NH…O=C)	15319.5248176	5.04	1.06	3.98	2.111
31	7814.8505184				
Димер 31а	15629.7110259	6.27	1.25	6.02	2.101
(NH···O=C)					
Димер 316 (NH····O)	15629.7041114	1.93	0.33	1.60	2.671

Таблица 4.2.4. Расчетные характеристики мономеров и димеров амидов 29-31





Энергия образования димера **316** на 4.34 ккал/моль меньше чем **31a**, за счет слабой H-связи N–H···O, образуемой с эфирным атомом кислорода фурильного кольца (2.671 Å), очевидно, за счет гораздо меньшей основности фурильного атома кислорода по сравнению с ацетильным, а также за счет стерического отталкивания между четырьмя метильными группами в молекуле-акцепторе H-связи и атомом иода и группой CF₃ в молекуле-доноре H-связи в димере **316** (рис. 4.2.3). С большой разностью энергий образования димеров **31a** и **316** согласуются и данные ИК спектроскопии, свидетельствующие об образовании амидом **31** в растворе CCl₄ только одного вида самоассоциатов. Очевидно, этим самоассоциатом является более стабильный димер **31a**.

АІМ анализ структур амидов **29-31** (таблица 4.2.5), реализуемых в кристалле по данным РСА, показал, что значения электронной плотности в КТ ВС NH···O=C равно 0.0152-0.0216 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле

[1.1.5], составляет 3.82-5.78 ккал/моль. Эти значения коррелируют с экспериментальными длинами ВС и хорошо согласуются с экспериментальными спектральными сдвигами (таблица 4.2.3). Природа ВС по данным AIM анализа носит характер электростатического взаимодействия.

Таблица 4.2.5. Топологический анализ электронной плотности в критических точках $\rho(\mathbf{r}_c)$, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$, $H(\mathbf{r}_c)$, длина межмолекулярной Н-связи (*l*,) и ее энергия (*E*, ккал/моль).

Молекулярная форма	Н-связь	l, Å	$ ho(\mathbf{r}_{c}),$ ат.ед.	-V(rc), ат.ед.	G(rc), ат.ед.	<i>Е,</i> ккал/моль
Димер 29	NH…O=C	2.011	0.0196	0.016925	0.021110	5.31
Димер 30	NH…O=C	2.000	0.0216	0.018418	0.022294	5.78
Димер 31а	NH…O=C	2.119	0.0152	0.012176	0.015775	3.82

Таким образом, при сопоставлении данных ИК спектроскопии и данных квантовой химии, можно сделать следующее заключение: N-(4-иод-2,2,5,5тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамид **31** в растворе CCl₄ образует цепочечные самоассоциаты за счет образования водородной связи NH····O=C, расчетная длина которой близка к экспериментально найденной в кристалле. Ассоциаты за счет образования водородной связи N–H···O с эфирным атомом кислорода фурильного кольца имеют гораздо меньшую энергию образования и, по данным ИК спектроскопии, в растворе отсутствуют. Расчетная энергия Hсвязей NH···O=C в линейных димерах амидов **29-31** с учетом коррекции BSSE составляет порядка 4-6 ккал/моль. Близкие значения энергий BC получениы по данным AIM анализа.

4.3. N-(2-Гидрокси-3,8-дииодциклооктил)трифторацетамид

N-(2-Гидрокси-3,8-дииодциклооктил)трифторацетамид **32** недавно синтезирован по реакции трифторацетамида с циклооктадиеном-1,3 в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI) (схема 4.3.1) [357]. За счет наличия в

молекулах соединения **32** не только NH, но и OH групп, он способен образовывать водородосвязанные ассоциаты посредством обеих этих групп.

Схема 4.3.1



По данным ИК спектроскопии, в разбавленном растворе соединение 32 существует в виде мономерных молекул – в области валентных колебаний ОН и NH групп наблюдаются две полосы поглощения при 3545 и 3435 см⁻¹. Полоса поглощения, отвечающая колебаниям ОН группы (3545 см⁻¹), не меняет своего положения и интенсивности при смене среды (KBr, CCl₄) и варьировании концентрации раствора (табл. 4.3.1), что свидетельствует об участии ОН группы в образовании внутримолекулярной водородной связи OH···O=C (рис. 4.3.1). Интенсивность полосы поглощения, принадлежащей NH группе (3435 см⁻¹), при увеличении концентрации раствора уменьшается, при этом в области 3309 см⁻¹ появляется широкая полоса ассоциатов. Это говорит об участии NH межмолекулярном водородном связывании, которое группы в может осуществляться за счет взаимодействия атома водорода NH группы одной молекулы соединения 32 с атомом кислорода С=О группы другой молекулы. По данным расчетов длина BBC OH····O=C составляет 2.020 Å (рис. 4.3.1) [216].

Таблица 4.3.1. Частоты валентных колебаний (см⁻¹) ОН и NH групп в ИК спектрах амида **32** и разность частот ΔνNH (см⁻¹)

Среда	Полоса	Концентрация,	Отнесение	$\Delta v NH$, cm ⁻¹
	поглощения	моль/л		
KBr	3544, 3308		vOH, vNHсвяз	
CCl ₄	3545, 3435	~ 0.01	vOH, vNHсвоб	126
	3545, 3309	~ 0.1	vOH, vNHсвяз	



Рис. 4.3.1. Внутримолекулярная водородная связь ОН…О=С в соединении 32.

На рис. 4.3.2 приведены структуры димеров, образуемых молекулами амида **32**: димер **32a** с межмолекулярной H-связью NH····O=C и димер **326** с межмолекулярной H-связью OH····O=C. Данные расчета мономерных молекул амида **32** и его димеров (**32a** и **326**) методом DFT в базисе B3LYP/DGDZVP приведены в табл. 4.3.2. Энергия образования димеров оценена по формуле ΔE = $E_{\text{димер}} - 2E_{\text{мономер}}$. Длины внутри- и межмолекулярных водородных связей обозначены *l*ввс *u l*мвс соответственно.

При образовании димера **32а** формируется трехцентровая водородная связь с бифуркацией на карбонильном атоме кислорода (рис. 4.3.2). При этом внутримолекулярная связь ОН····O=C, участвующая в межмолекулярном взаимодействии, немного удлиняется (2.106 Å) по сравнению с мономерной молекулой (2.020 Å), т.е. упрочнение одной из компонент бифуркационной H-связи приводит к ослаблению другой. Внутримолекулярная водородная связь ОН····O=C второй молекулы, не участвующая в межмолекулярном взаимодействии, напротив, укорачивается (1.985 Å, рис. 4.3.2).



Рис. 4.3.2. Димеры амида **32**.

Формирование димера **326**, происходящее за счет образования межмолекулярной водородной связи ОН····O=C, в отличие от образования NH····O=C в димере **32a**, приводит к разрыву одной внутримолекулярной водородной связи ОН····O=C и удлинению другой (2.233 Å), т.е. энергии компонентов бифуркационной водородной связи также изменяются антибатно. Межмолекулярная H-связь в самоассоциате **326** самая короткая (1.948 Å) и, следовательно, наиболее прочная, однако в целом димер **326** на 3.2 ккал/моль энергетически менее стабилен по сравнению с димером **32a** (табл. 4.3.2). Очевидно, это связано с наличием трех H-связей в димере **32a** и лишь двух H-связей в димере **326**.

Молекула	-Е, ат.ед.	$-\Delta E$,	$-\Delta E$ кор,	<i>l</i> ввс, Å	<i>l</i> мвс, Å
		ккал/моль	ккал/моль		
32	14734.0791267			2.020	
Димер 32а	29468.1675556	5.84	4.93	2.106	2.116
(NH···O=C)					
Димер 32б	29468.1624616	2.64	2.16	2.233	1.948
(OH····O=C)					

Таблица 4.3.2. Расчетные характеристики мономера и димеров амида 32.

Таким образом, в молекуле *N*-(2-гидрокси-3,8-дииодциклооктил)трифторацетамида **32** образуется BBC OH····O=C, а его самоассоциаты в растворе формируются за счет образования MBC между NH и O=C-группами соседних молекул.

4.4. N-(2,3-Дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамид

N-(2,3-Дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамид **33** был получен как побочный продукт в реакции 2,3-диметилбута-1,3-диена с трифторацетамидом (схема 4.4.1) [358].

Схема 4.4.1



В молекуле амида **33** (рис. 4.4.1) присутствует несколько протонодонорных и -акцепторных центров – группы NH, C=O, и две группы OH, что может приводить к образованию различных H-связанных структур как в изолированной молекуле амида **33**, так и в его самоассоциатах в кристалле и в растворах.



Рис. 4.4.1. Молекулярная структура амида 33.

Таблица 4.4.1. Экспериментальные и вы	численные д	(лины	связей,	валентные	И
торсионные углы і	в соединении	4 33			

Связь	l, Å	1	Угол	φ, °		ф, °Угол		,
	Эксп.	Teop.		Эксп.	Teop.		Эксп.	Teop.
I1-C7	2.152(5)	2.201	O1-C2-C1	107.2(3)	106.3	01-C2-C3-O2	-45.8(4)	-50.0
O1-C2	1.432(5)	1.422	C1-C2-C7	112.2(4)	111.4	C7-C2-C3-O2	71.6(4)	69.7
N1-C5	1.332(6)	1.349	C1-C2-C3	112.9(4)	112.8	C1-C2-C3-C8	74.4(5)	71.1
C1-C2	1.525(6)	1.529	O2-C3-C8	111.4(3)	104.5	O1-C2-C3-C4	67.3(4)	62.5
C2-C7	1.534(6)	1.540	C8-C3-C4	111.2(4)	110.9	C7-C2-C3-C4	-175.3(4)	-177.7
C3-C8	1.521(6)	1.529	C8-C3-C2	113.3(4)	109.5	O2-C3-C4-N1	-56.8(4)	-51.9
O2-C3	1.428(5)	1.451	N1-C4-C3	110.9(4)	111.6	C2-C3-C4-N1	-169.9(3)	-165.8
O3-C5	1.216(6)	1.213	O1-C2-C7	109.1(4)	111.0	C4-N1-C5-C6	-177.8(4)	180.0
N1-C4	1.455(6)	1.455	01-C2-C3	107.0(3)	107.4	C1-C2-C7-I1	63.9(5)	66.2
C2-C3	1.566(6)	1.587	C7-C2-C3	108.3(3)	108.0	C1-C2-C3-O2	-163.5(3)	-166.7
C3-C4	1.544(6)	1.546	O2-C3-C4	105.6(3)	104.5	01-C2-C3-C8	-168.0(4)	-172.2
C5-C6	1.529(7)	1.555	O2-C3-C2	105.5(3)	106.6	C7-C2-C3-C8	-50.5(5)	-52.4

Структурные аналоги соединения **33** в литературе отсутствуют. Длины связей и углы амидного фрагмента молекулы **33** близки к таковым в трифторацетамиде [452]. Гидроксильные группы амида **33** участвуют в образовании внутримолекулярной водородной связи H–O…H–O (BBC), длина которой составляет 2.104 Å (рис. 4.4.2), мотив BBC – *S*(5). Сопоставление экспериментальных геометрических характеристик и вычисленных для конформера, существующего в кристалле, представлено в табл. 4.4.1.

В кристалле молекулы связаны между собой межмолекулярными водородными связями (MBC) NH···O=C и OH···OH длиной 2.065 и 2.153 Å, соответственно (рис.4.4.3), мотивы MBC – цепочечные *C*.



Рис. 4.4.2. Внутримолекулярная водородная связь в молекуле амида 33.



Рис. 4.4.3. Межмолекулярные водородные связи в кристалле амида 33.

По данным ИК спектроскопии в твердой фазе (КВг) молекулы амида **33** полностью ассоциированы. В области ОН и NH колебаний ($3200-3600 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются три полосы поглощения при 3485, 3377 и 3282 см⁻¹, относящиеся к колебаниям гидроксильных и амидной групп соединения **33**, а в области валентных колебаний С=О – две полосы поглощения при 1730 и 1703 см⁻¹ (рис.4.4.4, табл. 4.4.2). В растворе в CCl₄ появляются дополнительно две полосы поглощения при 3540 и 3436 см⁻¹, интенсивность которых увеличивается при понижении концентрации раствора. Очевидно, эти полосы поглощения относятся к колебаниям ОН и NH групп свободных мономерных молекул, не участвующих в водородном связывании. Положение и интенсивность полосы

при 3485 см⁻¹ не меняются при изменении концентрации раствора соединения **33** в CCl₄, что указывает на ее принадлежность внутримолекулярной водородной связи НО^{···}H–O (vOH_{ввс}) в молекуле амида **33**, и согласуется с данными PCA (рис. 4.4.2).



Рис. 4.4.4. ИК спектр амида **33** в КВг и CCl₄ (*C* = 9 ммоль/л).

Таблица 4.4.2. Частоты валентных колебаний свободных и связанных групп ОН, NH и C=O амида 33

Среда	Частота, см ⁻¹	Среда	Частота, cm^{-1}	Отнесение
KBr		CCl_4	3540	vOH _{своб}
	3485		3483	vOH _{ввс}
			3436	νNH _{cbod}
	3377		3379	vOH _{связ}
	3282		3281	vNH _{связ}
	1730		1732	vC=О _{своб}
	1703		1697	vC=О _{связ}

Спектральный сдвиг между полосами поглощения свободных и связанных ОН групп составляет $vOH_{cbo\delta} - vOH_{cbg3} = 3540 - 3379 = 161 \text{ cm}^{-1}$, в то время как для NH группы эта величина равна $vNH_{cbo\delta} - vNH_{cbg3} = 3436 - 3281 = 155 \text{ cm}^{-1}$. В растворе CCl₄ увеличивается интенсивность полосы поглощения свободных С=О групп при 1732 см⁻¹ по сравнению с частотой связанных в ассоциаты С=О групп (1697 см⁻¹), хотя в кристалле (KBr) эти полосы поглощения близки по интенсивности (рис.4.4.4).

В связи с наличием в молекуле амида 33 атома иода, квантовохимические расчеты выполнены на уровне DFT методом B3LYP с использованием базисного набора 6-311G++G(d,p) для атомов С, Н, N, O, и базисного набора SDD для атома иода. Расчет с использованием геометрии, взятой из PCA, как стартовой при оптимизации, дает структуру 33', близкую к экспериментальной с BBC H-O···H-O немного длиннее (2.192 Å), чем экспериментально измеренная в кристалле (2.104 Å) (рис. 4.4.5а). Расчет отлично воспроизводит конформацию молекулы, определяемую торсионными углами (табл. 4.4.1). Среднее отклонение расчетных валентных углов от экспериментальных равно 0.7°, кроме углов О2–С3–С8 и С8–С3–С2, прилежащих к пятичленному циклу, замкнутому водородной связью Н–О…Н–О. Отклонение большинства вычисленных значений длин связей от экспериментальных не превышает 0.01 Å; большие величины наблюдаются для связей С-гетероатом (O, N, I). Наибольшие отклонения ожидаемо наблюдаются для водородосвязанного пятичленного цикла, так как расчет выполнен для изолированной молекулы, а на геометрию в кристалле сильно влияют МВС с участием ОН групп. Тем не менее, в обоих случаях Н-цикл имеет конформацию конверта с плоским (расчет) или близким к плоскому (РСА) фрагментом О-Н…О-С и выходящим из этой плоскости четвертичным атомом углерода C(Me)CH₂I.

В связи с наличием в молекуле амида **33** карбонильной группы, превосходящей по основности гидроксильную, в растворе или в газовой фазе возможно образование структуры **33**" с двумя BBC C=O···H–O и H–O···H–O с бифуркацией на атоме кислорода (рис. 4.4.5). Действительно, расчет структуры **33**" показал наличие в ней весьма прочной (1.869 Å) BBC C=O···H–O и гораздо более слабой связи H–O···H–O (2.249 Å). Отметим, что образование BBC с карбонильной группой в **33**" ослабляет BBC HO···HO, которая удлиняется на

0.145 Å в сравнении со структурой 33'. Структура 33'' лежит на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) на 0.39 ккал/моль ниже, чем структура 33'. Такая незначительная энергетическая предпочтительность очевидно, не соответствует выигрышу энергии за счет образования прочной ВВС С=О…Н-О возможно, связана с некоторым напряжением, возникающим И. при образовании сочлененных Н-связанных колец и дестабилизирующим структуру 33'. Кроме того, циклическая структура 33'' должна быть менее выгодна энтропийно за счет потери степени свободы при образовании ВВС, и действительно, разность свободных энергий $\Delta G(33') - \Delta G(33'') = -0.76$ ккал/моль, т.е. в пользу открытой структуры. Однако оказалась, что глобальному минимуму на ППЭ неожиданно соответствует структура 33" (рис. 4.4.5) с двумя BBC: CH₂COH···OH (2.065 Å) и OH···ICH₂ (2.760 Å, на 0.59 Å короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов). Структура **33**^{**} лежит ниже структуры 33' на поверхности как потенциальной ($\Delta E = 3.7$ ккал/моль), так и свободной энергии ($\Delta G = 3.1$ ккал/моль). Вычисленные значения частот в конформерах 33', 33" и 33" составляют для колебаний vC=O 1784, 1761 и 1781 см⁻¹, для vNH 3625, 3626 и 3604 см⁻¹, для v(2-OH) 3844, 3631 и 3738 см⁻¹ и для v(3-OH) 3776, 3771 и 3761 см⁻¹. Отметим близкие значения ($\Delta v = 5 \text{ см}^{-1}$) и очень сильную закоррелированность колебаний vNH и v(2-OH) в конформере 33", причем более низкочастотная полоса отвечает симметричным, а высокочастотная – асимметричным колебаниям 2-О-Н и N-Н связей.



Рис. 4.4.5. Конформации амида 33 (см. относительные энергии в тексте).

В кристалле молекулы амида **33** образуют два вида линейных димеров (рис. 4.4.6): с MBC NH····O=C (**33a**) и с бифуркационной связью, образуемой группой 2-OH, вовлеченной в BBC с группой 3-OH, и группой 2-OH соседней

молекулы, также участвующей в формирование BBC (**336**). При образовании MBC HO[…]H–O длина BBC в обеих молекулах уменьшается. Вычисленная энергия образования димера **33a** на 0.9 ккал/моль больше, чем димера **336**. Вероятно, это связано с ослаблением H-связи в **336** за счет бифуркации.





33в

Рис. 4.4.6. Димеры амида **33** на основе конформера, существующего в кристалле (**33**'), и наиболее выгодного конформера изолированной молекулы (**33**''').

Кроме того, был рассчитан димер **33в** (рис. 4.4.6), образующийся из наиболее выгодного конформера **33**", также за счет MBC NH···O=C. Отметим, что димеры **33а–33в** построены по типу "голова к голове", что допускает образование, кроме MBC NH···O=C, связывание с участием OH групп двух

молекул. Попытка рассчитать димер типа "голова к хвосту", исключающий такую возможность, привела к разрыву в ходе оптимизации геометрии связи NH···O=C и формированию димера с энергией на 0.6 ккал/моль ниже, чем у **336**, и с MBC 2-OH···O=C длиной 1.896 Å. В связи с тем, что данная структура не образуется кристалле и не является глобальным минимумом для изолированных димеров в газовой фазе, она не рассматривалась. Полные и относительные энергии димеров и образующих их мономеров, а также некоторые характеристики рассчитанных димеров приведены в табл. 4.4.3.

Вычисленный спектральный сдвиг Δv NH при переходе от мономера к димеру меньше, чем Δv OH, что качественно согласуется с экспериментальными данными, хотя различия между расчетными значениями сдвигов гораздо больше, чем экспериментальные (табл. 4.4.3). Возможно, это связано с наложением колебаний vOH различного типа двух различных гидроксильных групп в амиде **33** и формированием широких полос поглощения в результате образования самоассоциатов различного типа. Вычисленный спектральный сдвиг Δv C=O близок к экспериментальному (27 см⁻¹).

Таблица 4.4.3. Энергии образования (ΔE , ккал/моль, ΔE кор – с BSSE коррекцией), энергии дипольные моменты (μ , Д), спектральные сдвиги $\Delta v_{\rm NH}$ и $\Delta v_{\rm OH}$ (см⁻¹), длины H-связей (l, Å) амида **33**, его конформеров и димеров

Структура	-Е, ат.ед.	$\Delta E / \Delta E$ кор	μ	Δv_{NH}	Δv_{OH}	$\Delta v_{C=O}$	l
33'	904.337978	3.68	3.31				2.192
33'''	904.343846	0	4.72				2.192
33a	1808.688312	5.82 / 4.30	4.77	107		23	2.031
336	1808.686896	6.71 / 5.47	7.44		200		1.889
33в	1808.697594	6.21 / 5.23	4.86	99		23	1.995

АІМ анализ рентгеновской структуры амида **33** показал, что значения электронной плотности в КТ ВС NH···O=C равно 0.0176 ат.ед., в КТ ВС OH···O – 0.0152 ат.ед., а энергии, оцененные по формуле [1.1.5], составляют 4.48 и 4.19 ккал/моль, соответственно.

Таким образом, согласно данным РСА, ИК спектроскопии и квантовохимических расчетов, в кристалле N-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3диметилбутил)трифторацетамид **33** существует в виде структуры с BBC 3-ОН…ОН. В газовой фазе глобальному минимуму на поверхности как потенциальной, так и свободной энергии отвечает структура с BBC 2-OH…OH и 3-OH…I. Димеры амида **33** как в кристалле (PCA), так и в растворе (ИК спектроскопия) и в газовой фазе (DFT расчеты) образуются за счет межмолекулярных водородных связей NH…O=C при сохранении BBC OH…OH. Расчетные энергии MBC (с учетом BSSE коррекции) состаляют 4-5.5 ккал/моль.

4.5. N,N'-[(2E)-2,3- Диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис-(трифторацетамид) и N,N'-(фенилметандиил)бис-(трифторацетамид)

Симметричные N,N'-[(2*E*)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис-(трифторацетамид) **34** и N,N'-(фенилметандиил)бис(трифторацетамид) **35** были получены по реакции трифторацетамида с 2,3-диметилбута-1,3-диеном [358] (схема 4.5.1) и с 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 [359] ссответственно (схема 4.5.2) в той же окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI). На рисунке 4.5.1 приведены молекулярные структуры амидов **34** и **35**. Геометрические характеристики молекул **34** и **35** приведены в таблице 4.5.1.



35



Рис. 4.5.1. Молекулярные структуры амидов **34** (а) и **35** (б)

Наличие двух амидных фрагментов делает эти соединения интересными для дальнейшего исследования стереоэлектронного строения и кислотноосновных свойств, изучения процессов самоассоциации в растворе. По данным РСА в независимой части ячейки амида **34** находится половина молекулы, так же как и в случае амида **35**. Диеновый фрагмент в амиде **34** плоский, геометрии трифторацетамидных фрагментов в молекулах **34** и **35** близки к геометрии молекулы трифторацетамида [452].

В кристалле молекулы амида **34** образуют водородосвязанные цепочки (рис. 4.5.2), элементарным звеном которых является симметричный циклический димер, длины H-связей NH····O=C в котором равны 2.068 Å, мотив BC – кольцевой $R^2_2(18)$. Длина межмолекулярных H-связей NH····O=C в кристалле амида **35** составляет 1.985 Å (рис.4.5.3), мотив BC в кристалле, также как и у амида **34**, кольцевой $R^2_2(12)$. Аналогичное соединение, полученное по реакции трифламида с бензальдегидом [453], имеет на 0.009-0.024 Å более короткие длины связей в трифторметилацетамидном фрагменте по сравнению с

молекулой соединения **35**. Однако параметры *a*, *b*, *c* и объем элементарной ячейки у [453] больше, что вероятно связано с разными условиями проведения эксперимента (температура) и разупорядочением CF_3 -группы. Длины межмолекулярных водородных связей $NH \cdots O=C$ в амиде [453] составляют 2.020 Å, что на 0.035 Å больше, чем у соединения **35**.

Амид	Связь	l, Å	Вал. угол	φ, °	Торс. угол	θ, °
34	O1-C2	1.227(1)	C2-N1-C3	121.5 (1)	C3-N1-C2-O1	4.5(2)
	N1-C2	1.324(1)	O1-C2-N1	126.6(1)	C3-N1-C2-C1	-172.3(1)
	N1-C3	1.467(1)	O1-C2-C1	118.6(1)	C2-N1-C3C4	80.3(1)
	C1-C2	1.538(2)	N1-C2-C1	114.7(1)	N1-C3-C4-C4	-132.3(1)
	C3-C4	1.516(1)	N1-C3-C4	112.2(1)	N1-C3-C4-C5	49.5(1)
	C4-C4	1.343(2)	C4-C4-C5	125.0(1)	F1-C1-C2-N1	96.1(1)
	F1-C1	1.336(1)	C5-C4-C3	112.8(1)	F1-C1-C2-O1	-80.9(1)
	F2-C1	1.331(1)	C4-C4-C3	122.2(1)	F2-C1-C2-N1	-22.8(1)
35	C1-C2	1.387(3)	C6-N1-C5	121.5(2)	C2-C1-C2-C3	-0.2(7)
	C2-C3	1.383(4)	C2-C1-C2	119.1(4)	C1-C2-C3-C4	-0.6(5)
	01-C6	1.214(3)	C3-C2-C1	120.4(3)	C6-N1-C5-N1	-99.0(3)
	N1-C5	1.475(3)	C2-C3-C4	120.9(3)	C6-N1-C5-C4	138.5(3)
	N1-C6	1.328(3)	N1-C5-N1	109.5(3)	C3-C4-C5-N1	-151.4(3)
	C3-C4	1.391(3)	N1-C5-C4	110.8(2)	C5-N1-C6-O1	2.9(5)
	C6-C7	1.546(4)	O1-C6-N1	127.1(2)	C5-N1-C6-C7	-178.8(3)
	F1-C7	1.331(4)	O1-C6-C7	117.5(2)	O1-C6-C7-F3	-169.0(3)

Таблица 4.5.1. Основные геометрические характеристики молекул 34 и 35.



Рис. 4.5.2. Межмолекулярные ВС в кристалле амида 34



Рис. 4.5.3. Межмолекулярные ВС в кристалле амида 35

В ИК спектре соединения **34** в КВг в области NH-колебаний наблюдается одна полоса поглощения при 3320 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям связанной NH-группы; в спектре разбавленного раствора в CCl₄ наблюдается слабая полоса поглощения свободных NH-групп при 3443 см⁻¹, при увеличении концентрации вещества в растворе в ИК спектре появляется полоса поглощения ассоциатов при 3330 см⁻¹. Таким образом, спектральный сдвиг $\Delta v_{\rm NH}$ составляет 113 см⁻¹. Полосы поглощения ассоциированных NH- и C=O-групп амида **35** в ИК спектре твердого образца находятся при 3275 и 1729 см⁻¹ соответственно. В растворе в CCl₄ появляется слабая полоса поглощения свободных NH-групп при 3382 см⁻¹ ($\Delta v_{\rm NH} = 107$ см⁻¹).

Молекула	-Е, ат.ед.	$-\Delta E$,	- ΔE кор,	μ, Д	ΔνΝΗ,	<i>l</i> мвс, Å
		ккал/моль	ккал/моль		СМ-1	
34	1247.6959016			0.03		
Димер 34	2495.4075416	9.88 (4.94)	8.06 (4.03)	0.06	76	2.126
35	1283.4077179			5.91		
Димер 35	2566.8300900	9.19 (4.60)	7.03 (3.51)	14.87	82	2.031,
						2.052

Таблица 4.5.2. Расчетные характеристики мономеров и димеров амидов 34 и 35

По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-311++G**, BSSE коррекция) энергетический выигрыш при образовании димера амида **34**

составляет 8.06 ккал/моль и 7.03 ккал/моль для амида **35**, что в пересчете на одну ВС составляет 4.03 и 3.51 ккал/моль соответственно. Значения теоретически определенных длин связей в димерах амидов **34** и **35** коррелируют с экспериментальными.

АІМ анализ структур, реализуемых в кристалле амидами **34** и **35** по данным PCA, показал, что значения электронной плотности в КТ MBC NH…O=C равны 0.0175 и 0.0194 ат.ед. соответственно, а энергии, оцененные по формуле [1.1.5], близки между собой и составляют 4.07 и 4.78 ккал/моль. Плотности потенциальной (V(rc)) и кинетической (G(rc)) энергий в КТ связей NH…O=C составляют -0.012977 ат.ед., 0.016898 ат.ед. для амида **34** и -0.015254 ат.ед. и 0.019859 ат.ед. для амида **35** соответственно. Природа BC электростатическая, взаимодействие NH…O=C относится к типу «закрытых оболочек».

4.6. Заключение

Несмотря на тот факт, что в отличие от изученных раннее производных трифламида, производные трифторацетамида образуют в основном линейные самоассоциаты, для них также является характерным отсутствие определенной взаимосвязи между экспериментальными спектральным сдвигом / длиной связи и теоретической энергией ВС. Так, для амидов **26-28** характерны близкие значения и длины водородной связи, и её энергии, хотя спектральные сдвиги отличаются значительно (табл. 4.6).

Для амидов **29** и **30** прослеживается обратная зависимость между рассчётными длиной связи и энергией, хотя спектральный сдвиг практически совпадает. Так, в амиде **29** Н-связь на 0.05 Å короче и практически на 1.5 ккал/ммоль прочнее по сравнению с амидом **30**. В амидах **32** и **33** образуется ВВС, влияющая на процессы самоассоциации. Самоассоциаты симметричных амидов **34** и **35** являются одноврененно и линейными, и циклическими, что обусловлено наличием двух трифторацетамидных фрагментов в их структурах. Таким образом, энергия ВС в производных трифторацетамида по данным

173

квантовохимичексих расчетов (с учётом BSSE коррекции) составляет примерно 4 - 6 ккал/моль, длины связей равны 1.98-2.11Å как по данным PCA, так и по расчетным данным.

Амид	Самоассоциат	Длина Н-связи	Спектральный	Энергия	Протокол расчёта
		NH⋯O=C, Å	сдвиг (эксп.,	BC (теор.),	
		(эксп. / теор.)	CCl ₄), см ⁻¹	ккал/моль	
26	Линейные	1.98 / 2.065	70	6.00	B3LYP/DGDZVP
27	Линейные	2.14 / 2.111	90	5.93	B3LYP/DGDZVP
28	Линейные	- / 2.086	119	6.11	B3LYP/DGDZVP
29	Линейные	2.011 / 2.065	149	5.59	B3LYP/DGDZVP
30	Линейные	2.000 / 2.111	152	3.98	B3LYP/DGDZVP
31	Линейные	2.119 / 2.101	131	6.02	B3LYP/DGDZVP
32	Линейные	- / 2.116	126	4.93	B3LYP/DGDZVP
33	Линейные	2.065 / 2.031	55	4.30	B3LYP/DGDZVP
34	Линейные	2.068 / 2.126	113	4.03	B3LYP/6-311++G**
35	Линейные	1.985 / 2.040	107	3.51	B3LYP/6-311++G**

Таблица 4.6. Анализ MBC NH····O=С производных трифторацетамида

Как и в случае с производными трифламида, структурное разнообразие изученных производных трифторацетамида, не позволило нам получить зависимость, применимую в дальнейшем для оценки энергии ВС по полученным из эксперимента данным (длине связи из РСА эксперимента и спектральному сдвигу v_{NH} из данных ИК спектроскопии). Для получения такой зависимости необходиммо расширять ряд изучаемых соединений. Тем не менее, примененный комплексный подход помогает понять особенности формирования надмолекулярной структуры изученных амидов и может быть полезен при проведении дальнейших исследований, например, молекулярного докинга.

ГЛАВА 5. СИЛИЛИРОВАННЫЕ СУЛЬФОНАМИДЫ И АЦЕТАМИДЫ – ВЛИЯНИЕ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

5.1 N-Триметилсилилсульфонамиды RSO₂NHSiMe₃ (R = Me, CF₃, Ph)

Мы изучили строение N-триметилсилилтрифламида **36**, Nтриметилсилилметансульфонамида **37** и N-триметилсилилбензолсульфонамида **38**, их кислотно-основные свойства и способность к образованию H-связей [243]. В качестве объектов сравнения были выбраны изоструктурные углеродные аналоги амидов **36-38** N-*трет*-бутилтрифламид **t-Bu-36**, N-*трет*бутил-метансульфонамид **t-Bu-37**, и N-*трет*-бутилбензолсульфонамид **t-Bu-38**. N-Триметилсилилсульфонамиды **36-38** чувствительны к протофильным средам (вода, спирты), поэтому определить их pKa не представляется возможным.

Вторичные сульфонамиды могут существовать в виде амидо-имидатных таутомеров [454, 455] (схема 5.1.1), поэтому для соединений **36-38** были определены наиболее стабильные изомеры. Данные квантовохимических расчетов свидетельствуют о том, что амидные таутомеры соединений **36-38** примерно на 13 ккал/моль более выгодны, чем имидные (таблица 5.1.1). Дальнейшее квантовохимическое исследование кислотно-основных свойств N-триметилсилилсульфонамидов **36-38** (рис.5.1.1) и изоструктурных N-*mpem*-бутилсульфонамидов **t-Bu-36y-t-Bu-38** выполнено только для наиболее стабильных изомеров.

Схема 5.1.1



Полные энергии нейтральных молекул **36-38** и изоструктурных N-*трет*бутилсульфонамидов **t-Bu-36y-t-Bu-38**, их О- и N-протонированных форм (E), разница в энергиях между О- и N-протонированными формами ($\Delta E = E_O - E_N$), сродство к протону (РА) и энергии диссоциации связи N-Н приведены в таблице 5.1.2.



Рис.5.1.1. Молекулярные структуры амидов 36-38

Таблица 5.1.1. Энергия образования амидных и имидатных форм соединений **36-38** (B3LYP/6-311+G**).

Амид	-Е амид, ат.ед.	-Е имидат, ат.ед.	ΔЕ амид-имидат, ккал/моль
36	1351.1156957	1351.0949462	13.02
37	1053.3157779	1053.2952360	12.89
38	1245.0922121	1245.0708406	13.41

Протонирование N-триметилсилилсульфонамидов **36-38** по атому азота предпочтительнее на 4-6 ккал/моль, чем по атому кислорода (таблица 5.1.2). Для изоструктурных органических аналогов **t-Bu-36y-t-Bu-38** протонирование по атому азота предпочтительнее на 10-16 ккал/моль, чем по атому кислорода. Аналогичные результаты были получены и при изучении кислотно-основных свойств ряда сульфонамидов [377], но в карбоксамидах протонирование энергетически более выгодно по атому кислорода. По мнению авторов, наличие сопряжения в амидном фрагменте обеспечивает более высокую основность карбонильного кислорода амидной группы карбоновых кислот и, как следствие,

приводит к протонированию по атому кислорода. Основность атомов азота и кислорода понижается в трифламиде **36** и его углеродном аналоге, и повышается в бензолсульфонамиде **38** и его углеродном аналоге по сравнению с амидами **37** и **t-Bu-37**.

Таблица 5.1.2. Расчетные энергии сродства к протону атомов азота и кислорода и диссоциации связи N-H в амидах **36-38** и их углеродных аналогах **t-Bu-36y-t-Bu-38**.

Амид	-Е, ат.ед.	$\Delta E = E_{\rm O} - E_{\rm N},$	PA,	-Е ион,	D(N-H),
		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
36	1053.3157779			1052.7626135	347.11
SOH+	1053.6450552	- 4.93	206.62		
NH+	1053.6529166		211.55		
37	1351.1156957			1350.5855358	332.67
SOH+	1351.4256584	- 4.06	194.50		
NH+	1351.4321298		198.56		
38	1245.0922121			1244.5429115	344.69
SOH+	1245.4327451	- 6.15	213.68		
NH+	1245.4425395		219.83		
t-Bu-36	801.8364480			801.2647443	358.74
SOH+	802.1666747	-10.09	207.22		
NH+	802.1827525		217.31		
t-Bu-37	1099.6252707			1099.078072	343.37
SOH+	1099.9333897	-16.25	193.34		
NH+	1099.9592934		209.59		
t-Bu-38	993.6195743			993.0590581	351.72
SOH+	993.9589412	-9.86	212.95		
NH+	993.9746499		222.81		

Атом кремния увеличивает сродство к протону (РА) NH-группы Nтриметилсилилсульфонамидов **36** и **37** примерно на 10 ккал/моль по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами. Для N-триметилсилилбензолсульфонамида **38** это увеличение не так существенно и составляет примерно 5 ккал/моль. Наличие CF₃-группы увеличивает кислотность NH-группы как в силилированных, так и в несилилированных сульфонамидах.

Для амидов **36-38** и изоструктурных N-*трет*-бутилсульфонамидов **t-Bu-36y-t-Bu-38** были определены геометрические параметры нейтрального амида, О- и N-протонированных форм и анионной формы, образованной в результате диссоциации связи N-H (таблица 5.1.3).

По данным РСА для амида **37** [233] длины связей N-S, S=O и N-Si составляют 1.602, 1.770 и 1.447 Å соответственно. Расчетные значения этих длин на 0.2-0.4 Å больше. Теоретически найденные значения углов S-N-H и S-N-Si (табл.5.1.3) близки к экспериментальным (111.46 и 127.84 соответственно [233]). Как протонирование молекул **36-38**, так и диссоциация связи N-H приводит к значительному изменению геометрических характеристик амидного фрагмента. Для O- и N-протонированных форм эти изменения имеют противоположное направление по отношению к нейтральным амидам, что хорошо показывает корреляционная диаграмма (рис. 5.1.2).



Рис. 5.1.2. Корреляция между длинами связей S-N и S=O в сульфонамидах 35-37 и их углеродных аналогов: а) О-протонированные формы; б) ионные формы; в) нейтральные молекулы; г) N-протонированные формы.

Таблица 5.1.3. Расчетные геометрические характеристики сульфонамидов 36-38 и их углеродных аналогах t-Bu-36y-t-Bu-38, их протонированных по атому кислорода (OH+) и азота (NH+) и депротонированных форм.

Амид	N-S	S=O	N-H	N-Si/C(t)	S-N-H	S-N-Si/C(t)
36	1.662	1.464	1.014	1.797	110.81	126.71
37	1.636	1.454	1.014	1.815	111.33	127.92
38	1.662	1.463	1.014	1.796	111.01	126.78
t-Bu-36	1.686	1.462	1.015	1.497	106.51	124.57
t-Bu-37	1.652	1.453	1.014	1.505	109.07	126.57
t-Bu-38	1.684	1.464	1.016	1.497	106.46	125.08
36-OH+	1.592	1.616	1.019	1.884	108.62	133.28
37-ОН+	1.571	1.603	1.019	1.922	113.73	128.19
38-OH+	1.605	1.615	1.017	1.878	113.38	128.18
t-Bu-36-OH+	1.607	1.602	1.016	1.546	114.05	126.65
t-Bu-37-OH+	1.582	1.601	1.017	1.561	114.68	126.93
t-Bu-38-OH+	1.598	1.625	1.015	1.533	112.88	129.26
36-NH+	1.876	1.444	1.023	1.987	106.85	117.18
37-NH+	1.842	1.439	1.025	2.020	107.92	117.33
38-NH+	1.905	1.446	1.023	1.956	105.64	117.73
t-Bu-36-NH+	1.958	1.441	1.025	1.556	100.65	123.96
t-Bu-37-NH+	1.937	1.438	1.026	1.567	100.97	123.43
t-Bu-38-NH+	1.973	1.444	1.023	1.554	103.02	120.80
36-	1.564	1.495		1.702		128.53
37-	1.539	1.481		1.715		130.33
38-	1.557	1.491		1.706		129.42
t-Bu-36 ⁻	1.573	1.489		1.466		121.96
t-Bu-37 ⁻	1.552	1.482		1.474		123.31
t-Bu-38⁻	1.568	1.486		1.471		122.59

О-Протонирование приводит к удлинению связи S=O и уменьшению связи S-N как в ряду N-TMC-сульфонамидов **36-38**, так и в ряду N-трет-бутил сульфонамидов. На диаграмме О-протонированные амиды расположены в

верхнем левом углу, с наиболее длинными связями S=O и короткими S-N (рис. 5.1.2a). Протонирование атома азота приводит к удлинению связи S-N и укорочению межатомного расстояния S=O, соответственно на диаграмме N-протонированные амиды смещены в правый нижний угол (рис. 5.1.2г). Эти результаты согласуются с результатами, полученными при изучении строения O- и N-протонированных форм лактамов [456]. Диссоциация связи N-H приводит к удлинению связи S=O и уменьшению связи S-N по сравнению с нейтральными амидами **36-38** и их углеродными аналогами **t-Bu-36y-t-Bu-38**.

Анализ электронных взаимодействий, приводящих к изменению кислотно-основных свойств амидов 36-38 и их углеродных аналогов t-Bu-36y-t-**Bu-38**, выполнен в результате расчета их орбитальных характеристик методом NBO в базисе B3LYP на уровне 6-311+G**. Данные определения в рамках теории возмущения второго порядка энергии электронной делокализации E⁽²⁾, связанной с переносом заряда от неподеленных электронных пар (НЭП) атомов азота и кислорода на антисвязывающие π*- и σ*-орбитали, приведены в таблице 5.1.4. Согласно результатам NBO-анализа, в сульфонамидах между атомами азота и серы существует преимущественно электростатическое взаимодействие и отсутствует π-связывание, а связь S–N при этом сильно поляризована за счет обратного суперсопряжения [377, 457, 458].

Как в N-триметилсилилсульфонамидах **36-38**, так и в изоструктурных органических аналогах наибольшей является энергия взаимодействия НЭП атома кислорода с σ -орбиталями связей S–C и N–S $n_0 \rightarrow \sigma^*_{S-C}$ (18–25 ккал/моль) и $n_0 \rightarrow \sigma^*_{N-S}$ (22–25 ккал/моль). Значения энергий взаимодействия НЭП атома азота с σ -орбиталями связей Si–C для амидов **36–38** (С–С для их углеродных аналогов), S–C и S=O существенно ниже и определяются влиянием заместителя при атоме азота.
Молекула	Взаимодействие	Е ⁽²⁾ , ккал/моль	Молекула	Взаимодействие	Е ⁽²⁾ , ккал/моль
36	$n_N \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$	9.34	t-Bu-36	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	8.39
	$n_N \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	6.86		$n_N \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	4.58
	$n_N \rightarrow \sigma^*_{S=O2}$	5.38		$n_N \rightarrow \sigma^*_{S=O2}$	5.28
	$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	22.72, 24.24		$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	22.95, 25.96
	$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	17.54, 18.30		$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	18.41, 17.98
37	$n_N \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$	8.24	t-Bu-37	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	7.74
	$n_N \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	11.93		$n_N \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	9.99
	$n_N \rightarrow \sigma^*_{S=O2}$	5.47		$n_N \rightarrow \sigma^*_{S=O2}$	4.76
	$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	24.21, 21.94		$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	22.93, 24.34
	$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	25.34, 25.25		$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	24.67, 24.75
38	$n_N \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$	1.21	t-Bu-38	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	8.97
	$n_N \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	7.07		$n_N \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	4.34
	$n_N \rightarrow \sigma^*_{S=O2}$	10.30		$n_N \rightarrow \sigma^*_{S=O2}$	6.48
	$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	21.85, 24.00		$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{N-S}$	22.08, 25.85
	$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	18.09, 17.95		$n_{O1,2} \rightarrow \sigma^*_{S-C}$	18.17, 17.76

Таблица 5.1.4. Данные NBO-анализа амидов 36–38 и их углеродных аналогов t-Bu-36-t-Bu-38

Расчет натуральных атомных зарядов на атомах азота, углерода, серы и кислорода в амидах **36–38** и их углеродных аналогов показал, что наличие атома кремния в молекуле увеличивает отрицательный заряд на атоме азота (табл. 5.1.5). Связь N–S в сульфонамидах **36–38** более полярна, чем в углеродных аналогах и их значения ∆q несколько выше.

Амид	Ν	S	01	O2	Δq_{N-S}	$\Delta q_{S=O1}$	$\Delta q_{S=O2}$
36	-1.257	2.144	-0.882	-0.896	3.401	3.026	3.040
37	-1.277	2.207	-0.921	-0.935	3.484	3.128	3.142
38	-1.263	2.228	-0.918	-0.932	3.491	3.146	3.160
t-Bu-36	-0.904	2.191	-0.924	-0.926	3.095	3.115	3.117
t-Bu-37	-0.903	2.132	-0.885	-0.888	3.035	3.017	3.020
t-Bu-38	-0.903	2.210	-0.916	-0.925	3.113	3.126	3.135

Таблица 5.1.5. Натуральные атомные заряды

Согласно данным ИК спектроскопии отличительной особенностью Nтриметилсилилсульфонамидов **36** и **38** является наличие свободных групп NH не только в растворах, но и в твердом состоянии и чистой жидкости. Полосы валентных колебаний групп NH в ИК спектрах амидов **36–38** расположены в интервале 3386–3220 см⁻¹. В разбавленных растворах в инертном растворителе (CCl₄) они существуют в виде мономерных молекул, характеризующихся высокочастотной полосой поглощения v_{NH} (3365–3386 см⁻¹), а при увеличении концентрации образуют самоассоциаты ($v_{NH} = 3237-3249$ см⁻¹) (табл. 5.1.6).

N-Триметилсилилметансульфонамид **37** в кристалле (KBr) полностью ассоциирован, в то время как у амидов **36** и **38** даже в кристалле/микрослое существует равновесие между мономерными и связанными формами.

Таблица 5.1.6. Частоты валентных колебаний (см⁻¹) свободных и связанных групп NH в ИК спектрах амидов **36-38** и их разность (ΔvNH)

Амид	vNH	своб	vNHacc		ΔνΝΗ	
	CCl ₄	KBr	CCl ₄	KBr	CCl_4	KBr
36	3365	3383 ^a	3249	3268 ^a	116	115 ^a
37	3386	-	3238	3220	148	-
38	3382	3348 ^a	3237	3244 ^a	149	104 ^a

а) чистая жидкость

Простейшими из образуемых амидами **36–38** ассоциатов являются димеры – цепочечные и циклические. С целью выяснения того, какие именно димеры склонны образовывать в инертных средах эти соединения, были проведены квантовохимические расчеты их структуры, энергии, дипольного момента, а также колебательных спектров и димеров (табл. 5.1.7). Рассчитанные значения разности частот валентных колебаний свободных и ассоциированных групп NH (Δv NH) сопоставлены с данными ИК спектров.

Спектральный сдвиг ΔvNH для амида **36** в KBr/чистой жидкости и в растворе CCl₄ практически совпадают (табл. 5.1.6), что свидетельствует о формировании одного типа ассоциатов. Исходя из данных квантовохимических расчетов (табл. 5.1.7) такому спектральному сдвигу соответствует линейный самоассоциат. N-Триметилсилилсульфонамиды **37** и **38** отличаются большими спектральными сдвигами валентных колебаний NH групп самоассоциатов

относительно мономерных молекул ($\Delta v_{\rm NH} \sim 150$ см⁻¹, табл. 5.1.6). Это свидетельствует 0 формировании более прочных водородных связей, характерных для циклических ассоциатов, которые и образуют сульфонамиды 37 и 38 в растворе CCl₄. Хотя в кристалле, по данным PCA, соединение 37 образует цепочки посредством H-связей длиной 2.115 и 2.117 Å (рис.5.1.3), мотив ВС – цепочечный С [233]. Сопоставление экспериментального и спектральных сдвигов N-триметилсилилтрифламида 36 теоретического свидетельствует о том, что в среде CCl₄ он образует линейные ассоциаты в отличие от изученного ранее N-метилтрифламида, который в среде CCl₄ образует оба типа самоассоциатов – линейные и циклические [177].

Таблица 5.1.7. Расчетные характеристики димеров **36–38**. Полная энергия образования димеров –Е и относительная энергия ΔΕ (ΔЕкор – с учетом BSSE коррекции), дипольный момент, спектральный сдвиг валентных колебаний NH-группы димера относительно мономера, длина H-связи.

Димер	-Е, ат.ед.	ΔE , ккал/моль	ΔЕкор,	μ, Д	$\Delta v NH$,	l,Å		
			ккал/моль		CM ⁻¹			
Цикл. 36	2702.2514110	12.56 (6.28)	11.29 (5.64)	2.04	180	1.910		
Лин. 36	2702.2426041	7.04	5.48	3.83	100	1.969		
Цикл. 37	2106.6530078	13.46 (6.73)	12.69 (6.34)	2.18	200	1.898		
Лин. 37			Преобразуется в ц	иклический	Í			
Цикл. 38	2490.2056239	13.3 (6.65)	10.59 (5.30)	2.77	180	1.934		
Лин. 38			Преобразуется в циклический					



Рис.5.1.3. Н-свзи в кристалле амида 37 по данным РСА [233]

5.2. N-[(2-(Триметилсилил)окси)фенил]-аренсульфонамиды

N-[(2-(Триметилсилил)окси)фенил]-4-метилбензолсульфонамид **39** и N-[(2-(триметилсилил)окси)фенил]-4-хлорбензолсульфонамид **40** получены двумя разными способами [246]. Амид **39** получен по реакции N-(2-гидроксифенил)-4метилбензолсульфонамида с Me₃SiCl или гексаметилдисилазаном (схема 5.2.1). Соединение **40** синтезировано по реакции 2-(триметилсилилокси)анилина с 4хлорбензолсульфонилхлоридом (схема 5.2.2).









Молекулярные структуры амидов **39** и **40** приведены на рис.5.2.1. Некоторые геометрические характеристики даны в табл.5.2.1. Согласно данным РСА, в независимой части ячейки амида **39** содержится 6 молекул. Основные их отличия касаются позиции триметилсилильной группы и сульфонамидного фрагмента относительно ароматического кольца (рис. 5.2.2). Так, торсионный угол Si1-O1-C2-C3 в **39a** равен 134.0°, а угол O1-C2-C3-N1 составляет 4.2°. В конформере **396**, угол Si2-O4-C22-C21 равен -173.5°, угол O4-C22-C21-N3 – 10.3°. В молекуле **39в** углы Si3-O7-C33-C34 и O7-C33-C34-N2 равны -175.2° и - 2.9° соответственно. В кристалле амида **39** образуются два типа самоассоциатов: циклический димер, образованный двумя молекулами **39a** с водородными связями равной длины 2.281 Å, и циклический димер, образованный молекулами **396** и **398**, соединенными H-связями длиной 2.187 и 2.426 Å, мотивы образуемых BC – $R^2_2(8)$ (рис. 5.2.3).



Рис. 5.2.1. Молекулярные структуры амидов 39 и 40.



Рис. 5.2.2. Конформеры амида 39 в кристалле.



Рис. 5.2.3. Димеры амида 39 в кристалле.

186

Амид	Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
39	S1-O2	1.438(1)	O3-S1-O3	119.6(1)	C8-Si1-O1-C2	-162.2(2)
	S1-N1	1.639(2)	O3-S1-N1	108.5(1)	C1-Si1-O1-C2	-40.8(2)
	S1-C35	1.760(2)	O3-S1-C35	108.7(1)	O3-S1-N1-C3	-46.4(2)
	S2-O5	1.434(2)	N1-S1-C35	106.9(1)	C35-S1-N1-C3	70.6(2)
	S2-N3	1.630(2)	O5-S2-N3	109.0(1)	O3-S1-C35-C14	-172.8(1)
	S2-C20	1.765(2)	O5-S2-C20	107.9(1)	N1-S1-C35-C14	70.3(1)
	S3-O9	1.440(1)	N3-S2-C20	107.5(1)	Si1-O1-C2-C3	134.0(2)
	S3-N2	1.635(2)	O9-S3-N2	105.1(1)	Si2-O4-C22-C31	7.8(4)
	S3-C36	1.766(2)	O9-S3-C36	109.4(1)	O5-S2-C20-C27	178.1(2)
	Si1-O1	1.677(2)	O1-Si1-C1	107.1(1)	N3-S2-C20-C19	-120.08(16)
	Si1-C1	1.866(2)	O4-Si2-C25	108.6(1)	Si3-07-C33-C47	6.2(3)
	Si2-O4	1.659(2)	07-Si3-C32	105.2(1)	N2-S3-C36-C43	129.4(2)
	Si2-C25	1.821(3)	C2-O1-Si1	125.8(1)	O9-S3-C36-C37	60.6(2)
	Si3-O7	1.674(1)	C3-N1-S1	122.9(1)	N2-S3-C36-C37	-52.2(2)
	Si3-C32	1.844(2)	C4-C35-S1	120.0(2)	N2-C34-C44-C45	-177.4(2)
40	Cl1-C7	1.740(2)	O2-S1-O3	119.6(1)	C1-Si1-O1-C2	-178.6(1)
	S1-O2	1.433(1)	O2-S1-N1	108.9(1)	C8-Si1-O1-C2	-63.0(1)
	S1-O3	1.439(1)	O3-S1-N1	104.9(1)	C9-Si1-O1-C2	60.7(1)
	S1-N1	1.630(1)	O2-S1-C4	107.3(1)	O2-S1-N1-C3	-50.0(1)
	S1-C4	1.771(2)	O3-S1-C4	107.9(1)	O3-S1-N1-C3	-179.1(1)
	Si1-O1	1.683(1)	N1-S1-C4	107.8(1)	C4-S1-N1-C3	66.1(1)
	Si1-C1	1.851(2)	O1-Si1-C1	102.9(1)	Si1-O1-C2-C10	8.9(2)
	O1-C2	1.357(2)	C1-Si1-C9	113.3(1)	O1-C2-C3-C13	-178.6(1)
	N1-C3	1.430(2)	C2-O1-Si1	131.0(1)	C10-C2-C3-N1	-174.6(1)

Таблица 5.2.1. Геометрические характеристики амидов 39 и 40.



Рис. 5.2.4. Н-связанные димеры соединения 40 в кристалле.

В отличие от этого, в независимой части ячейки соединения **40** находится только одна молекула, и в кристалле образуется только один тип ассоциатов – симметричный циклический димер с межмолекулярной H-связью длиной 2.294 Å (рис. 5.2.4), мотив образуемых BC такой же как и у амида **39** – $R^2_2(8)$. Торсионный угол Si1–O1–C2–C3 в молекулах амида **40** равен –170.86°, а угол O1–C2–C3–N1 – 5.23°. Геометрическая структура амида **40** аналогична молекуле **38**в. Характеристики водородных связей амидов **39** и **40** приведены в таблице 5.2.3. Анализ литературных данных показал, что в других аналогичных структурах значения углов O–C–C–N и Si–O–C–C варьируются в диапазоне 0.46–2.52 и 108.95–129.95 соответственно [459–461].

Таблица 5.2.2. Геометрические характеристики Н-связей амидов 39 и 40.

Амид	Связь	Донор-Н	Акцептор-Н	Донор-Акцептор	Угол
39	N1-H18…O2	0.880	2.281	2.962(2)	134.05
	N2-H46…O6	0.880	2.428	3.064(2)	129.62
	N3-H37…O9	0.879	2.188	2.899(2)	137.87
40	N1-H14…O3	0.880	2.294	2.991(1)	136.12

Несмотря на заметные различия в кристаллической структуре соединений 39 и 40, их ИК спектры довольно схожи. В ИК спектрах амида 39 и в твердом состоянии (KBr), И В растворе отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям свободных групп NH, что свидетельствует о том, что молекулы **39** полностью связаны. В инертной неполярной среде (CCl₄) имеется несколько отдельных полос, связанных с самоассоциированными формами **39**, в то время как в более полярных растворителях, таких как CHCl₃ или CH₂Cl₂, наблюдается только одна полоса (таблица 5.2.3). Такое же поведение наблюдалось для соединения 40, за исключением того, что во всех растворах появлялась более высокочастотная полоса свободной NH-группы (3419-3475 см⁻¹).

Таблица 5.2.3. Экспериментальные частоты свободных и связанных NH-групп (*v*NH, см⁻¹) амидов **39** и **40** в различных средах (KBr, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂).

Амид	KBr	CCl_4	CHCl ₃	CH_2Cl_2
39	3336, 3268	3385, 3351, 3272	3352	3337
40	3475, 3265	3475, 3379, 3349, 3268	3419, 3342	3467, 3332

Низкочастотная полоса 3265-3272 см⁻¹, наблюдаемая в KBr и CCl₄ для **39** и 40, по-видимому, соответствует циклическим димерам этих амидов. Такой сильный спектральный сдвиг обусловлен наличием двух прочных Н-связей. Низкий дипольный момент может объяснить более высокую стабильность этих неполярных В самоассоциатов В средах. полярных растворителях стабилизируются более полярные линейные Полосы самоассоциаты. поглощения в области 3330-3350 см⁻¹, наблюдаемые в средах различной полярности (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂), очевидно обусловлены образованием линейных самоассоциатов амидов **39** и **40**. Кроме того, в растворах CCl₄ наблюдались полосы поглощения при 3385 см⁻¹ для соединения **39** и 3379 см⁻¹ для соединения 40, что соответствует, по-видимому, образованию других

самоассоциатов амидов **39** и **40**, Н-связи в которых слабее, чем в вышеупомянутых.

Для определения стабильности конформеров соединения **39** и изучения межмолекулярных взаимодействий в ассоциатах амидов **39** и **40** были проведены квантово-химические расчеты.

В попытке оценить относительную стабильность конформеров амида **39**, существующих в элементарной ячейке, были найдены локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. Исходная геометрия и координаты атомов были взяты из кристаллографических данных, а затем проведена оптимизация геометрии на уровне теории M062X/6-311+G** с фиксированными положениями тяжелых атомов и свободных протонов. Для сравнения была проведена полная оптимизация геометрии на том же уровне теории. Полученные данные приведены в таблице 5.2.4.

Таблица 5.2.4. Расчетная энергия конформеров амида **39** (М062Х/6-311+G**).

Структура	39 a	396	39в	39опт
- Е, ат.ед.	1590.324983	1590.321986	1590.31709	1590.330756
ΔЕ (39опт-39х), ккал/моль	3.62	5.50	8.58	0

Согласно расчетам, конформер **39в** является наиболее энергетически стабильным, тогда как конформеры **39а** и **396** менее предпочтительны на 5.0 и 3.1 ккал/моль соответственно (таблица 5.2.5).

Для каждого из двух димеров амида **39** были сгенерированы волновые функции (на основе кристаллографических координат на уровне теории M062X/6-311+G**), и проведен QTAIM анализ для оценки энергий H-связей в димерах. Самоассоциированная форма соединения **40**, обнаруженная в кристалле, также была проанализирована. Найдены критические точки связи (ВСР) в молекулах и определены их топологические свойства: электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ и плотность полной

энергии H(r). Энергии взаимодействия (E) рассчитывались по уравнению Эспинозы [127].

Рассчитанная энергия водородных связей по данным AIM-анализа коррелирует с длинами водородных связей в димерах амидов **39** и **40**, а также со значениями электронной плотности и лапласиана электронной плотности (таблица 5.2.5). Значения энергий образования димеров составляют ~ 2 - 3 ккал/моль.

Таблица 5.2.5. Длины связей (*l*, Å), и расчетные свойства критических точек КТ ($\rho(rc)$, $e/Å^3$, $\nabla^2 \rho(rc)e/Å^5$, H(rc), V(rc), ат.ед., E_{BC}, ккал/моль) в димерах амидов **39** и **40**.

Димер	Связь	l	p(rc)	$\nabla^2 \rho(rc)$	H(rc)	V(rc)	EBC
39a+39a	Н…О	2.281	0.0124	0.0518	-0.0022	-0.0085	2.68
	H…O(1)	2.187	0.0149	0.0652	-0.0027	-0.0107	3.37
39б+39в	H…O(2)	2.426	0.0091	0.0366	-0.0015	-0.0061	1.93
40+40	Н…О	2.294	0.0117	0.0491	-0.0021	-0.0079	2.51

Молекулярно-орбитальный (МО) анализ широко используется для описания электронной структуры и химического поведения различных органических молекул, включая сульфонамиды [460-464] и Si-содержащие соединения [465]. С помощью МО-анализа была изучена электронная структура соединений **39** и **40**. Рассчитанные значения дипольных моментов, энергии граничных молекулярных орбиталей ВЗМО, НСМО и энергетических щелей ВЗМО – НСМО ΔЕ исследуемых молекул **39а**, **396**, **39в** и **40** приведены в таблице 5.2.6.

Граничные молекулярные орбитали для изученных молекул графически представлены на рис. 5.2.5. Как видно из рис. 5.2.6, во всех молекулах ВЗМО распределена по фенилоксильному фрагменту. НСМО распределены по тозильной и хлорфенильной группам для амидов **39** и **40** соответственно. Энергетическая щель (ΔЕ), определяемая как разность энергий между граничными молекулярными орбиталями (ВЗМО-НСМО), является мерой

внутримолекулярного переноса заряда и часто используется в исследованиях химической и биохимической активности. Широкая энергетическая щель в химических соединениях сделает их более устойчивыми к ионизации. Значения щелей ΔЕ показывают, что конформеры соединения 39 более стабильны, чем соединение **40**, хотя оба соединения имеют достаточно большие значения ΔE (>5 эВ), хлорированный амид 40 является более реакционноспособным. Амиды 39 И **40** имеют значение ΔE, близкое К таковому В других бензолсульфонамидах, изученных ранее (5.22-5.55 эВ) [463, 464].

Характеристика	Соединение / конформер					
	39 a	396	39в	40		
E _{HCMO} , эВ	-1.30	-0.17	-1.14	-1.54		
E_{B3MO} , $\Im B$	-6.48	-6.46	-6.38	-6.60		
ΔЕ, эВ	5.18	5.29	5.24	5.06		
μ,Д	7.24	7.44	7.19	6.32		
$n_{ m N} \to \pi^*_{ m C=O}, E^{(2)},$ ккал/моль	7.08	9.46	8.54	8.03		

Таблица 5.2.6. Данные МО и NBO анализа соединений 39 и 40

Дипольные моменты конформеров **39а–в** выше, чем в соединении **40**, что указывает на более высокие гидрофобные свойства **39** по сравнению с **40**. Рассчитанные энергии делокализации электронов второго порядка $E^{(2)}$, связанные с переносом заряда от неподеленной электронной пары азота на антисвязывающую π^* -орбиталь C=O-связи представлены в таблице 5.2.6. Энергии взаимодействий $n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$ для соединений **39** и **40** находятся в диапазоне 7–9.5 ккал/моль, что на 2–4 ккал/моль больше, чем для силилированных трифламида **36** и сульфонамида **37** (5.5 ккал/моль), и на 1–3 ккал/моль меньше, чем в N-триметилсилилбензолсульфонамиде **38** (10.3 ккал/моль) [463].



39a B3MO

39a HCMO

396 HCMO



396 B3MO



39в ВЗМО

39в НСМО



Рис. 5.2.5. Структура граничных молекулярных орбиталей для соединений **39** и **40**

Программа PASS Online использовалась для оценки биологической активности **39** и **40** и их изоструктурных углеродных аналогов [466]. Согласно данным анализа PASS, соединения **39** и **40** могут проявлять антиинфекционную (Pa = 0.69 и 0.65 для соединений **39** и **40** соответственно) и противоопухолевую (Pa = 0.56 и 0.50 для соединений **39** и **40** соответственно) биологическую активность. В отличие от этого, изоструктурные углеродные аналоги проявляют другие виды биологической активности (противодиабетическая, антибактериальная) и противоинфекционную активность в меньшей степени (Pa = 0.55 и 0.52) по сравнению с амидами **39** и **40**. Это различие согласуется с хорошо известным фактом, что введение атома кремния в молекулу усиливает липофильность молекулы, что увеличивает ее биодоступность [467, 468].

Таким образом, N-[(2-(триметилсилилокси)фенил]-4-метилбензолсульфонамид **39** существует в кристалле в трех формах, имеющих различную геометрию, тогда как для N-[(2-триметилсилилокси)фенил]-4-хлорбензолсульфонамида **40** характерна только одна молекулярная форма. Теоретические расчеты показывают, что конформер **39в** является наиболее стабильным по сравнению с конформерами **39а** и **396**, а геометрия амида **40** наиболее близка

194

этому конформеру. По данным QTAIM-анализа энергии образования димеров исследуемых соединений составляют 2–3 ккал/моль.

5.3. N-Триметилсилилкарбоксамиды

Процессы водородного связывания ряда силилированных ацетамидов изучены нами недавно [214]. N-Триметилсилилацетамид 41 И Nтриметилсилилбензамид 43 были получены по методике, описанной в работе [469]. N-Триметилсилилтрифторацетамид 42 был получен реакцией ангидрида трифторуксусной кислоты (CF₃CO)₂O с гексаметилдисилазаном (Me₃Si)₂NH. 41-43 PCA. Для амидов был выполнен Основные геометрические характеристики амидов 41-43 приведены в таблице 5.3.1, молекулярные структуры показаны на рисунке 5.3.1. Как и в большинстве вторичных амидов [470], заместитель R у карбонильного углерода и N-триметилсилильная группа в амидах 41-43 находятся в *транс*-положении относительно связи N-C (рис. 5.3.1). В независимой части ячейки амида 41 находятся две молекулы, расположенные голова-к-хвосту (рис. 5.3.1а). Молекулы отличаются друг от друга длиной связей в диапазоне 0.05 Å и значениями углов в диапазоне 1-2° (таблица 5.3.1). Как и в амиде 41, в асимметричной элементарной ячейке соединения 42 находятся две кристаллографически независимые молекулы, но они расположены голова-к-голове (рис. 5.3.16). В отличие от этого, асимметричная элементарная ячейка в кристалле N-триметилсилилбензамида 43 содержит только одну молекулу.





Рис. 5.3.1. Независимые части ячеек амидов 41-43.

Длины связей C=O в соединении **41** и его углеродном аналоге N-третбутилацетамиде очень близки (1.2325 Å и 1.2320 Å [463] соответственно), в то время как связь C-N в соединении **41** на ~ 0.02 Å длиннее. По сравнению с незамещенным ацетамидом [471] связь C–N в **41** на 0.013–0.018 Å больше, а связь C=O на 0.015–0.017 Å короче. Триметилсилильная группа практически не влияет на геометрические характеристики молекулы N-триметилсилилтрифторацетамида **42**, и расстояния связей C=O, C–N и C–C практически совпадают с расстояниями в трифторацетамиде CF₃C(O)NH₂ [461].

Электроноакцепторное влияние трифторметильной группы приводит к удлинению связи Si–N и укорочению связей C=O и C–N в амиде 42 по сравнению с амидами 41 и 43 (таблица 5.3.1). Аналогичные изменения расстояний связей амидного фрагмента наблюдаются в молекулах трифторацетамида [461] по сравнению с молекулами ацетамида [471] и

бензамида [472]. Значения основных геометрических параметров амидного фрагмента в структурно сходных N-триметилсилилбензамиде **43** и N- (триметилсилил)пиридин-3-карбоксамиде [247] близки. По сравнению с незамещенным бензамидом [472], связь C–N в амиде **43** удлинена на 0.015 Å. Окружение атомов азота во всех структурах почти плоское: сумма валентных углов вокруг атома азота Σ_N равна 357.6–360.0°.

Амид	Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный	θ, °
41	Si1-N1	1.760(1)	N1-Si1-C3	104.9(1)	C3-Si1-N1-C2	178.8(1)
	Si1-C5	1.861(1)	N2-Si2-C9	111.4(1)	C4-Si1-N1-C2	61.1(1)
	N1-C2	1.354(1)	C2-N1-Si1	122.3(1)	C5-Si1-N1-C2	-62.2(1)
	O1-C2	1.231(1)	C5-Si1-C4	111.9(1)	Si1-N1-C2-O1	6.5(2)
	Si2-N2	1.758(1)	01-C2-N1	121.3(1)	Si1-N1-C2-C3	-171.9(1)
	Si2-C10	1.854(1)	O2-C7-N2	121.2(1)	Si2-N2-C7-C8	176.9(1)
	N2-C7	1.349(1)	N2-Si2-C10	103.3(1)	Si2-N2-C7-O2	-3.5(2)
	O2-C7	1.232(1)	Si2-N2-C7	123.6(1)	C10-Si2-N2-C7	178.6(1)
42	Si1-N1	1.789(2)	N1-Si1-C1	107.4(1)	C1-Si1-N1-C2	61.7(1)
	Si1-C5	1.857(3)	C2-N1-Si1	122.6(2)	Si1-N1-C2-O1	2.3(1)
	O1-C2	1.220(3)	C1-Si1-C5	111.7(2)	F3-C3-C2-O1	-165.0(3)
	N1-C2	1.329(3)	01-C2-N1	126.0(1)	C5-Si1-N1-C2	-58.4(2)
	Si2-N2	1.791(2)	N2-Si2-C10	103.3(1)	C7-Si2-N2-C8	69.9(2)
	Si2-C10	1.846(3)	Si2-N2-C8	123.6(1)	Si2-N2-C8-O2	-0.3(1)
	O2-C8	1.221(4)	C10-Si2-C7	112.5(1)	F4-C9-C8-O2	-46.6(3)
	N2-C8	1.323(3)	O2-C8-N2	126.9(1)	C10-Si2-N2-C8	-172.6(2)
43	Si1-N1	1.772(1)	N1-Si1-C7	109.9(1)	C7-Si1-N1-C2	50.3(1)
	Si1-C1	1.855(1)	C7-Si1-C1	110.2(1)	C10-Si1-N1-C2	-72.3(1)
	O1-C2	1.239(1)	C7-Si1-C10	110.9(1)	Si1-N1-C2-C3	-173.3(1)
	N1-C2	1.348(1)	C2-N1-Si1	123.4(1)	N1-C2-C3-C8	157.9(1)
	C2-C3	1.501(1)	N1-Si1-C1	104.0(1)	C2-C3-C4-C5	177.8(1)

Таблица 5.3.1. Геометрические характеристики амидов 41-43 по данным РСА.

Для N-триметилсилиламидов **41-43** характерна слоистая структура, образованная посредством водородных связей, мотивы образуемых BC цепочечные *C*. Длина межмолекулярных контактов N-H····O=C в цепочке молекул амида **41** составляет 2.140 Å в первом слое и 2.071 Å во втором слое (рис. 5.3.2а). Слои связаны слабыми водородными контактами CH····O=C длиной 2.640 Å. Образование такой структуры наблюдалось также для N-трет-бутилацетамида, расстояния водородных связей у которого составляли 2.059 и 2.088 Å [473].





Рис. 5.3.2. Н-связи в кристаллах соединений 41-43.

Каждая молекула N-триметилсилилтрифторацетамида **42** связана с соседними молекулами чередующимися водородными связями разной длины 2.103 и 2.123 Å (рис. 5.3.2б). Слои связаны слабыми контактами CH[…]F длиной 2.632 Å. Длины H-связей между молекулами N-триметилсилилбензамида **43** равны 2.130 Å (рис. 5.3.2в).

Молекулы N-триметилсилиламидов карбоновых кислот **41-43** и их изоструктурные углеродные аналоги N-трет-бутилкарбоксамиды RC(O)NHCMe₃ (R = Me, CF₃, Ph) **t-Bu-41-t-Bu-43** были изучены нами квантово-химическими методами (B3LYP/6-311+G**, NBO анализ). Получены данные об энергии оптимизированных структур, сродство к протону и энергии диссоциации N–Hсвязей. Вторичные амиды RC(O)NHR' обычно существуют в *транс*конформации, хотя в некоторых случаях *цис*-конформация может быть более стабильной, что способствует образованию H-связанных циклических димеров [474]; это побудило нас проанализировать относительную стабильность *цис-* и *транс-*изомеров соединений **41-43** (схема 5.3.1, таблица 5.3.2). Согласно расчетам, *транс-*изомеры N-триметилсилиламидов **41-43** в газовой фазе на 3-5 ккал/моль более стабильны, чем *цис-*изомеры. Имидные формы соединений **41-43** примерно на 6 ккал/моль менее стабильны, чем амидные формы (таблица 5.3.2).



Поэтому дальнейшие квантовохимические исследования Nтриметилсилиламидов **41-43** и их изоструктурных углеродных аналогов N-третбутиламидов **t-Bu-41-t-Bu-43** были выполнены только для наиболее стабильных изомеров.

Таблица 5.3.2. Энергия образования *цис*- и *транс*-изомеров и имидатных таутомеров амидов **41-43** (B3LYP/6-311+G**).

Амид	-Е _{нис} , ат.ед.	-Е _{транс} , ат.ед.	-Еимилат, ат.ед.	$\Delta E_{\text{транс-шис}}$	$\Delta E_{a_{MUJ}-u_{MUJ}a_{T}}$
	4.10	-pune		ккал/моль	ккал/моль
41	618.0459584	618.0508521	618.0414938	3.07	5.87
42	915.8559170	915.8631575	915.8540170	4.54	5.74
43	809.8239788	809.8328062	809.8230733	5.54	6.11

Геометрические параметры нейтральных молекул, протонированных по атомам кислорода и азота форм и анионов, образованных путем NHдиссоциации амидов **41-43**, представлены в таблице 5.3.3. Длины связей в амидной группе нейтральных молекул N-триметилсилиламидов **41-43** и их изоструктурных углеродных аналогов N-*трет*-бутилкарбоксамидов аналогичны **t-Bu-41-t-Bu-43**. Длины связей С–N и С=O в этих молекулах лежат в диапазоне 1.348-1.372 и 1.214-1.226 Å соответственно. Эти рассчитанные

200

значения согласуются с экспериментально измеренными методом РСА для соединений **41-43**. Отметим, что замена *трет*-бутильной группы у атома азота на триметилсилильную группу вызывает более значительные изменения длины связи С–N (0.005–0.006 Å), чем связи С=O (<0.002 Å).

Как протонирование, так и депротонирование молекул **41-43** приводит к значительным изменениям геометрических параметров амидного фрагмента. Для О- и N-протонированных форм длины связей С–N и С=O изменяются в противоположных направлениях относительно нейтральных амидов, как показано на корреляционной диаграмме на рис. 5.3.3.



Рис. 5.3.3. Корреляция между длинами связей С-N и С=О в амидах **41-43** и их углеродных аналогах: а) О-протонированные формы, b) депротонированные формы, c) нейтральные молекулы, d) N-протонированные амиды.

Амид	Длина связи, Å				Угол, °		
	N-C	C=O	N-H	N-Si/	C-N-H	O=C-N-Si/	
				C2(t)		C2(t)	
41	1.372	1.223	1.010	1.793	115.98	-0.84	
41-COH ⁺	1.297	1.318	1.015	1.896	113.77	-0.02	
41-NH ⁺	1.531	1.186	1.022	1.982	111.24	-73.74	
41 ⁻	1.327	1.249		1.679		178.36	
42	1.353	1.214	1.012	1.809	115.72	-0.45	
42-COH+	1.285	1.305	1.019	1.925	113.78	-0.05	
42-NH+	1.483	1.180	1.023	2.043	111.77	-70.29	
42-	1.302	1.241		1.685		177.91	
43	1.370	1.226	1.009	1.793	116.47	-0.69	
43-COH+	1.306	1.322	1.014	1.879	113.55	4.22	
43-NH+	1.528	1.196	1.021	1.970	112.02	74.48	
43-	1.316	1.252		1.673		161.31	
t-Bu-41	1.366	1.221	1.008	1.482	117.33	-0.03	
t-Bu-41-	1.298	1.313	1.013	1.527	115.16	0.00	
COH+							
t-Bu-41-NH+	1.564	1.181	1.024	1.584	110.26	-74.62	
t-Bu-41 [−]	1.321	1.265		1.464		0.008	
t-Bu-42	1.348	1.214	1.008	1.487	117.17	0.12	
t-Bu-42-	1.292	1.293	1.018	1.528	113.78	-2.09	
COH+							
t-Bu-42-NH+	1.516	1.176	1.025	1.622	110.49	-63.62	
t-Bu-42 ⁻	1.307	1.256		1.465		-0.001	
t-Bu-43	1.365	1.225	1.008	1.484	116.94	-0.93	
t-Bu-43-	1.306	1.318	1.013	1.521	114.67	4.70	
COH+							
t-Bu-43-NH+	1.555	1.192	1.022	1.581	111.05	-73.80	
t-Bu-43 ⁻	1.319	1.267		1.463		0.00	

Таблица 5.3.3. Основные геометрические параметры амидов **41-43** и их изоструктурных углеродных аналогов **t-Bu-41-t-Bu-43**, их О- и N-протонированных форм и анионов.

Протонирование по кислороду приводит к удлинению связи C=O и укорочениею связи C–N, как в N-триметилсилиламидах **41-43**, так и в N-*трет*бутилкарбоксамидах. О-протонированные амиды находятся в верхней левой части диаграммы, что соответствует более длинным связям C=O и более коротким связям C–N. N-протонирование приводит к удлинению связи C–N и укорочению связей C=O, как на диаграмме внизу справа. Эти результаты хорошо согласуются с результатами, полученными для O и N-протонированных форм лактамов [456]. Депротонирование ожидаемо приводит к удлинению связи C=O и сокращению связи C–N относительно нейтральных амидов.

NBO-анализ применялся для оценки электронных взаимодействий в амидах карбоновых кислот [475, 476]. Электронные взаимодействия в амидах 41-43 и их изоструктурных углеродных аналогов t-Bu-41-t-Bu-43, их О- и Nпротонированные формы были проанализированы с использованием NBOанализа на уровне теории B3LYP/6-311++G**. Энергии возмущений второго $E^{(2)}$. показывающие степень порядка орбитального взаимодействия неподеленных пар атомов кислорода И азота с соответствующими антисвязывающими π^* и σ^* -орбиталями, приведены в таблице 5.3.4. Ожидаемо, максимальное значение $E^{(2)}$ наблюдается для взаимодействия $n_N \rightarrow \pi^* C = O$ в производном трифторацетамида 42 (69.27 ккал/моль).

Эффект сопряжения в амидном фрагменте может быть количественно выражен энергией взаимодействия $n_N \rightarrow \pi^*C=O$, которая равна 59.6 ккал/моль в амиде **41** и увеличивается до 64.6 ккал/моль в его несилилированном аналоге в результате рассеяния эффекта сопряжения неподеленной пары атома азота в первом соединении как на C=O группу, так и на Me₃Si группу. Для амида **42** с сильной электроноакцепторной группой CF₃ значение энергии этого взаимодействия возрастает до 69.3 ккал/моль, в то время как для производного бензамида **432**, имеющего наиболее протяженную систему сопряжения, E⁽²⁾ составляет 60.1 ккал/моль. Энергия взаимодействия неподеленной пары атома азота с σ -орбиталью связи Si-C ($n_N \rightarrow \sigma^*Si$ -C) в N-триметилсилиламидах **41-43** очень близка к энергии взаимодействия с σ -орбиталью связи C-C ($n_N \rightarrow \sigma^*$ C-C) в изоструктурных аналогах **t-Bu-41-t-Bu-43** и равна 9-10 ккал/моль. То же характерно и для энергии взаимодействия nO $\rightarrow \sigma^*$ N-C (20-21 ккал/моль).

Молекула	Взаимодействие	E ⁽²⁾ ,	Молекула	Взаимодействие	E ⁽²⁾ ,
2		ккал/моль	2		ккал/моль
41	$n_N \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$	9.87	t-Bu-41	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	10.26
	$n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$	59.59		$n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$	64.59
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	24.50		$n_{O} \rightarrow \sigma^{*}_{N-C}$	26.13
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	21.31		$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	21.76
41-OH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	56.02	t-Bu-41-	$n_{O} \rightarrow \sigma^{*}_{N-C}$	58.39
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	6.49	OH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	6.99
41-NH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	42.80	t-Bu-41-	$n_{O} \rightarrow \sigma^{*}_{N-C}$	48.21
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	17.23	NH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	16.80
42	$n_N \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$	8.66	t-Bu-42	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	9.31
	$n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$	69.27		$n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$	71.82
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	23.86		$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	24.97
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	27.71		$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	27.97
42-OH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	58.37	t-Bu-42-	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	66.22
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C}}$	6.40	OH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	1.61
42-NH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	36.21	t-Bu-42-	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	40.67
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C}}$	26.38	NH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	26.00
43	$n_N \rightarrow \sigma^*_{Si-C}$	10.18	t-Bu-43	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	10.02
	$n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$	60.07		$n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$	54.98
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	24.22		$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	25.35
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	20.43		$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	20.93
43-OH +	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C=O}$	3.61	t-Bu-43-	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	48.62
	$n_N \rightarrow \sigma^*_{C-C}$	6.72	OH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	6.50
	$n_{\rm O} ightarrow \sigma^*_{ m N-C}$	48.68		$n_{Ph} \rightarrow \sigma^*_{N-C}$	85.96
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	6.38			
	$n_{Ph} \rightarrow \sigma^*_{N-C}$	91.58			
43-NH+	$n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$	10.49	t-Bu-43-	$n_{O} \rightarrow \sigma^{*}_{N-C}$	45.26
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm N-C}$	40.99	NH+	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	16.10
	$n_{\rm O} \rightarrow \sigma^*_{\rm C-C}$	16.33			

Таблица 5.3.4. Данные NBO анализа амидов 41-43 и их изоструктурных углеродных аналогов t-Bu-41-t-Bu-43

Для О-протонированных амидов **41-43-OH**⁺ наблюдается значительное взаимодействие неподеленной пары атома кислорода с N-C и C-C связями. Протонированные формы бензамида **43-OH**⁺ характеризуются сильным электронным взаимодействием бензольного кольца со связью N-C. Следует отметить, что только в О-протонированной форме N-триметилсилилбензамида

43 имеет место взаимодействие неподеленных пар атомов азота со связями С–О и С–С.

Сравнение натуральных зарядов на атомах азота, углерода и кислорода в амидах **41-43** и их углеродных аналогах показывает, что введение атома кремния в молекулу увеличивает отрицательный заряд на атоме азота. Связи С– N в N-триметилсилиламидах **41-43** являются более полярными по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами. У фторированного амида **42** значения Δ q на 0.1-0.12 единицы меньше, чем у амидов **41** и **43** (таблица 5.3.5).

Таблица 5.3.5. Данные NBO анализа амидов **41-43** и их изоструктурных углеродных аналогов **t-Bu-41-t-Bu-43**

Амид	Ν	С	0	$\Delta q_{\text{N-C}}$	$\Delta q_{C=O}$
41	-1.010	0.684	-0.640	1.694	1.324
42	-0.976	0.599	-0.591	1.575	1.190
43	-1.001	0.676	-0.637	1.677	1.313
t-Bu-41	-0.660	0.680	-0.640	1.340	1.320
t-Bu-42	-0.631	0.594	-0.595	1.225	1.189
t-Bu-43	-0.647	0.671	-0.639	1.318	1.310

Полные энергии нейтральных молекул, их О- и N-протонированные форм (E), разность энергий этих форм ($\Delta E = E_0 - E_N$), сродство к протону (PA) и энергии диссоциации связи NH для амидов **41-43** приведены в таблице 5.3.6. Как следует из близких значений PA, основность атома кислорода в N-триметилсилиламидах **41-43** близка к основности изоструктурных N-*mpem*-бутиламидов. Основность атомов азота и кислорода ниже у производных трифторуксусной кислоты и выше у производных бензойной кислоты. В N-триметилсилиламидах **41-43** основность атома азота снижена по сравнению с углеродными аналогами. Хорошо известно, что, несмотря на положительный индуктивный эффект атома кремния, основность атома азота в N-силиламинах значительно ниже, чем в изоструктурных органических аминах, благодаря акцепторным свойствам силильного заместителя за счет вакантных орбиталей атома кремния [477, 478].

Амид	-Е, ат.ед.	$\Delta E = E_O - E_N$	PA	-Е ион	D _(N-H)
41	618.0508521			617.4691968	364.98
COH+	618.4087289	13.20	224.57		
NH+	618.3876923		211.37		
42	915.8631575			915.3076755	348.56
COH+	916.1928487	12.32	206.88		
NH+	916.1732218		194.56		
43	809.8328062			809.2622939	357.99
COH+	810.1972877	12.28	228.71		
NH+	810.1777240		216.43		
t-Bu-41	366.5759599			365.9812117	373.20
COH+	366.9359443	10.67	225.89		
NH+	366.9189363		215.22		
t-Bu-42	664.3788951			663.8081564	358.14
COH+	664.7064810	- 2.34	205.56		
NH+	664.7102114		207.90		
t-Bu-43	558.3641235			801.2647443	360.31
COH+	558.7275892	11.20	228.07		
NH+	558.7097441		216.87		

Как N-триметилсилиламиды **41-43**, так и N-*трет*-бутиламиды **t-Bu-41-t-Bu-43** предпочтительно протонируются по атому кислорода (ΔE = 12-13 ккал/моль). Хорошо известна способность группы Me₃Si стабилизировать анионы [479, 480]. Триметилсилильная группа при азоте повышает кислотность NH-группы амидов **41-43** по сравнению с их углеродными аналогами за счет стабилизации сопряженного аниона триметилсилильной группой.

Полосы валентных колебаний NH-групп в ИК спектрах амидов **41-43** появляются при 3290–3430 см⁻¹. В разбавленных растворах в инертных средах (CCl₄) они существуют в виде мономеров, характеризующихся высокочастотной полосой поглощения $v_{\rm NH}$ (3415-3432 см⁻¹) и при увеличении концентрации образуют самоассоциаты ($v_{\rm NH}$ = 3323-3367 см⁻¹) (таблица 3.5.7). Спектральные сдвиги Δv NH у амидов **41-43** меньше по сравнению с углеродными аналогами [481, 482].

Амид	vNH _{своб} , см ⁻¹		vNH _{связ} , см ⁻¹		$\Delta v NH$, cm ⁻¹	
	CCl ₄	KBr	CCl ₄	KBr	CCl ₄	KBr
41	3425	3400	3323	3293	102	107
42	3415	3419	3336	3303	80	116
43	3432	-	3367	3304	65	-

Таблица 5.3.7. Частоты валентных колебаний (см⁻¹) свободных и связанных NH-групп амидов **41-43** и их разность (ΔνNH).

Эти изменения связаны с уменьшением основности группы C=O за счет вышеупомянутого акцепторного эффекта силильного заместителя в амидах 41-43. Отличительной особенностью N-триметилсилиламидов 41 и 42 является наличие свободных NH-групп как в растворе, так и в кристалле (KBr), что свидетельствует о наличии мономерных молекул этих амидов, тогда как молекулы N-триметилсилилбензамида 43 в кристалле (KBr) полностью ассоциированы. Простейшими ассоциатами, образованными амидами 41-43, являются циклические и линейные димеры. Образование циклических димеров возможно только для *цис*-изомеров амидов 41-43, хотя следует учитывать возможность равновесия между *цис*- и *транс*-изомерами в растворе. Чтобы понять, какие димеры образуются соединениями 41-43 в инертных средах, были проведены квантово-химические расчеты структуры, энергии, дипольного момента и частот колебаний (таблица 5.3.8). Рассчитанные значения разностей частот валентных колебаний свободных и ассоциированных групп NH сравнивали с данными ИК спектроскопии.

Спектральные сдвиги Δv NH для амида **41** в растворе KBr и в CCl₄ практически совпадают (табл. 5.3.7), что указывает на образование одних и тех же ассоциатов. Наиболее близкие к эксперименту спектральные сдвиги Δv NH были рассчитаны для линейного димера N-триметилсилилацетамида **41**, образованного из его *транс*-изомера (таблица 5.3.9). То же самое верно для N-триметилсилилбензамида **43**, для которого спектральный сдвиг Δv NH, рассчитанный для линейного димера его *транс*-изомера (75 см⁻¹), близок к

экспериментальному значению 65 см⁻¹, тогда как значения ΔvNH для других димеров намного больше (таблица 5.3.9).

Таблица 5.3.8. Рассчитанные характеристики димеров амидов 41-43: полная
энергия (–Е), относительная энергия формирования димеров (- ΔE), дипольный
момент (μ), спектральный сдвиг ΔvNH, длина H-связи (<i>l</i>).

Димер	-Е, ат.ед.	-ΔE,	-ΔЕкор,	μ, Д	ΔνΝΗ,	l, Å
		ккал/моль	ккал/моль		см ⁻¹	
Цикл. 41 - <i>цис</i>	1236.110540	11.68 (5.84)		0.11	250	1.912
Лин. 41 - <i>цис</i>	1236.103084	7.08		2.77	170	1.989
Лин. 41 - <i>транс</i>	1236.110311	5.40	4.98	7.67	80	2.093
Цикл. 42 - <i>цис</i>	1831.730690	12.11 (6.05)		0.01	230	1.924
Лин. 42 - <i>цис</i>		Преобразу	ется в цикли	ический		
Лин. 42 - <i>транс</i>	1831.7340148	4.83	3.68	7.78	90	2.091
Цикл. 43 - <i>цис</i>	1619.6659804	11.31 (5.65)		0.68	250	1.923
Лин. 43 - <i>цис</i>	1619.6586591	6.72		2.53	120	2.018
Лин. 43 - <i>транс</i>	1619.6737089	5.08	4.25	7.74	75	2.152

Линейный димер *иис*-N-триметилсилилтрифторацетамида 42 нестабилен и в ходе оптимизации геометрии превращается в циклический димер (таблица 5.3.9). Таким образом, сравнение экспериментальных и теоретических спектральных сдвигов с расчетными энергиями свидетельствует о наличии в растворах амидов 41-43 смеси мономерных молекул и линейных димеров их транс-изомеров. По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-311++G**, BSSE коррекция) энергетический выигрыш при образовании димеров амидов 41-43 составляет порядка 4-5 ккал/моль. Рассчитанные длины межмолекулярных связей в димерах амидов 41-43 близки к средним расстояниям связей N-H····O=С в кристалле (табл. 5.3.2, 5.3.9).

AIM анализ структур, реализуемых амидами **41-43** в кристалле по данным РСА (рис. 5.3.2), показал, что значения электронной плотности в КТ МВС NH…O коррелируют с длинами MBC и равны 0.014-0.017 ат.ед., а энергии, оцененные по формуле [1.1.5], составляют примерно 3-4 ккал/моль, что

немного ниже значений, полученных по формуле [1.1.1] (таблица 5.3.8). Знак плотности локальной энергии в КТ MBC NH…O положительный, следовательно, характер BC в димерах амидов **41-43** электростатический.

Таблица 5.3.9. Длины связей (l, Å), и расчетные свойства критических точек КТ ($\rho(rc), \nabla^2 \rho(rc), H(rc), V(rc), a ext{.eg.}, E_{BC}$, ккал/моль) в димерах амидов **39** и **40**.

Димер	Связь	l	ρ(rc)	$\nabla^2 \rho(rc)$	-V(rc)	G(rc)	E _{BC}
T 44	N2-H17…O2	2.071	0.01699	0.07960	0.01244	0.01617	3.90
Лин. 41 <i>-транс</i>	N1-H8…O1	2.140	0.01426	0.06604	0.00996	0.01323	3.13
Лин. 42 - <i>транс</i>	N1-H13…O2	2.103	0.01656	0.07618	0.01186	0.01555	3.72
	N2-H14…O1	2.123	0.01581	0.07215	0.01102	0.01267	3.46
Лин. 43 - <i>транс</i>	N1-H8…O1	2.130	0.01516	0.06837	0.01065	0.01387	3.34

5.4. N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид

N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид – первое силилированное производное N-(2-гидроксифенил)ацетамида, который является структурным изомером широко известного N-(4-гидроксифенил)ацетамида (парацетамол). Как и парацетамол, N-(2-гидроксифенил)ацетамид также проявляет ряд биологической активности [483-486]. Согласно данным ЯМР спектроскопии, в растворах CDCl₃ и ДМСО- d_6 , N-(2-гидроксифенил)ацетамид существует в виде внутримолекулярной С=О…Н-О. конформера С водородной связью связывающей С=О- и ОН-группы соседних молекул [487]. Общеизвестно, что О- и N-силилирование органических соединений приводит к повышению химической и термической стабильности соединений [488-491], а N-(силилметил)карбоксамиды также проявляют широкий спектр биологической активности [492-495]. Однако информация об О- или N-силилированных производных N-(2-гидроксифенил)ацетамида до наших недавних исследований в литературе отсутствовала.

N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид 44 был синтезирован нами по реакции N-(2-гидроксифенил)ацетамида с гексаметилдисилазаном (схема 5.4.1)

[244]. Его строение было доказано методом РСА. Молекулярная структура амида **44** приведена на рис. 5.4.1, в таблице 5.4.1 приведены его основные геометрические характеристики.



Схема 5.4.1

Рис. 5.4.1. Молекулярная структура амида 44.

Согласно данным РСА, амидный фрагмент молекулы 44 находится в *транс*-положении (рис. 5.4.1), что является общим для большинства амидов и, в частности, для недавно исследованных нами N-триметилсилиламидов [214]. В литературе мы нашли только две структуры, подобные соединению 44, имеющие {[(триметилсилил)окси]фенил} амидный фрагмент [496]. Торсионный угол N1-C3-C4-O1 в {[(триметилсилил)окси]фенил}ацетамиде 44 равен 3.52°, что очень близко к таковому в 3,5-диметил-N-(2-((триметилсилил)окси)фенил)-1H-пиразол-1-карбоксамиде (3.45) и 2-оксо-N-(2-((триметилсилил)окси)фенил)-1,3-бензоксазол-3(2H)-карбоксамиде (1.50) [496]. Таким образом, атомы N и O лежат вблизи плоскости бензольного кольца для всех этих структур. Углы отклонения группы Me₃Si (атом Si) от плоскости бензольного кольца также

близки и составляют 122.84° для соединения **44** и около 127-128° для двух других структур [496].

Однако имеются существенные различия в строении соединений 44 и изученных в [496]. В то время как амидный фрагмент в 3,5-диметил-N-(2-((триметилсилил)окси)фенил)-1Н-пиразол-1-карбоксамиде и в 2-оксо-N-(2-((триметилсилил)окси)фенил))-1,3-бензоксазол-3(2Н)-карбоксамиде находится практически в плоскости бензольного кольца – углы отклонения составляют 2.65° и 1.2° соответственно, в соединении 44 амидный фрагмент развернут к плоскости бензольного кольца под углом 41.07°. Вероятно, что такое поведение связано с образованием водородных связей в структуре соединения 44 (рис. 5.4.2), длина межмолекулярных водородных связей NH···OC в кристалле амида 44 составляет 2.111 Å.

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
Si1-O1	1.6772(9)	O1-Si1-C6	104.42(5)	C6-Si1-O1-C4	-174.56(9)
Si1-C7	1.8557(13)	C6-Si1-C7	111.93(6)	N1-C3-C4-O1	3.48(15)
O1-C4	1.3742(13)	C6-Si1-C5	111.38(6)	N1-C3-C8-C9	174.15(11)
N1-C2	1.3548(14)	C4-O1-Si1	122.84(7)	C7-Si1-O1-C4	66.09(9)
C3-C4	1.4007(16)	O2-C2-N1	123.69(10)	C3-N1-C2-O2	7.72(18)
Si1-C6	1.8490(13)	N1-C2-C1	114.89(10)	C2-N1-C3-C8	37.29(17)
O2-C2	1.2324(14)	C8-C3-N1	122.49(10)	Si1-O1-C4-C11	-86.78(12)
N1-C3	1.4170(14)	O1-Si1-C7	108.16(5)	C8-C3-C4-O1	179.66(10)

Таблица 5.4.1. Геометрические параметры амида 44.

Данные ИК спектроскопии показывают, что в кристалле (КВг) молекулы соединения 44 полностью ассоциированы ($v_{NH} = 3290 \text{ см}^{-1}$), тогда как в разбавленных растворах в инертных средах (CCl₄) он существует в виде мономерных молекул, характеризующихся высокочастотной полосой поглощения v_{NH} при 3434 см⁻¹. Увеличение концентрации амида 44 в растворе приводит к появлению новой полосы поглощения при 3393 см⁻¹, которая принадлежит самоассоциатам. Спектральный сдвиг Δv_{NH} для соединения 44 составляет 41 см⁻¹, что ниже, чем у недавно исследованных N-

триметилсилиламидов [214]. Меньший спектральный сдвиг означает более слабую Н-связь в ассоциатах амида **44** по сравнению с амидами **41-43**.

Расчеты DFT (B3LYP/6-311+G**, BSSE коррекция) димера соединения 44 показывают, что образование этого простейшего ассоциата дает энергетический выигрыш в 3.90 ккал/моль, что ниже по сравнению с энергиями образования димеров N-триметилсилиламидов 41-43 [214]. Возможно, это обусловлено вовлечением NH-группы в образование BBC (рис. 5.4.3). Оптимизация молекулы 44 в газовой фазе приводит к незначительным изменениям её геометрии по сравнению с экспериментальной. Расчетная длина H-связи в димере соединения 44 составляет в 2.110 Å, что очень близко к экспериментальным данным.



Рис. 5.4.2. Межмолекулярные Н-связи в кристалле амида 44.



Рис.5.4.3. Бифуркационная Н-связь в димере амида 44.

Значение электронной плотности в КТ MBC NH····O=C по данным AIM анализа кристаллической структуры амида 44, составляет 0.0158 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле [1.1.5], равна 3.46 ккал/моль, что близко значению, полученному по формуле [1.1.1] (3.90 ккал/моль). Знак плотности локальной энергии в КТ MBC NH····O=C положительный, следовательно, характер BC в димере амида 44 электростатический.

5.5. 2,2,2-Трихлор-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид и 2,2,2-триметил-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид

2,2,2-Трихлор-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид **45** и 2,2,2-триметил-N-[(триметилсилил)метил]ацетамид **46** были получены взаимодействием N-[(триметилсилил)метил]амина с хлорангидридами соответствующих кислот (схема 5.5.1) [245].

Схема 5.5.1

 $RC(O)Cl + H_2NCH_2SiMe_3 \longrightarrow RC(O)NHCH_2SiMe_3$ $45, R = CCl_3$ $46, R = CMe_3$

На сегодняшний день структурные исследования N-силилированных амидов описаны только в нескольких статьях [247, 497, 498], многие аспекты [N-(триорганилсилил)метил]кислотно-основных свойств И структуры карбоксамидов R3SiCH₂NHCOR, содержащих геминальный фрагмент Si-C-N, до сих пор полностью не изучены. В КБСД содержатся данные о структурах амидов: ((2R)-2-метил-3-гидрокси-1-пропил)((1R)-1только двух таких (бензоиламино)-2-фенилэтил)дифенилсилана [499] N-(1)-И (фенилдиметилсилил)пропил)ацетамида [500]. Для амида 45 был выполнен РСА. Молекулярная структура этого соединения приведена на рис.5.5.1, основные геометрические характеристики молекулы даны в таблице 5.5.1.



Рис. 5.5.1. Молекулярная структура соединения 45

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в элементарной ячейке соединения **45** имеется одна кристаллографически независимая молекула. Длина связи Si-C составляет 1.898 Å, что близко к значениям этой связи в других подобных структурах [499, 500]. Валентный угол Si-CN, равный 111.2°, также очень близок к значениям в N-(1-(фенилдиметилсилил)пропил)ацетамиде (109.8°) [493] и ((2R)-2-метил-3-гидрокси-1-пропил)((1R)-1-(бензоиламино)-2-фенилэтил)дифенилсилане (113.7°C) [492]. Однако торсионный угол Si-C-N-C в амиде **45** намного острее (92.1°) по сравнению с вышеупомянутыми амидами, в которых он равен 102.4 и 122.6° соответственно, что, вероятно, связано с более объемными заместителями у атома кремния в последних двух структурах.

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
Cl1-C4	1.766(2)	C5-Si1-C1	110.8(1)	C3-N1-C2-Si1	-92.2(2)
Cl2-C4	1.764(2)	C6-Si1-C1	110.8(1)	C5-Si1-C2-N1	57.0(2)
Cl3-C4	1.774(2)	C5-Si1-C2	108.5(1)	C6-Si1-C2-N1	-62.4(2)
Si1-C5	1.860(2)	C1-Si1-C2	108.0(1)	C1-Si1-C2-N1	177.3(1)
Si1-C6	1.860(2)	N1-C3-C4	115.7(2)	C2-N1-C3-O1	-3.5(3)
Si1-C1	1.861(2)	Cl2-C4-Cl1	107.9(1)	C2-N1-C3-C4	178.6(2)
Si1-C2	1.898(2)	C3-N1-C2	121.5(2)	01-C3-C4-Cl2	35.8(2)
O1-C3	1.223(2)	N1-C2-Si1	111.2(1)	N1-C3-C4-Cl2	-146.1(2)
N1-C3	1.325(2)	01-C3-N1	125.9(2)	O1-C3-C4-Cl1	156.8(2)
N1-C2	1.471(2)	O1-C3-C4	118.3(2)	N1-C3-C4-Cl1	-25.1(2)
C3-C4	1.558(3)	C3-C4-Cl1	113.8(1)	01-C3-C4-Cl3	-82.6(2)

Таблица 5.5.1. Геометрические параметры амида 45

В кристалле молекулы амида **45** связаны друг с другом в бесконечные ленты межмолекулярными водородными связями NH····O=C длиной 2.106 Å (рис. 5.5.2a), мотив BC – цепочечный *C*. Кроме того, атомы Cl образуют короткие контакты с атомами водорода метильных групп длиной 2.85-2.95 Å, обеспечивая адгезию между слоями и образование трехмерной сетки (рис. 5.5.26). В таблице 5.5.2 приведены экспериментальные (для амида **45**) и рассчитанные (для амидов **45** и **46**) геометрические характеристики. Эти данные показывают, что для амида **45** имеется хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими данными. Согласно расчетам, длина MBC NH···O=C, а также длины связей C-N и C=O в хлорированном амиде **45** короче, чем в амиде **46**, а H-связь в амиде **46** ближе к линейной.

Таблица 5.5.2. Экспериментальные и теоретические длины свя	ізей (Å) и углы
(°) ВС у амидов 45 и 46 .	

Амид	N-H	<i>l</i> N-H…O	<n-h…o< th=""><th>N…O</th><th>C=O</th><th>C-N</th></n-h…o<>	N…O	C=O	C-N
45 (эксп.)	0.88	2.106	145.6	2.876	1.222	1.325
45 (расч.)	1.01	2.071	148.7	2.983	1.219	1.338
46 (расч.)	1.01	2.106	151.1	3.030	1.230	1.357



Рис. 5.5.2. Н-связи (а) и короткие контакты CH…Cl (б) в кристалле амида 45.

Согласно данным ИК спектроскопии, в кристалле (КВг) амиды **45** и **46** полностью ассоциированы, в растворе CCl_4 существуют в смеси мономерных и Н-связанных молекул (таблица 5.5.3). Спектральный сдвиг полосы поглощения свободных NH-групп амида **45** в растворе составляет почти 30 см⁻¹ в низкочастотную область относительно v_{NH} амида **46**. Полоса поглощения карбонильной группы $v_{C=0}$ амида **45** смещена в высокочастотную область спектра на ~50 см⁻¹ по сравнению с $v_{C=0}$ амида **46**. Эти спектральные изменения связаны с наличием электроноакцепторной группы CCl_3 в молекуле амида **45**. Интересно отметить, что частота $v_{C=0}$ амида **45** в KBr (1686 см⁻¹) близка к
частоте $v_{C=0}$ у N-метилтрихлорметилацетамида (1695 см⁻¹) [501], а частота $v_{C=0}$ амида **46** (1624 см⁻¹) практически совпадает с частотой N-метилацетамида (1630 см⁻¹) [501]. Таким образом, можно сказать, что присутствие SiMe₃-заместителя в амидах **45** и **46** практически не влияет на спектроскопическую основность С=О-группы.

Таблица 5.5.3. Данные ИК спектроскопии для амидов **45** и **46**: колебательные частоты свободных и связанных NH- и C=O- групп (*v*NH, см⁻¹, KBr, CCl₄).

Амид	KBr		CCl_4				
	vNHсвяз	vC=O	vNHсвоб	vNHсвяз	ΔvNH	vC=O	
45	3342	1686	3445	3380	65	1716	
46	3335	1624	3477	3394	83	1664	

Сравнение поведения амидов 45 и 46 в растворе CCl_4 с ранее изученными N-триметилсилилацетамидом 41, N-триметилсилилтрифторацетамидом 42 и Nтриметилсилбензамидом 43 [214] свидетельствует 0 наличии синего (гипсохромного) сдвига частот валентных колебаний свободных и связанных NH-групп амидов 45 и 46 по сравнению с частотами v_{NH} вышеупомянутых амидов (3425, 3415 и 3430 см⁻¹ соответственно). Этот сдвиг составляет почти 50 cm^{-1} для амида **46** (3477 cm^{-1}) по отношению к N-триметилсилилацетамиду **41** (3425 см⁻¹), которые отличаются только наличием группы СН₂ между атомами Si и N в структуре первого. Кроме того, частота v_{NH} амида 46 практически совпадает с частотой для N-метилацетамида (3476 см⁻¹) [502]. Эти данные свидетельствуют о незначительном влиянии триметилсилильного заместителя на спектроскопическую NH-кислотность амидов, содержащих геминальный фрагмент Si-С-N.

Для лучшего согласования расчетных частот колебаний с экспериментальными в соответствии с базой данных сравнительного анализа вычислительной химии NIST [443] мы использовали масштабирующий коэффициент 0.967. В таблице 5.5.4 приведены вычисленные энергии и масштабированные частоты амидов **45** и **46** и их димеров. Из данных таблицы 5.5.4 видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными (например, спектральный сдвиг). Результаты квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311++G**, BSSE коррекция) показывают, что амид **45** в газовой фазе характеризуется образованием более сильных водородных связей по сравнению с амидом **46**: энергия образования димеров амида **45** и **46** составляют 4.83 и 3.98 ккал/моль соответственно.

Значение электронной плотности в КТ MBC NH····O=C по данным AIM анализа кристаллической структуры амида **45**, составляет 0.0170 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле [1.1.5], равна 3.91 ккал/моль, что ниже значения, полученного по формуле [1.1.1] (4.83 ккал/моль). Знак плотности локальной энергии в КТ MBC NH····O=C положительный, следовательно, характер BC в димере амида **45** электростатический.

Соединение	-Е, ат.ед.	$-\Delta E/-\Delta E$ кор,	l, Å	vNH,	ΔνΝΗ,	vC=O,	ΔνC=Ο,
		ккал/моль		см ⁻¹	см ⁻¹	см ⁻¹	см ⁻¹
45	2036.1803493			3503		1712	
Димер 45	4072.3706136	6.22 / 4.83	2.071	3447	56	1695	17
46	775.3124042			3535		1653	
Димер 46	1550.6323333	4.72 / 3.98	2.106	3461	74	1636	17

Таблица 5.5.4. Расчетные характеристики амидов 45 и 46 и их димеров.

Анализ данных (таблицы 5.5.3 и 5.5.4) показывает, что наличие электроноакцепторного заместителя CCl₃ в соединении **45** оказывает существенное влияние на его спектроскопическую NH-кислотность, тогда как влияние SiMe₃ группы менее выраженно.

С целью изучения влияния SiMe₃ группы на распределение электронной плотности в амидах **45** и **46**, был проведен NBO анализ. Энергия возмущения второго порядка $E^{(2)}$, показывающая степень орбитального взаимодействия НЭП атомов азота и кислорода с соответствующими несвязывающими орбиталями π^* и σ^* , приведена в таблице 5.5.5. Сравнение амида **46** с ранее исследованным N-триметилсилилацетамидом **41** [214] показывает, что в

последнем значение $E^{(2)}$ взаимодействия nN $\rightarrow \pi^*C=O$ примерно на 5 ккал/моль ниже по сравнению с амидом **46**, у которого атомы азота и кремния разделены группой CH₂. Вероятно, это вызвано прямым влиянием атома кремния на атом азота в амиде **41**.

В то же время, сравнивая силилированный трихлорацетамид **45** с силилированным трифторацетамидом **42** [214], можно отметить влияние более электроакцепторной группы CF₃ на взаимодействие $nN \rightarrow \pi^*C=O$, что проявляется в большем значении $E^{(2)}$ на 8-9 ккал/моль в амиде **42** (таблица 5.3.5) по сравнению с амидом **45** (таблица 5.5.5). Разница между значением $E^{(2)}$ $nN \rightarrow \pi^*C=O$ взаимодействия амида **45** и его углеродного аналога мала, около 2 ккал/моль, так же как в случае N-триметилсилилтрифторацетамида и N-третбутилтрифторацетамида [214].

Молекула	Взаимодействие	E ⁽²⁾ ,	Молекула	Взаимолействие	E ⁽²⁾ ,
		ккал/моль			ккал/моль
45	$n_N \rightarrow \sigma^*{}_{Si-C}$	2.56	46	$n_N \rightarrow \sigma^*{}_{Si-C}$	2.57
	$n_N \mathop{\longrightarrow} \pi^*{}_{C=O}$	61.46		$n_N \to \pi^*{}_{C=O}$	65.61
	$n_{O} \rightarrow {\sigma^{\ast}}_{N\text{-}C}$	22.48		$n_{O} \rightarrow \sigma^{*}{}_{N-C}$	24.15
	$n_{O} \rightarrow \sigma^{*}{}_{C\text{-}C}$	27.56		$n_{O} \rightarrow \sigma^{*}{}_{C\text{-}C}$	18.50

Таблица 5.5.5. Данные NBO анализа амидов 45 и 46.

Таким образом, присутствие группы CH_2SiMe_3 в амиде **46** увеличивает энергию внутримолекулярного взаимодействия NH-группы с π -системой C=O группы по сравнению с несилилированным структурным аналогом, но в присутствии в молекуле электроноакцепторного заместителя, такого как CCl₃ группа, энергия этого взаимодействия уменьшается.

Молекулярно-орбитальный (МО) анализ также широко используется для описания электронной структуры и химического поведения различных органических молекул, включая кремнийорганические, например, Siсодержащую бензойную кислоту и ее производные [465]. Теоретические результаты (дипольные моменты, значения энергии граничных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО и соответствующие энергетические щели ΔE), относящиеся к исследуемым молекулам, обобщены в таблице 5.5.6. Строение граничных молекулярных орбиталей для изученных молекул приведено на рис. 5.5.3.

Амид	Е _{НСМО} , эВ	Е _{взмо} , эВ	ΔЕ, эВ	μ,Д
45	-1.521	-7.303	5.78	4.24
46	-0.576	-6.661	6.08	3.92

Таблица 5.5.6. Данные МО анализа амидов 45 и 46.



Рис. 5.5.3. Строение граничных молекулярных орбиталей для оптимизированных структур соединений 45 и 46.

Довольно большие значения ΔE (> 5 эВ) предполагают хорошую химическую стабильность исследуемых соединений, сравнение с углеродными аналогами показало повышение реакционной способности и снижение гидрофобных свойств амидов **45** и **46**. Как видно из рис. 5.5.3, ВЗМО

представляет собой делокализованную орбиталь, электронная плотность в которой распределена на амидном фрагменте, особенно вдоль связей С–N и карбоксильных групп. Электронная плотность НСМО распределена по группе CCl₃ в амиде **45**, в отличие от этого в амиде **46** она делокализована в основном вблизи атомов водорода NH-групп.

Таким образом, данные ИК спектроскопии показывают, что наличие CCl₃ группы увеличивает спектроскопическую кислотность амида **45** по сравнению с амидом **46**, в то время как присутствие SiMe₃-группы не оказывает существенного влияния на спектроскопическую кислотность NH-группы этих амидов. Согласно данным NBO-анализа, на величину $E^{(2)}$ взаимодействия nN $\rightarrow \pi^*C=O$ в амидах **45** и **46** существенное влияние оказывает как наличие геминального фрагмента Si–C–N, так и группы CCl₃. МО анализ показывает увеличение протофильности и реакционной способности амидов **45** и **46** по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами.

5.6. Заключение

Анализ надмолекулярной структуры силилированных амидов показал преимущественное образование циклических димеров сульфонамидами и линейных самоассоциатов ацетамидами. Энергия образования самоассоциатов силил-амидов, оцененная методом B3LYP/6-311G** (BSSE коррекция), колеблется в пределах 3.2-7.0 ккал/моль, длины BC составляют примерно 2.1-2.3 Å. Метод M062X/6-311+G** даёт более низкие значения энергии BC (2.5-3.4 ккал/моль). Однако этот факт говорит скорее в пользу последнего. Как показано выше для N-метилтрифламида энергия его самоассоциатов, оцененная экспериментально, примерно на 2 ккал/моль ниже расчетной.

Амид	Самоассоциат	Длина Н-связи NH…O (эксп. / теор.), Å	Спектральный сдвиг (эксп., CCl ₄), см ⁻¹	Энергия ВС (теор.), ккал/моль	Протокол расчёта
36	Линейные	- / 1.969	116	5.48	B3LYP/6-311++G**
37	Циклические	2.117 / 1.898	148	6.34	B3LYP/6-311++G**
38	Циклические	- / 1.934	149	5.30	B3LYP/6-311++G**
39	Циклические	2.281 / 2.187	64	3.37	M062X/6-311+G**
40	Циклические	2.294 / 2.294	210	2.50	M062X/6-311+G**
41	Линейные	2.103 /	102	4.98	B3LYP/6-311++G**
42	Линейные	2.123 /	80	3.68	B3LYP/6-311++G**
43	Линейные	2.133 /	65	4.25	B3LYP/6-311++G**
44	Линейные	2.111 /	41	3.90	B3LYP/6-311++G**
45	Линейные	2.106 /2.071	65	4.83	B3LYP/6-311++G**
46	Линейные	- / 2.106	83	3.98	B3LYP/6-311++G**

Таблица 5.6. Характеристики ВС силил-амидов 36-46

ГЛАВА 6. СОЕДИНЕНИЯ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ С КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗЬЮ Si←O и Si←N

6.1. N-[Дифтор(метил)силил]карбоксамиды

N-(Силилметил)амиды карбоновых кислот широко используются в синтетической органической химии как прекурсоры 1.3-диполярных нестабилизированных азометинилидов, они проявляют низкую токсичность и биологическую активность. N-[(Галогендиметилсилил)метил]амиды, -лактамы и -мочевины RC(O)NR'CH₂SiMe₂X являются яркими представителями (O-Si) хелатных соединений пентакоординированного кремния. Исследование их структуры методами РСА, ЯМР, ИК спектроскопии и квантовой химии позволило установить основные закономерности строения соединений с координационой связью C=O→Si. Однако влияние структуры лиганда на образование и строение этих соединений остается малоизученным. Нами особенности (O-Si)изучены структурные ряда новых хелатных N(силилметил)амидов 47-54 (Схема 6.1.1), методом AIM анализа определены значения энергии координационой связи C=O→Si.



N-[Дифтор(метил)силил]метил-N-метиацетамид **47** был получен по реакции ClCH₂SiMeF₂ с N-триметилсилил-N-метилацетамидом (Схема 6.1.2) [291]. N-{[Дифтор(метил)силил]метил}бензанилид **48** и фенил-N-фенил-N-

{[дифтор(метил)силил]метил}карбамат **49** получены по реакции ClCH₂SiMeF₂ с N-триметилсилилбензанилидом и фенил-N-фенил-N-триметилсилилкарбаматом соответственно [291]. Молекулярные структуры амидов **47-49** приведены на рис. 6.1.1, ключевые длины связей, валентные и торсионные углы даны в табл. 6.1.1.





Рис. 6.1.1. Молекулярные структуры амидов 47-49

Амид	Связь	l, Å	Валентный	φ, °	Торсионный	θ, °
			угол		угол	
47	Si1-F1	1.619(2)	F1-Si1-F2	93.2(1)	Si1-O1-C2-N1	-1.5(3)
	Si1-F2	1.686(2)	F1-Si1-C3	115.5(1)	Si1-O1-C2-C1	179.8(2)
	Si1-C3	1.852(3)	F2-Si1-C3	98.9(1)	C5-N1-C2-O1	177.7(2)
	Si1-C4	1.890(3)	F1-Si1-C4	121.2(1)	C4-N1-C2-O1	-3.5(3)
	Si1-O1	1.969(2)	F2-Si1-C4	91.9(1)	C5-N1-C2-C1	-3.6(3)
	O1-C2	1.277(3)	C3-Si1-C4	121.5(1)	C4-N1-C2-C1	175.2(2)
	N1-C2	1.317(3)	F1-Si1-O1	84.7(1)	C2-N1-C4-Si1	6.9(2)
	N1-C5	1.455(3)	F2-Si1-O1	171.7(1)	C5-N1-C4-Si1	-174.3(2)
	N1-C4	1.461(3)	C3-Si1-O1	89.3(1)	F1-Si1-C4-N1	-84.7 (2)
	C1-C2	1.490(3)	O1-C2-C1	119.7(2)	C3-Si1-C4- N1	78.8(2)
48	Si1-F1	1.661(1)	F2-Si1-F1	94.1(1)	F1-Si1-C5-N1	179.0(1)
	Si1-F2	1.615(1)	F1-Si1-C5	92.0(1)	C4-N1-C6-O1	173.5(1)
	Si1-C13	1.853(2)	C6-N1-C4	125.8(1)	C13-Si1-C5-N1	-78.9(1)
	Si1-C5	1.888(2)	C13-Si1-C5	123.9(1)	01-Si1-C5-N1	3.3(1)
	Si1-O1	2.000(1)	F1-Si1-O1	172.5(1)	C1-C2-C3-C4	1.0(2)
	O1-C6	1.271(2)	C5-Si1-O1	81.9(1)	C2-C3-C4-N1	178.8(1)
	C5-N1	1.468(2)	C6-O1-Si1	113.8(1)	C3-C4-N1-C6	134.2(2)
	C1-C2	1.395(2)	N1-C5-Si1	111.4(1)	Si1-C5-N1-C6	-1.1(2)
	N1-C6	1.334(2)	C3-C2-C1	120.1(1)	Si1-O1-C6-N1	6.4(2)
	C6-C7	1.480(2)	C3-C4-N1	118.9(1)	Si1-O1-C6-C7	-171.9(1)
49	Si1-F1	1.601(1)	F1-Si1-F2	96.8(1)	C15-C1-C2-C3	0.7(3)
	Si1-F2	1.632(1)	F1-Si1-C10	115.4(1)	C2-C3-C4-O1	-177.2(2)
	Si1-C10	1.838(2)	C10-Si1-C11	123.4(1)	C5-O1-C4-C3	-100.4(2)
	Si1-C11	1.878(2)	F1-Si1-O2	81.9(1)	Si1-O2-C5-N1	2.8(2)
	Si1-O2	2.176(2)	C10-Si1-O2	86.1(1)	Si1-O2-C5-O1	-179.7(1)
	O1-C5	1.342(2)	C5-O1-C4	116.0(2)	C4-O1-C5-O2	12.6(3)
	O1-C4	1.425(2)	C5-O2-Si1	109.5(1)	C11-N1-C5-O2	6.8(3)
	N1-C5	1.341(2)	C5-N1-C6	126.1(2)	C4-O1-C5-N1	-169.8(2)
	C1-C2	1.387(3)	C1-C2-C3	120.5(2)	C5-N1-C6-C7	-144.5(2)
	C2-C3	1.394(3)	N1-C11-Si1	114.3(1)	F1-Si1-C11-N1	87.2(2)

Таблица 6.1.1. Структурные параметры амидов 47-49

В литературе имеются сведения о синтезе и стереодинамическом поведении нескольких дифторсиланов (Схема 6.1.3) [275, 276, 503-505].



Схема 6.1.3

Атомы кремния в молекулах соединений **47-49** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами О и F в аксиальном положении, а один атом F и два атома C – в экваториальных положениях. Структура (O-Si) хелатных гетероциклов амидов **47-49** типична для метилдифторсиланов, содержащих пентакоординированный атом кремния [275, 276, 503-505].

Структура N-[дифтор(метил)силил]метил-N-метилацетамида ранее была доказана методом PCA [505], однако на текущий момент эти данные недоступны в КБСД. Длина внутримолекулярной координационной связи C=O→Si в амиде 47 составляет 1.969 Å. Длины аксиальной Si-F_{ax} и экваториальной Si-F_{eq} связей различаются на 0.067 Å (1.668 и 1.619 Å соответственно). Длина координационной связи Si–O в молекуле соединения 47 немного короче по сравнению с таковой в установленной ранее структуре [505], что связано очевидно с разными условиями проведения РСА (разный температурный режим) (Таблица 6.1.2).

Связь	<i>l</i> , Å при 100 К	l', Å при 298 К [505]	Δ_{l-l} , Å
Si1-F1	1.619	1.610	+0.009
Si1-F2	1.686	1.651	+ 0,035
Si1-C3	1.852	1.849	+ 0,003
Si1-C4	1.890	1.876	+0,014
Si1-O1	1.969	1.985	-0,016
O1-C2	1.277	1.273	+0.004
N1-C2	1.317	1.308	+0.009
N1-C5	1.455	1.457	-0.002
N1-C4	1.461	1.462	-0.001
C1-C2	1.490	1.488	+0.002

Таблица 6.1.2. Сравнение длин связей в амиде 47 при 100 и 298 К

Из данных таблицы 6.1.2 следует, что геометрические параметры молекулы соединения 47 в целом согласуются с описанными ранее [505]. Исключение составляют только разности длин связей осевого фрагмента C=O→Si-F_{ax} и Si-CH₂. Простое объяснение состоит в том, что при нагревании кристалла наблюдается тепловое расширение. Тем не менее нельзя не отметить, что R-фактор для обоих экспериментов равен 0.03, но более раннее было сделано при 25°С. Влияние температуры на степень внутримолекулярного координационного взаимодействия $D \rightarrow Si$ (D = N или O) в растворе соединений пентакоординированного кремния часто обсуждалось [504–507]. Не исключено, наблюдаемая связей определяется что разница ЛЛИН высокой чувствительностью гипервалентной связи к действию температуры. Изменение длин координационных связей в комплексах с изменениями температуры было отмечено в недавних публикациях [508-510].

По литературным данным, длина аксиальных связей Si–F в молекулах дифторсиланов варьируется от 1.638 до 1.668 Å, а расстояние C=O→Si от 1.951 до 2.169 Å. [275, 276, 503-505]. В амиде **48** расстояния Si-F составляют 1.615 и

1.661 Å, в амиде **49** – 1.601 и 1.632 Å. Длины связей Si-Fax и Si-O в амидах **47**– **49** являются типичными для координации [3+2] [511]. Степень тригональной бипирамидальности (%), рассчитанная по формулам Тамао [512, 513]:

$$\eta \alpha = \frac{109.5 - \sum_{n=1}^{3} \theta_n}{109.5 - 90} \times 100\% \qquad \qquad \eta \varepsilon = \frac{\sum_{n=1}^{3} \theta_n - 109.5}{120 - 109.5} \times 100\%$$

где θ_n – углы между аксиальными и экваториальными связями у атома кремния, для соединений **47–49** составляет $\eta ax = 76$, 74 и 61% соответственно, $\eta eq = 99$, 93 и 84 % соответственно. Средние значения экваториальных углов вокруг атома кремния составляют 119.4, 119.2 и 118.3° для соединения **47–49** соответственно. Эти данные указывают на ослабление координации в ряду **47** > **48** > **49**. Длины координационных связей Si-O увеличиваются в ряду **47** < **48** < **49** (1.969(2), 2.000(1) и 2.176(2) Å соответственно), что подтверждает сделанное ранее заключение о влиянии на длину координационной связи заместителей при азоте и карбонильном углероде [248-250].

Кристаллическая структура амидов **47-49** формируется за счет коротких контактов между атомами фтора и водорода бензольных колец соседних молекул, длины коротких контактов F····H-C составляют 2.5-2.7 Å (рис.6.1.2).



а



Рис. 6.1.2. Короткие контакты в кристаллах амидов 47-49 (а-в)

6.2. N-[(Трифторсилил)метил]карбоксанилиды

N-(Трифторметил)силил-N-фенилацетамид **50** был получен в результате реакции N-триметилсилил-N-фенилацетамида с ClCH2SiF₃ в растворе CHCl₃

[292]. N-[(Трифторметил)силил]ацетанилид **51** был получен по реакции (хлорметил)трифторсилана с бензанилидом в среде бензола в присутствии ДБУ (DBU) в качестве основания [292]. На рисунке 6.2.1 приведены молекулярные структуры этих амидов, основные длины связей и угды даны в таблице 6.2.1.



Рис. 6.2.1. Молекулярные структуры силанов 50 и 51

Длина внутримолекулярной дательной связи C=O \rightarrow Si в соединениях 50 и 51 составляет 1.893 и 1.915 Å соответственно. Длины аксиальных связей Si–Fax составляют 1.637 и 1.629 Å, обе величины больше длин экваториальных связей Si–Feq (Δl составляет ~0.055 Å и ~0.036 Å для соединений 50 и 51 соответственно). Выход атома кремния из экваториальной плоскости, образованной атомами C, F и F, составляет 0.124 Å и 0.134 Å для 50 и 51 соответственно.

Степень бипирамидальности тригональной бипирамиды кремния, оцененная по формуле Тамао, составляет 79 и 76 % (η*ax*, %) и 96 и 94 % (η*eq*, %) для соединений **50** и **51** соответственно. Значения выше η*ax* определенных нами для N-[дифтор(метил)силил]карбоксамидов (61–76 %) [291]. Сравнение этих результатов с данными, полученными для других трифторсиланов [514-519] (схема 6.2.1) однозначно свидетельствует о том, что структура (O-Si) хелатного гетероцикла в амидах 50 и 51 типична для трифторсиланов, пентакоординированный атом кремния. Отметим, содержащих что внутримолекулярное взаимодействие C=O→Si Nдативное В [(трифторсилил)метил]карбоксанилидах RC(O)NPhCH₂SiF₃ слабее, чем в N-[(трифторсилил)метил]-N-метилкарбоксамидах RC(O)NMeCH₂SiF₃. На ЭТО указывает удлинение дательной связи C=O→Si в соединениях 50 и 51 по сравнению с их N-Ме замещенными аналогами [514-516].

Compound	Bond	l, Å	Angle	φ, °	Torsion angle	θ, °
50	Si1-F1	1.580(2)	F1-Si1-F3	111.6(1)	C1-N1-C3-C4	-75.6(3)
	Si1-F2	1.637(2)	F1-Si1-F2	94.8(1)	Si1-C1-N1-C3	175.8(2)
	Si1-F3	1.584(2)	F3-Si1-F2	93.9(1)	C7-N1-C3-C4	102.4(3)
	Si1-C1	1.866(3)	F1-Si1-C1	121.7(2)	O1-Si1-C1-N1	2.1(2)
	Si1-O1	1.893(2)	F1-Si1-O1	87.5(1)	Si1-C1-N1-C7	-2.3(3)
	O1-C7	1.269(3)	C1-Si1-O1	83.9(1)	F2-Si1-C1-N1	-179.0(2)
	N1-C7	1.318(3)	C7-N1-C1	114.4(2)	F1-Si1-C1-N1	-81.2(3)
	N1-C3	1.443(3)	N1-C1-Si1	109.3(2)	F3-Si1-C1-N1	83.7(3)
	N1-C1	1.464(3)	C7-O1-Si1	115.0(2)	Si1-O1-C7-N1	0.8(3)
	C3-C4	1.379(3)	F3-Si1-O1	86.7(1)	C3-C4-C5-C6	0.5(4)
	C4-C5	1.384(4)	F2-Si1-O1	177.2(1)	N1-C3-C4-C5	177.7(2)
51	Si1-F2	1.590(1)	F2-Si1-F3	110.7(1)	C10-C1-C2-C3	0.3(2)
	Si1-F3	1.596(1)	F2-Si1-F1	96.3(1)	C1-C2-C3-C4	-0.8(2)
	Si1-F1	1.629(1)	F3-Si1-F1	94.2(1)	C2-C3-C4-C11	0.3(2)
	Si1-C12	1.884(2)	F2-Si1-C12	122.8(1)	C2-C3-C4-C5	175.4(1)
	Si1-O1	1.915(1)	F2-Si1-O1	87.0(1)	Si1-O1-C5-N1	-4.4(2)
	01-C5	1.276(2)	C12-Si1-O1	83.5(1)	Si1-01-C5-C4	177.3(1)
	N1-C5	1.325(2)	C5-O1-Si1	114.5(1)	C6-N1-C5-O1	165.2(1)
	N1-C12	1.473(2)	C5-N1-C6	125.5(1)	C12-N1-C5-O1	-1.1(2)
	N1-C6	1.443(2)	C10-C1-C2	120.3(2)	C6-N1-C5-C4	-16.6(2)
	C1-C2	1.392(2)	F3-Si1-O1	86.0(1)	C12-N1-C5-C4	177.1(1)
	C2-C3	1.389(2)	F1-Si1-O1	176.4(1)	C11-C4-C5-O1	136.5(2)

Таблица 6.2.1. Геометрические параметры амидов 50 и 51

Схема 6.2.1



Кристаллическая структура амидов **50** и **51** формируется за счет коротких контактов между атомами фтора и водорода бензольных колец соседних молекул, длины коротких контактов F^{···}H-C составляют ~2.4-2.7 Å (рис.6.2.2).



232



Рис. 6.2.1. Короткие контакты в кристаллах амидов **50** (а) и **51** (б)

Амид **51** отличается от вышерассмотренного амида **48** только наличием третьего атома фтора вместо метильной группы. Однако при сравнении данных таблиц 6.1.1 и 6.2.1 видно, что геометрические параметры этих соединений существенно отличаются. Длина координационой связи C=O \rightarrow Si в соединении **51** значительно короче (0.085 Å). Углы между плоскостями бензольных колец равны 55.6 и 64.3 в **48** и **51** соответственно (рис. 6.2.3).



Рис. 6.2.3. Углы между плоскостями бензольных колец в молекулах 48 и 51.

6.3. N-[(Хлор)метил]карбоксамиды

N-[Дихлор(метил)силил]метил-N-метилацетамид 52 получен взаимодействием (хлорметил)метилдихлорсилана с N-(триметилсилил)-Nметилацетамидом в среде бензола [520]. Удалось выделить сольватный сокристалл амида **52** с бензолом, для которого был выполнен РСА. Полученная молекулярная структура приведена на рисунке 6.3.1, а геометрические параметры амида **52** – в таблице 6.3.1.



Рис. 6.3.1. Молекулярная структура со-кристалла амида 52 с бензолом.

Таблица 6.3.1. Геометрические характеристики соединения 52	2
--	---

Связь	l, Å	Вал. угол	φ, °	Торс. угол	θ, °
Cl1-Si1	2.270(1)	Cl1-Si1-O1	172.7(1)	C3-C1-C2-C3	0.2(3)
Si1-C4	1.850(1)	C4-Si1-O1	91.6(1)	C1-C2-C3-C1	-0.2(3)
Si1-C5	1.887(1)	C4-Si1-Cl2	115.7(1)	C7-N1-C5-Si1	2.4(1)
Si1-O1	1.903(1)	O1-Si1-Cl2	89.6(1)	C6-N1-C5-Si1	-177.3(1)
Si1-Cl2	2.089(1)	C7-O1-Si1	114.1(1)	C4-Si1-C5-N1	-90.2(1)
O1-C7	1.287(2)	C7-N1-C6	126.1(1)	O1-Si1-C5-N1	-2.7(1)
N1-C7	1.312(2)	N1-C5-Si1	108.9(1)	Cl2-Si1-C5-N1	83.8(1)
N1-C6	1.462(2)	01-C7-N1	117.8(1)	Si1-O1-C7-N1	-2.1(2)
N1-C5	1.464(2)	N1-C7-C8	122.9(1)	C5-N1-C7-C8	-179.9(1)

В литературе практически не встречается данных о кристаллической структуре аналогов амида **52** с двумя атомами хлора при атоме кремния. Нам удалось обнаружить только одну работу [520], в которой описаны молекулярные и кристаллические структуры (O-Si)-хелатных (лактамо-N-

Как метил)дихлорсиланов. работе [520] N-И описанных В В (дихлорметилсилилметил)гексагидроазепин-2-оне N-(дихлорметилокси-И силилметил) гексагидроазепин-2-оне, а также в ряде дифтор- [275, 283, 507] и монохлор- [278, 283, 508] замещенных производных, в молекуле амида 52 пентакоординированный атом кремния находится в центре тригональнобипирамидального полиэдра. Выход атома кремния из экваториальной плоскости, образованной атомами C4, C5 и Cl2_(e) в сторону атома Cl1_(a) составляет 0.056 Å. Степени бипирамидальности ТВР (%), оцененная по формулам Тамао [512, 513], составляют 91.3 % (*nax*) и 99 % (*neg*). Угол СШ- $172.7(1)^{\circ}$ Si1-01 равен что близко к значению ЭТОГО Nугла В (дихлорметилсилилметил)-гексагидроазепин-2-оне (173.3°) N-И (дихлорметилокси)-N-(силилметил)гексагидроазепин-2-оне $(173.8^{\circ}).$ Ллины связей Si-Cl_{ax} и Si-O составляют 2.270(1) и 1.903(1) соответственно, что также близко к значениям в N-(дихлорметилсилилметил)-гексагидроазепин-2-оне (2.256 и 1.906 Å) и N-(дихлорметилокси)(силилметил)-гексагидроазепин-2-оне (2.236 и 1.885 Å), но меньше значений длин этих связей в монохлорзамещенных структурных аналогах [259-261] (средние значения 2.300 и 1.955 Å). По сравнению с дифторзамещенными амидами [278, 279], связь Si-O в амиде 52 на 0.05-0.15 Å короче. Длины связей Si-Cl_{акс} и Si-O в амиде **52** типичны для [3+2] бипирамидальной координации [511].

В кристалле молекулы амида **52** образуют слоистую структуру, которая формируется за счет коротких контактов между атомом хлора и атомами водорода метильных групп соседних молекул (рис. 6.3.2). Длины межмолекулярных связей СІ[…]Н–С составляют 2.869 и 2.826 Å. Кроме того, атомы водорода метильной группы соединения **52** участвуют в π -стэкинге с молекулой бензола, расстояние от Н атома до центроида бензольного кольца равно 2.889 Å (рис. 6.3.2).



Рис. 6.3.2. Короткие контакты Cl[…]H-C и *π*-стэкинг в кристалле соединения **52**.

N-(хлордиметилсилилметил)-N-метилпиваламид **53** и N-(хлордиметилсилилметил)бензанилид **54** получены с помощью реакций пересилилирования N-триметилсилильных производных соответствующих карбоксамидов (или N-триметилсилил-N-метиламида пивалевой кислоты) и N-(триметилсилил)бензанилида (хлорметил)диметилхлорсиланом в среде гексана [521].



Рис. 6.3.3. Молекулярные структуры амидов 53 и 54.

Амид	Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
53	Si1-C7	1.862(2)	C7-Si1-C4	119.5(1)	Si1-O1-C3-N1	2.5(2)
	Si1-C4	1.867(2)	C7-Si1-O1	91.1(1)	Si1-O1-C3-C2	-176.5(1)
	Si1-C8	1.887(2)	C4-Si1-O1	90.3(1)	C6-C2-C3-O1	-0.6(2)
	Si1-O1	1.943(1)	C8-Si1-O1	82.8(1)	C1-C2-C3-O1	-118.9(2)
	Si1-Cl1	2.325(1)	C7-Si1-Cl1	93.4(1)	C5-C2-C3-O1	117.2(2)
	O1-C3	1.275(2)	O1-Si1-Cl1	170.9(1)	C6-C2-C3-N1	-179.5(2)
	C1-C2	1.533(2)	C3-O1-Si1	115.1(1)	C1-C2-C3-N1	62.2(2)
	C2-C3	1.527(2)	C3-C2-C1	111.3(1)	O1-C3-N1-C9	-178.7(2)
	C2-C6	1.532(2)	O1-C3-N1	116.9(1)	C2-C3-N1-C9	0.1(2)
	C2-C5	1.540(2)	O1-C3-C2	118.1(1)	C3-N1-C8-Si1	0.9(2)
	C3-N1	1.322(2)	N1-C3-C2	125.0(1)	C7-Si1-C8-N1	87.2(1)
	N1-C9	1.460(2)	C3-N1-C9	129.2(1)	O1-Si1-C8-N1	0.3(1)
	N1-C8	1.470(2)	N1-C8-Si1	110.0(1)	Cl1-Si1-C8-N1	-179.9(1)
54	Cl1-Si1	2.299(1)	C12-Si1-C11	117.5(1)	C16-C1-C2-C3	-0.9(3)
	Si1-C12	1.860(2)	C12-Si1-C10	123.0(1)	C1-C2-C3-C4	0.3(3)
	Si1-C11	1.860(2)	C12-Si1-O1	90.2(1)	C2-C3-C4-C15	1.0(3)
	Si1-C10	1.888(2)	C10-Si1-O1	82.1(1)	C2-C3-C4-N1	177.6(2)
	Si1-O1	1.976(1)	C12-Si1-Cl1	94.4(1)	C5-N1-C4-C15	-53.9(2)
	O1-C5	1.272(2)	O1-Si1-Cl1	169.4(1)	C10-N1-C4-C15	122.9(2)
	N1-C5	1.332(2)	C5-O1-Si1	114.7(1)	C5-N1-C4-C3	129.5(2)
	C1-C2	1.385(3)	C5-N1-C4	127.3(1)	C10-N1-C4-C3	-53.6(2)
	C1-C16	1.391(3)	C5-N1-C10	114.5(1)	Si1-O1-C5-N1	1.9(2)
	C2-C3	1.392(3)	C4-N1-C10	118.1(1)	Si1-O1-C5-C6	-175.6(1)
	C3-C4	1.394(2)	C2-C1-C16	120.1(2)	C4-N1-C5-O1	172.7(2)
	C4-C15	1.392(2)	C3-C4-N1	118.3(2)	C4-N1-C5-C6	-10.0(3)
	C5-C6	1.481(2)	01-C5-N1	117.4(2)	01-C5-C6-C14	148.2(2)
	C6-C7	1.402(2)	N1-C5-C6	124.9(2)	N1-C5-C6-C14	-29.1(3)

Таблица 6.3.2. Некоторые геометрические параметры амидов 53 и 54

Атомы кремния в молекулах соединений **53** и **54** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, типичную для подобных структур [284, 522-526]. В экваториальных вершинах находятся атомы углерода, в аксиальных – ожидаемо, наиболее электроотрицательные атомы кислорода и хлора. Выход атома кремния из экваториальной плоскости в

сторону атома Cl составляет 0.070 и 0.064 Å в молекулах амидов 53 и 54 соответственно. Степени бипирамидальности ТВР (%), оцененная по формулам Тамао [512, 513], составляют 89.9 и 88.7 % (nax) и 98.8 и 98.6 % (neq) в соединениях 53 и 54 соответственно. Значение угла Cl-Si-O отличается от развернутого (180°) почти на 10° (170.9(1)° и 169.4(1)° в амидах 53 и 54 соответственно). Пятичленный гетероцикл в молекулах 53 и 54 почти плоский, выход атома Si из плоскости цикла составляет 0.02 Å и 0.05 Å соответственно. Длины связей Si-Cl составляют 2.325(1) и 2.299(1) Å в соединениях 53 и 54 соответственно. Связь Si-O в соединении 53 (1.943(1) Å) на 0.03 Å короче по сравнению с 54 (1.976(1) Å). Можно сказать, что наличие фенильных заместителей в структуре 54 обуславливает укорочение связи Si-Cl и удлиняет Si-O. Длины связей Si-Cl и Si-O типичны для тригонально-бипирамидальной координации [3+2] [260]. Значение длины связи Si-Cl в подобных структурах [284, 515-519] колеблется в пределах 2.264 – 2.335 Å, а длина координационной связи Si-O составляет 1.921 – 1.990 Å. Средние значения длин экваториальных связей Si-C равны 1.899 и 1.869 Å в амидах 53 и 54 соответственно. Сумма длин связей Si-Cl и Si-O в обоих соединениях почти одинакова и составляет 4.268 и 4.275 Å для амидов 53 и 54, что близко среднему значению суммы этих связей в подобных структурах (4.264 Å) [284, 522-526].

Кристаллическая структура амидов **53** и **54** формируется за счет коротких контактов между атомами хлора и водорода соседних молекул (Рис. 6.3.4). Длина связи между атомами хлора и водорода метильной группы в кристалле соединения **53** равна 2.884 Å, в кристалле соединения **54** короткий контакт между атомом хлора и водородом бензольного кольца также равен 2.884 Å.



Рис. 6.3.4. Короткие контакты Cl[…]H-Св кристаллах соединений 53 (а) и 54 (б).

6.4. Теоретическая оценка энергии координационой связи Si←O в N-[(галогенсилил)метил]карбоксамидах

Энергия координационных связей в амидах **47-54** была проанализирована с помощью квантово-топологической теории QTAIM. В таблице 6.4 суммированы топологические особенности критических точек связи (BCP): электронная плотность $\rho(\mathbf{rc})$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{rc})$ и потенциальная энергия $V(\mathbf{rc})$ (a.e.). Энергии координационных связей (E, ккал/моль) рассчитывались по формулам [1.1.5], [1.1.6], [1.17] (таблица 6.4).

Из экспериментальных данных таблицы 6.4 видно увеличение длины координационой связи в ряду фторсиланов **47-50** и ряду хлорсиланов **51-54**, очевидно обусловленное влиянием заместителей, а именно отрицательным

индуктивным эффектом при переходе от метильного заместителя (47, 51) к фенильному (48, 53) и оксифенильному (49), а также наличием одного (53, 54), двух (47-49, 52) или трех (50, 51) атомов галогенов. Связь Si←O в дифторсилане 47 не короче этой связи в дихлорсилане 52, как можно было бы предполагать исходя из значений электроотрицательности галогенов. Более того, величина $l_{Si\leftarrow O}$ в дихлорсилане **52** близка к длине этой связи в трифторсилане **51**. В ЭТОМ случае основную роль играет не электроотрицательность галогена, а его нуклеофугность.

Схема 6.4.1





Таблица 6.4. Топологические свойства ВСР $\rho(\mathbf{rc})$, $\Delta^2 \rho(\mathbf{rc})$, $V(\mathbf{rc})$, $G(\mathbf{r_c})$ и энергия координационной связи (*E*) в амидах **47-54**.

Амид	$l_{Si\leftarrow O}$, Å	$\rho(\mathbf{r}_{c}),$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c}),$	$-V(\mathbf{r}_{c}),$	$G(\mathbf{r}_{c}),$	Е,	Е, ккал/моль	
		ат.ед.	ат.ед.	ат.ед.	ат.ед.	[1.1.5]	[1.1.6]	[1.1.7]
47	1.969	0.066	0.2016	0.0979	0.0742	30.69	19.04	16.56
48	2.000	0.061	0.1697	0.0877	0.0651	27.49	17.05	14.79
49	2.176	0.045	0.0609	0.0465	0.0309	14.58	9.04	7.63
50	1.893	0.077	0.2976	0.1293	0.1018	40.55	25.15	22.02
51	1.915	0.074	0.2626	0.1202	0.0929	37.68	23.38	20.44
52	1.903	0.075	0.2818	0.1213	0.0959	38.03	23.59	20.63
53	1.943	0.068	0.2413	0.1040	0.0822	32.60	20.23	17.63
54	1.976	0.063	0.2009	0.0927	0.0715	29.06	18.03	15.66



Рис. 6.4.1. Зависимость энергии координационой связи Si←O от длины связи в ряду амидов **47-54**.

Экспериментальные данные подтверждаются данными AIM анализа: максимальные значения электронной плотности в критической точке связи $Si \leftarrow O \rho(r_c)$ и энергии $E_{Si\leftarrow O}$ соответствуют наименьшим значениям длины этой связи. На основе данных таблицы 6.4 получена экспоненциальная зависимость энергии координационой связи Si $\leftarrow O$, оценённой теоретически, от экспериментальной длины связи (рис. 6.4.1).

Значения электронной плотности (ат.ед.) в КТ связи Si—O для изученных нами силанов несколько превышают значения, полученные для (O–Si)-димеил-(N-ацетилацетамидометил)силанов (схема 6.4.2), структуры которых были рассчитаны различными теоретическими методами [286]. Так, по данным работы [286] $\rho(\mathbf{r}_c)$ в КТ связи Si—O в изученных хелатах составляет 0.24-0.29 e/Å³ или 0.034-0.042 ат.ед. (B3LYP/6-31G*). По данным [289] электронная плотность $\rho(\mathbf{r}_c)$ в КТ связи Si—O в 1-(хлордиметилсилилметил)-2-пиперидоне равна 0.25 e/Å³ или 0.037 ат.ед. (MP2/6-311++G(d,p)). Близкие значения $\rho(\mathbf{r}_c)$ в КТ связи Si—O получены для широкого ряда Si,Si'-замещенных N,N'- бис(силилметил)пропиленов [290], ее значения колеблются в пределах 0.132-0.416 е/Å³ или 0.019-0.062 ат.ед. (B3LYP/6-31G*).

Значения $\rho(r)$ в КТ связи Si—O для амидов **47-54** составляют 0.04-0.07 а.е., что близко к значениям, рассчитанным ранее для координационных связей в металлокомплексах (~ 0.03-0.07 а.е.) [142, 527]. Значения энергии КС в соединениях **47-54**, оцененной по формулам [1.1.6] и [1.1.7], значительно ниже значений, полученных по классическому уравнению Эспинозы [1.1.5], однако характер зависимости Екс от l_{Si} не меняется (рис.6.4.2).

Природа КС Si←O в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах **47-54** по данным AIM анализа, помимо электростатического, имеет характер частичного ковалентного связывания (значение плотности локальной энергии отрицательно, таблица 6.4) и в соответствии с литературными критериями [379] относится к «промежуточному» типу.







Рис. 6.4.2 Зависимость энергии координационой связи Si←O, оцененной по формулам [128] (а) и [130] (б) от длины связи в ряду амидов 47-54.

6.5. 1-(Иодметил)- и 1-(иодпропил)-силатраны

Расшифровка структуры двух производных иод(алкил)силатрана методом рентгеновской дифракции проведена нами с целью изучения геометрии молекул 1-(иодметил)- и 1-(иодпропил)силатранов ICH₂Si(OCH₂CH₂)₃N 55 и I(CH₂)₃Si(OCH₂CH₂)₃N 56 и установления зависимости индуктивного влияния атома иода на длину донорно-акцепторной связи N→Si через -CH₂- и -(CH₂)₃-Кристаллическая структура хлорпроизводных мостики [310]. аналогов силатранов 55 и 56 известна давно [529, 530], фармакологические исследования показали, что они имеют широкий спектр полезного биологического действия [77, 308], например, для 1-(хлорметил)силатрана выявлено стимулирующее влияние на биосинтез коллагена [309], препараты на его основе широко используются в медицине для решения проблем регенерации волосяного ближайший 1-(хлорметил)силатрана 1покрова. Олнако аналог (иодметил)силатран 55 изучен недостаточно.

1-(Иодметил)силатран **55** был получен по методике [531] реакцией (иодметил)триметоксисилана с трис(2-гидроксиэтил)амином с выходом 85%. Взаимодействием (иодпропил)триметоксисилана с трис(2-гидроксиэтил)амином [532] был получен 1-(иодпропил)силатран **56** с выходом 55%. После перекристаллизации из смеси хлороформ-гептан (1:1) были получены бесцветные кристаллы **55** и **56**, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Основные длины связей и валентные углы **55**, **56** и родственных им структур 1-(хлорметил)силатрана (R = CH₂Cl) [527], 1-(хлорпропил)силатрана (R = (CH₂)₃Cl) [528] и, для сравнения, самого метилсилатрана (R = CH₃) [533] приведены в табл. 6.5.1, нумерация атомов указана на рисунке 6.5.1.

Координационный полиэдр атома кремния в молекулах **55** и **56**, как и во всех силатранах – тригональная бипирамида. Геометрические характеристики молекул **55** и **56**, приведенные в табл. 6.3.1, практически совпадают или близки к длинам соответствующих связей и валентным углам в молекулах 1-

(хлорметил)силатрана [529], 1-(хлорпропил)силатрана [530] и метилсилатрана [533].



Рис. 6.5.1. Молекулы 1-(иодметил)- (а) и 1-(иодпропил)силатранов (б)

Атом иода, отделенный от силатранильного остова молекулы 56 триметиленовым мостиком, не оказывает значительного влияния на геометрию полиэдра атома кремния по сравнению с молекулой 55. Донорно-акцепторное атомов взаимодействие кремний-азот несколько ослаблено, как И В хлорзамещенных аналогах [529, 530]. Очевидно, происходит затухание индукционного эффекта атома иода, которое проявляется в удлинении координационной связи N \rightarrow Si на 0.05 Å в молекуле 56 по сравнению с 55. Аксиальный угол бипирамиды NSiC (176–178°) практически линейный, а выход атома кремния из экваториальной плоскости бипирамиды, образованной атомами кислорода, ΔSi в 56 больше чем в 55, и близок к верхней границе этого значения для большинства силатранов (0.22 Å) [77].

В молекуле **55** атом иода, три атома углерода пропильной цепи (CH₂)₃ и координационная связь N→Si находятся в одной плоскости, торсионные углы

ICH₂CH₂CH₂ (178.6°) и SiCH₂CH₂CH₂ (179.8°) почти 180°. В плоскости, проведенной через три атома углерода пропильной цепи, лежат не только атомы N, Si, I (выходы из нее атомов N, Si и I составляют 0.032, 0.007 и 0.05 Å, соответственно), но и атомы углерода C_6 (выход атома C_6 из этой плоскости равен всего лишь 0.01 Å).

Соелинение	Длины связей, Å							Угол, °
Соединение	Si-N	Si-C	Si-O	N-C _a	$C\alpha$ - C_{β}	C _β -O	NO	NSiC
55	2.118	1.897	1.655	1.474	1.515	1.419	2.556	176.0
56	2.162	1.882	1.668	1.470	1.521	1.417	2.570	178.0
$R = CH_2Cl [520]$	2.120	1.912	1.675	1.485	1.533	1.434	2.571	176.1
$R = (CH_2)_3 Cl [521]$	2.180	1.880	1.663	1.473	1.510	1.410	2.600	178.0
$R = CH_3 [524]$	2.160	1.880	1.679	1.473	1.525	1.421	2.572	180.0

Таблица 6.5.1. Геометрические параметры молекул 1- (иодметил)-, 1- (иодпропил)-силатранов **55** и **56** и родственных им структур.

Фрагменты кристаллической структуры соединений 55 и 56 приведены на рис. 6.5.2. В кристалле силатрана 55 молекулы связаны слабыми короткими контактами C6H···O1 длиной 2.662 Å. В кристалле молекулы 56 обнаружены сокращенные межмолекулярные контакты атомов кислорода с метильными группами CH₂ при атоме иода двух трансляционно-эквивалентных молекул длиной 2.382 и 2.483 Å соответственно, эти значения меньшие суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов О и H – 2.7 Å [527] (Рис. 6.3.2). Линейные углы O2HC1 = 175.9° и O3HC1 = 176.3° обозначают водородные связи, которые молекулы тримеры, формируя плотную «стягивают» В упаковку кристаллического пространства с позициями молекул «голова-хвост, головахвост». Каждый конкретный межмолекулярный контакт подвержен влиянию упаковки молекул таким образом, чтобы энергия всей структуры была минимальной, а ван-дер-Ваальсовы сферы должны «пружинить» [534]. Этой «пружиной», очевидно, в молекуле 56 становится иодпропильная группа атомов, связанная с атомом кремния. Такая упаковка молекул формирует в

кристалле 1-(иодпропил)силатрана бесконечные цепи, параллельные грани *0bc* элементарной ячейки.



Рис. 6.5.2. Фрагменты кристаллической структуры соединений 55 (а) и 56 (б).

6.6. (Иодметил)силатраны с метильными заместителями в β-положении гетероциклов

В продолжение исследований иодметилпроизводных силатранов было изучено влияние метильной группы в силатранильном гетероцикле на молекулярную геометрию 1-(иодметил)-3-метилсилатрана **57** и 1-(иодметил)-3,7,10-триметилсилатрана **58** и выяснение структурообразующей роли атомов иода в этих соединениях [311]. Силатраны **57** и **58** были получены по реакции (иодметил)триметоксисилана с соответствующими алканоламинами в присутствии катализатора метилата натрия с выходами 30% и 34% соответственно по ранее описанной методике [532] (Схема 6.6.1). Светложелтые монокристаллы для РСА были выращены из смеси хлороформ:гептан в соотношении 1:1.

Схема 6.6.1



Молекулярные структуры соединений **57** и **58** представлены на рис. 7.2.1. Атомы углерода C2, C3 и C6 в силатранильном фрагменте соединения **58** разупорядочены (рис. 6.6.1), заселенность позиций составляет 0.58:0.42. Относительно немного работ посвящено исследованию структурных особенностей галогензамещенных по атому кремния силатранов [529, 535], а также силатранов с Ме-заместителями в α- и β-положениях силатранильного остова [536-538].



в

Рис. 6.6.1. Молекулярные структуры силатранов **57** (а) и **58** (б, в).

Для анализа геометрических характеристик силатранов **57** и **58** мы сравнили их с другими аналогичными соединениями: 1-(иодметил)силатраном **55**, 1-(хлорметил)силатраном (R = CH₂Cl) [527], 1-(дихлорметил)силатраном (R = CHCl₂) [535], 1-(трифторметил)силатраном (R = CF₃) [536], 1-метилсилатраном (R = CH₃) [537], 1-фенил-3,7,10-триметил-силатраном (R = 1-Ph-3,7,10-CH₃) [538] и тетраметилсилатраном (R = 1-Ph-3,7,10- CH₃) [539] (Схема 6.6.2). Характеристические длины связей и углы этих соединений приведены в таблице 6.6.1.

Длина трансаннулярной связи Si←N в молекуле 1-(хлорметил)силатрана (2.120 Å) [529] уменьшена по сравнению с 1-метилсилатраном (2.174 Å) [537], что очевидно обусловлено электроноакцепторными свойствами хлорметильной

группы. Для 1-(дихлорметил)силатрана это расстояние еще меньше и составляет 2.063 Å [535], а для 1-(трифторметил)силатрана – 2.024 Å [536]. В молекулах 1-(иодметил)- и 1-(иодпропил)силатранов **55** и **56** длины координационной связи Si \leftarrow N равны 2.118 и 2.162 Å, соответственно. Таким образом, введение галогена в аксиальное положение силатрана снижает длину координационой связи Si \leftarrow N тем сильнее, чем выше электроотрицательность атома галогена и чем больше количество этих атомов. Введение же электронодонорных метиленовых заместителей в экваториальное положение, наоборот, эту связь удлиняет. Так, при сравнении силатранов **57**, **58** и **55** становится очевидным, что длина связи Si \leftarrow N в этих соединениях тем больше, чем больше метильных групп в βположении. Из данных таблицы 6.6 видно, что длина связи Si-C также чувствительна к заместителю по атому кремния: так, в галонензамещенных силатранах эта связь на 0.007-0.074 Å длиннее.





В молекулах силатранов угол C-Si-N составляет почти 180°, наибольшее отклонение от этого угла наблюдается в структурах 1-(иодметил)силатрана **55**, 1-(хлорметил)силатрана и 1-(дихлорметил)силатрана (176°). Такое отклонение связано с наличием заместителей, влияющих на распределение электронной плотности в молекуле и следовательно на ее строение. Иодметильная, хлорметильная и дихлорметильная группы существенно искажают симметрию молекулы, влияя на силатранильный остов, в то время как CF₃-группа в 1-

(трифторметил)силатране подобна метильной и почти не влияет на симметрию молекулы.

К сожалению, нам не удалось найти в КБСД структур, подобных силатрану **57** с одним заместителем в β-положении. Для силатрана **58** такой изоструктурный аналог был найден – 1-фенил-3,7,10-триметилсилатран [538]. Их геометрические характеристики очень близки (Табл. 6.6), несмотря на различия в заместителе при атоме кремния.

Соединение	Si-N, Å	Si-C, Å	C-Si-N,°
57	2.130	1.903	177.62
58	2.163	1.900	179.21
55	2.118	1.897	176.00
$R = CH_2Cl [527]$	2.111	1.921	176.16
$\mathbf{R} = \mathbf{CHCl}_2 [533]$	2.063	1.926	176.38
$\mathbf{R} = \mathbf{CF}_3 \ [534]$	2.024	1.946	179.53
$\mathbf{R} = \mathbf{CH}_3 [535]$	2.160	1.880	179.99
R = 1-Ph-3,7,10- CH ₃ [536]	2.164	1.890	178.73
R = 1- CH ₃ -4,6,11- CH ₃ [537]	2.325	1.872	178.45

Таблица 6.6. Геометрические характеристики силатранов

Если сравнить влияние метильных заместителей в α-положении в структуре тетраметилсилатрана [539] со структурой 1-метилсилатрана [537], то можно отметить, что в этих структурах длины всех связей в пятичленных гетероциклах соизмеримы между собой, за исключением длины координационной связи Si←N, равной 2.325 и 2.160 Å, соответственно. Следовательно, наличие метильной группы в α-положении оказывает более существенное влияние на длину связи Si←N, чем ее влияние в β-положении.

В кристаллической упаковке силатрана **57** межмолекулярное расстояние иод…иод равно 3.832 Å (рис.7.2.2а), а в силатране **58** – 3.687 Å (рис. 6.6.2 б), что примерно на 0.2-0.4 Å меньше суммы вдВ радиусов [534]. Такой І…І-контакт можно отнести к типу І ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [393, 540,

541]. В силатране **58** атомы иода взаимодействуют с атомами водорода силатранильного фрагмента соседних молекул, расстояния I····H составляют 3.043 Å и 3.114 Å, что, по-видимому, обеспечивает более плотную упаковку молекул силатрана **58** по сравнению с силатраном **57** и на 0.145 Å более короткий I····I контакт. Соседние молекулы этих силатранов, ориентированные друг к другу по типу «голова к голове», связаны между собой центром симметрии.



Рис. 6.6.2. Фрагменты кристаллических упаковок силатранов 57 (а) и 58 (б)

Таким образом, наличие метильных заместителей в β-положении силатранов **57** и **58** увеличивает длину координационой связи Si←N и способствует более плотной упаковке молекул в кристалле.
6.7. 1-(Метиламинометил)силатран

1-(Метиламинометил)силатран **59** был получен по реакции N-[(метиламино)метил]триметоксисилана с триэтаноламином без использования катализатора с практически количественным выходом (Схема 6.7.1) [337].

Схема 6.7.1

 $MeNHCH_{2}Si(OMe)_{3} \xrightarrow{N(CH_{2}CH_{2}OH)_{3}} MeNHCH_{2}Si(OCH_{2}CH_{2})_{3}N$

Бесцветные кристаллы соединения **59**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем перекристаллизации из бензола. Как показал РСА, силатран **59** в кристалле существует в виде сольватного комплекса с бензолом. Кроме того, был получен гидрохлорид 1- (метиламинометил)силатрана **60** (Рис.6.7.1б) путем медленного добавления (по каплям) НС1 к силатрану **59** в сухом бензоле при 10°С (Схема 6.7.2), кристаллы для РСА были выращены из раствора хлороформ:бензол (1:1). Геометрические характеристики соединений **59** и **60** приведены в таблице 6.7.

Схема 6.7.2

$$MeNHCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N \xrightarrow{HCl, C_6H_6, 10^{\circ}C} [MeNCH_2Si(OCH_2CH_3)_3N]Cl$$

Геометрия координационного центра в соединениях **59** и **60** является типичной для силатранов и представляет собой частично искаженную тригональную бипирамиду с атомами N и C в аксиальных позициях и атомами O в экваториальных. Углы N—Si–C осевого фрагмента практически линейны в обоих соединения (176.59 и 176.99 для силатранов **59** и **60**, соответственно).

Смещение атома кремния относительно экваториальной плоскости, определяемой тремя атомами кислорода в направлении апикального заместителя (ΔSi) приблизительно равен 0.19 и 0.14 для соединений **59** и **60** соответственно. Согласно данным КБСД, эти значения лежат в пределах

типичного диапазона для силатранов (Δ Si $\approx 0.09-0.24$ Å и Δ N $\approx 0.34-0.40$ Å). Расстояния N \rightarrow Si в соединениях **59** и **60** (2.159 и 2.078 Å) лежат в пределах типичного диапазона для силатранов (1.964–2.420 Å), что четко указывает на существование Si \leftarrow N координационной связи. Длины связей Si–C в силатранах **59** и **60** составляют 1.889 и 1.921 Å соответственно. Координационная связь Si \leftarrow N в молекуле **59** на 0.081 Å длиннее, чем в молекуле **60**, в то время как связь Si–C на 0.032 Å короче.



Рис. 6.7.1. Молекулярные структуры силатрана 59 (а) и его гидрохлорида 60 (б).

Протонирование аминогруппы (NHMe) приводит к значительному усилению её электроотрицательности (σ^* 0.69 и 3.76 для NHMe и N⁺H₂Me соответственно) [542]. Как правило, длина координационной связи Si←N в RSi(OCH₂CH₂)₃N силатранах уменьшается при увеличении электроотрицательности аксиального заместителя R и соединения 59 и 60 этому правилу. Корреляции между геометрическими подчиняются параметрами, в том числе длиной связи Si N и индуктивных констант заместителя R была найдена и обсуждена в работах [543–545]. В частности, было показано, что с увеличением порядка связи Si←N, порядок связи X-Si уменьшается. Сохранение суммарного порядка осевых связей также является

одним из фундаментальных свойств силатранов, так же как и других соединений с пятикоординированным атомом кремния [546]. Полученные параметры длин осевых связей силатранов **59** и **60** поддерживают это утверждение.

Силатран	Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
59	Si1-O3	1.667(1)	O3-Si1-O1	118.4(1)	O3-Si1-O1-C1	-70.4(1)
	Si1-O1	1.670(1)	O3-Si1-O2	117.9(1)	O2-Si1-O1-C1	87.1(1)
	Si1-O2	1.676(1)	O1-Si1-O2	119.8(1)	C2-Si1-O1-C1	-173.9(1)
	Si1-N2	2.158(1)	O3-Si1-C2	99.5(1)	N2-Si1-O1-C1	8.8(1)
	Si1-C2	1.889(1)	O1-Si1-C2	94.8(1)	O3-Si1-O2-C8	89.4(1)
	01-C1	1.418(2)	O2-Si1-C2	95.3(1)	O1-Si1-O2-C8	-68.2(1)
	O2-C8	1.421(1)	O3-Si1-N2	83.8(1)	C2-Si1-O2-C8	-166.9(1)
	O3-C10	1.422(2)	O1-Si1-N2	83.3(1)	N2-Si1-O2-C8	10.1 (1)
	C1-C6	1.522(2)	O2-Si1-N2	83.3(1)	O1-Si1-O3-C10	88.9(1)
	C2-N1	1.472(2)	C2-Si1-N2	176.6(1)	O2-Si1-O3-C10	-69.0(1)
	N1-C4	1.452(2)	C1-O1-Si1	122.6(1)	C2-Si1-O3-C10	-170.2(1)
	N2-C9	1.476(2)	C8-O2-Si1	122.6(1)	N2-Si1-O3-C10	9.9(1)
	N2-C6	1.478(2)	C10-O3-Si1	121.8(1)	Si1-O1-C1-C6	-31.3(2)
60	Si1-01	1.667(2)	O1-Si1-O3	119.5(1)	O3-Si1-O1-C1	-91.9(2)
	Si1-O3	1.669(2)	O1-Si1-O2	116.8(1)	O2-Si1-O1-C1	72.6(2)
	Si1-O2	1.674(2)	O3-Si1-O2	121.7(1)	C2-Si1-O1-C1	170.7(2)
	Si1-C2	1.921(3)	O1-Si1-C2	97.1(1)	N2-Si1-O1-C1	-10.1(2)
	Si1-N2	2.078(2)	O3-Si1-C2	92.9(1)	O1-Si1-O2-C5	-94.2(2)
	01-C1	1.441(3)	O2-Si1-C2	94.0(1)	O3-Si1-O2-C5	69.9(2)
	O2-C5	1.428(4)	O1-Si1-N2	85.8(1)	C2-Si1-O2-C5	165.8(2)
	O3-C7	1.429(3)	O3-Si1-N2	84.9(1)	N2-Si1-O2-C5	-11.2(2)
	N1-C3	1.482(3)	O2-Si1-N2	85.4(1)	O1-Si1-O3-C7	74.4(2)
	N1-C2	1.503(4)	C2-Si1-N2	176.9(1)	O2-Si1-O3-C7	-89.2(2)
	N2-C4	1.481(3)	C1-01-Si1	119.3(2)	C2-Si1-O3-C7	174.2(2)
	N2-C8	1.484(3)	C5-O2-Si1	119.8(2)	N2-Si1-O3-C7	-7.9(2)
	N2-C6	1.485(3)	C7-O3-Si1	121.5(2)	Si1-O1-C1-C8	33.6(3)
	C1-C8	1.511(4)	C3-N1-C2	114.2(2)	C3-N1-C2-Si1	-67.1(3)

Таблица 6.7. Некоторые геометрические параметры силатранов 59 и 60

На рис. 6.7.2 приведены фрагменты кристаллических упаковок соединений **59** и **60** (вид вдоль оси *a0*). В отличие от рассмотренных ранее иодзамещенных силатранов **55** и **56**, молекулы которых в кристалле связаны короткими контактами I^{...}H, в сольватном комплексе **59** атомы кислорода силатранильного остова связаны с водородными атомами бензола, длина контактов 2.704 Å. В гидрохлориде **60** образуется водородная связь между атомом водорода NH-группы и атомом хлора, длина которой составляет 2.075 Å.



Рис.6.7.2. Фрагменты кристаллических упаковок соединений **59** (а) и **60** (б) (вид вдоль оси *а0*).

6.8. 1-[N-Фенил(аминометил)]силатран

1-[N-Фенил(аминометил)]силатран **61** был получен взаимодействием N-[(фениламино)метил]триметоксисилана с триэтаноламином без использования катализатора с высоким выходом (схема 6.8.1) [339]. На рисунке 6.8.1 приведена молекулярная структура этого соединения, в таблице 6.8.1 даны основные геометрические характеристики.



Рис. 6.8.1. Молекулярная структура соединения 61

Геометрия координационного центра Si соединения **61** типична для силатранов [77]. Все пятичленные кольца силатранильного скелета принимают конфигурацию конверта. В независимой части ячейки силатрана **61** находится две молекулы, отличающиеся осевой хиральностью силатранового фрагмента и, соответственно, длиной координационой связи N \rightarrow Si и значением торсионного угла Si-C-N-C (Рис. 6.6.2б). Кроме того, отличия также касаются угла вращения β -углеродного атома пятичленного гетероцикла силатрана **61**. Так, один конформер является правовращающим, второй – левовращающим (Рис. 6.8.2а). Подобная картина наблюдалась для N-метил-N-((3,7,10-триметилсилатран-1-

ил)метил)ацетамида [327], N-(1-силатранилметил)индола [333] и l-(4толил)силатрана [547], в независимой части элементарных ячеек которых также было две геометрически различные молекулы.



Рис. 6.8.2. Две энантиомерные молекулы силатрана 61 в независимой части ячейки (а); различия в значении торсионного угла Si–C–N–C (б) (водородные атомы скрыты для ясности).

Длины связей N—Si в конформерах соединения **61** равны 2.124(2) и 2.130(2) Å, что на ~ 0.03–0.05 Å короче, чем в изученном нами ранее 1-[N-метил(аминометил)]силатране **59** (2.159 Å) [337] и в 1-[N-метил-N-тритил(аминометил)]силатране (2.179 Å) [339], но близко к значению этой связи в N-(1-силатранилметил)фталимиде (2.134 Å) [329]. Средние значения длин связей Si-O, N-C и C-O в конформерах силатрана **61** составляют 1.67, 1.47 и 1.42 Å соответственно. Смещения атомов Si относительно экваториальных плоскостей, определяемых тремя атомами кислорода, в направлении апикального заместителя в конформерах соединения **61** составляют 0.173 и

0.170 Å. Отклонения эндоциклических атомов азота от плоскости соседних атомов углерода составляет 0.385 и 0.391 Å в этих конформерах. Эти значения лежат в типичном для силатранов диапазоне (0.09–0.24 Å для атома Si и 0.34–0.40 Å для атома N) [77].

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный	θ, °
				угол	
Si1-O3	1.663(2)	O3-Si1-O2	119.1(1)	O3-Si1-O1-C1	-74.4(2)
Si1-O2	1.667(2)	03-Si1-O1	119.1(1)	O2-Si1-O1-C1	85.3(2)
Si1-O1	1.675(2)	02-Si1-O1	118.6(1)	C2-Si1-O1-C1	-173.2(2)
Si1-C2	1.896(2)	O3-Si1-C2	94.7(1)	N2-Si1-O1-C1	5.2(2)
Si1-N2	2.130 (2)	O2-Si1-C2	97.2(1)	O3-Si1-O2-C7	86.1(2)
Si2-O6	1.664(2)	O1-Si1-C2	96.0(1)	01-Si1-O2-C7	-73.7(2)
Si2-O5	1.667(1)	O3-Si1-N2	84.0(1)	C2-Si1-O2-C7	-174.5(2)
Si2-O4	1.675(2)	O2-Si1-N2	84.3(1)	N2-Si1-O2-C7	6.2 (2)
Si2-C15	1.897(2)	O1-Si1-N2	84.0(1)	O2-Si1-O3-C8	-72.4(2)
Si2-N4	2.124(2)	C2-Si1-N2	178.4(1)	01-Si1-O3-C8	87.2(2)
O1-C1	1.419(2)	O6-Si2-O5	118.6(1)	C2-Si1-O3-C8	-173.3(2)
O4-C14	1.420(2)	O6-Si2-O4	120.3(1)	N2-Si1-O3-C8	7.6(2)
N1-C3	1.386(3)	O5-Si2-O4	118.0(1)	O6-Si2-O4-C14	70.8(2)
N2-C9	1.471(3)	O6-Si2-C15	94.4(1)	O5-Si2-O4-C14	-89.1(2)
N3-C15	1.459(3)	O5-Si2-C15	97.9(1)	C15-Si2-O4-C14	169.0(2)
N4-C20	1.475(3)	O4-Si2-C15	95.2(1)	N4-Si2-O4-C14	-8.8(2)
C1-C11	1.518(3)	O6-Si2-N4	84.3(1)	O6-Si2-O5-C22	-90.4(2)
C3-C4	1.400(3)	O5-Si2-N4	84.5(1)	O4-Si2-O5- C22	69.8(2)
C4-C5	1.395(3)	O4-Si2-N4	83.7(1)	C15-Si2-O5-C22	170.1(2)

Таблица 6.8.1. Геометрические характеристики силатрана 61

В кристалле молекулы соединения **61** упакованы в ромбической пространственной группе Р $2_12_12_1$, в элементарной ячейке находится 8 молекул, соединенных короткими контактами Н^{...}Н длиной 2.294 и 2.385 Å и CH^{...}O длиной 2.574-2.643 Å (Рис.6.8.3).



Рис. 6.8.3. Межмолекулярные контакты в кристалле силатрана 61.

6.9.

1-[(N-Метил-N-тритиламино)метил]силатран

Трифенилметильная группа Ph₃C, известная как тритильная (Trt), представляет собой стерически объемную защитную группу, которая широко используется для синтеза пептидов, нуклеотидов и углеводов [548]. Трифенилметиламин как эквивалент аммония, успешно применяется в синтезе соединений [548–551]. Триарилзамещенные аминов, амидов И других N-фенилдиэтаноламина были функционализированные производные использованы в качестве строительных блоков для получения молекулярных стекол с нелинейной оптической активностью [552]. Введение функциональных силильных групп в органические амины с образованием геминального фрагмента Si-C-N вызывает большой интерес у химиков. Силильная группа в α-положении к атому азота значительно снижает окислительный потенциал

аминов и увеличивает их основность по сравнению с углеродными аналогами [553, 554]. Такие изменения отвечают за существенную разницу в реакционной способности α -силиламинов и их изоструктурных органических аминов. В продолжение работ, направленных на получение и изучение α -силиламинов [555-559], был синтезирован 1-[(N-метил-N-тритиламино)метил]силатран Ph₃CN(Me)CH₂Si(OCH₂CH₂)₃N **62** [339].

Бесцветные монокристаллы соединения **62** были получены перекристаллизацией из смеси растворителей бензол–гептан. По данным PCA, этот силатран, так же как рассмотренный ранее 1-(метиламинометил)силатран **59**, образует со-кристалл с бензолом. На рис.6.9.1 приведена молекулярная структура **62**, основные геометрические характеристики приведены в таблице 6.9.



Рис. 6.9.1. Молекулярная структура силатрана 62

Координационный полиэдр атома кремния в силатране **62** представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с атомами N и C в аксиальных положениях и тремя атомами кислорода в экваториальных позициях, что типично для силатранов. Угол N→Si–C почти линейный (176.09°). Выход атома кремния из экваториальной плоскости, образованной тремя атомами кислорода, в направлении аксиального заместителя (Δ Si) составляет 0.20 Å. Отклонение

эндоциклического атома азота из плоскости соседних углеродных атомов (Δ N) составляет 0.37 Å. По данным КБСД, эти значения лежат в пределах, типичных для силатранов (Δ Si~0.09–0.24 Å and Δ N~0.34–0.40 Å). Длина координационой связи N \rightarrow Si равна 2.179 Å, Si-C 1.902 Å, среднее значение связи N-C в силатранильном остове составляет 1.474 Å. Сумма углов С–C37–C в тритиламинном фрагменте равна 328.3 °, что на 2-6° меньше по сравнению с другими подобными структурами [560]. Фенильные кольца имеют пропеллерную конфигурацию с торсионными углами N2-C37-C4-C3 35.8(2)°, N2-C37-C12-C13 86.7(2)° и N2-C37-C7-C15 162.3(1)°.

Связь	l, Å	Валентный	φ, °	ф, ° Торсионный угол	
		угол			
Si1-O1	1.676(1)	02-Si1-O3	118.5(1)	N1-Si1-C35-N2	146.8(1)
Si1-O2	1.665(1)	02-Si1-O1	117.8(1)	Si1-C35-N2-C37	153.6(1)
Si1-O3	1.666(1)	03-Si1-O1	119.2(1)	01-Si1- C35–N2	172.2(1)
Si1-C35	1.902(2)	O2-Si1-C35	100.1(1)	02-Si1- C35–N2	-68.7(1)
Si1-N1	2.179(1)	01-Si1-C35	97.3(1)	O3-Si1- C35–N2	52.1(2)
O3-C11	1.419(2)	O3-Si1-C35	93.8(1)	C35-N2-C37-C7	170.0(1)
O1-C10	1.422(2)	O2-Si1-N1	83.1(1)	C35-N2-C37-C4	59.7(1)
O2-C9	1.424(2)	O3-Si1-N1	83.1(1)	C35-N2-C37-C12	-66.8(2)
N2-C32	1.461(2)	O1-Si1-N1	82.7(1)	N1-C30-C11-O3	-41.5(1)
N2-C35	1.482(2)	C35-Si1-N1	176.1(1)	N1-C21-C9-O2	-42.5(1)
N2-C37	1.495(2)	C11-O3-Si1	122.4(1)	N1-C22-C10-O1	-41.9(1)
C4-C3	1.393(2)	C10-O1-Si1	122.9(1)	Si1-O1-C10-C22	32.8(1)
C4-C18	1.399(2)	C4-C37-C7	101.7(1)	Si1-O2-C9-C21	34.6(2)
C4-C37	1.546(2)	C15-C7-C31	118.5(1)	Si1-O3-C11-C30	33.5(1)

Таблица 6.9. Основные геометрические характеристики силатрана 62

В кристалле молекулы силатрана **62** наблюдаются короткие контакты между атомами кислорода силатранильного остова с водородными атомами фенильного кольца соседних молекул, длина которого равна 2.572 Å (Рис.

6.7.2а). Молекулы бензола играют роль элементов включения в кристаллическую решетку соединения **62** (Рис. 6.9.2б).



Рис. 6.9.2. Межмолекулярные контакты в кристалле силатрана **62** (а), фрагмент упаковки (б).

6.10. Энергия координационной связи Si←N в силатранах по данным AIMанализа

Энергия координационных связей В силатранах 55-62 была проанализирована с помощью квантовой теории QTAIM. В таблице 6.8 особенности суммированы топологические критических точек связи: электронная плотность $\rho(\mathbf{rc})$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{rc})$ и потенциальная энергия V(rc) (ат.ед.). Энергии координационных связей (E, ккал/моль) рассчитывались по формуле Эспинозы Евз = $\frac{1}{2}$ V(rc) [1.1.5], по уточненной формуле Эспинозы Евз = $0.31 \cdot V(\mathbf{rc})$ [1.1.6] и по формуле Афонина $E_{B3} = 0.277 \cdot V(\mathbf{rc}) - 0.45 [1.1.7]$. Для расширения ряда силатранов AIM анализ был проведен также для 1-фторсилатрана 63 [561], тетраметилсилатрана 64 [539] и (3R,6S,8R)-9-аза-3-метил-6-(1-метилэтенил)-1-фенилсилатрана **65** [562] (схема 6.10).

Схема 6.10



Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о меньших значениях длины координационой связи Si←N в иодсилатранах 54, 56, содержащих атом галогена при атоме кремния, по сравнению с незамещенными. Удлинение углеродной цепи, либо наличие метильных заместителей в силатранильном остове повышают значения длины этой связи. Для силатранов с геминальным фрагментом Si–C–N длина координационой связи колеблется в пределах 2.130–2.179Å. Наименьшее значение длины связи Si←N (2.078 Å) наблюдается в солевой форме 59; это происходит за счет резкого увеличения электроноакцепторного характера аминного заместителя при протонировании аминогруппы. Согласно данным AIM анализа, наиболее

короткие координационные связи соответствуют наибольшим значениям электронной плотности в связевых критических точках ВСР (3,-1). Энергия координационного взаимодействия, оцененная по формуле Эспинозы, коррелирует с экспериментальными данными и обратно пропорциональна Однако, В значениям длины координационной СВЯЗИ. отличие ОТ вышеприведенной зависимости для силиламидов с координационной связью Si←O (рис. 6.8.1), полученная зависимость энергии координационой связи Si←N от ее длины в соединениях 55-62 является практически линейной (рис. 6.10.1).

координационной связи S1 \leftarrow N (<i>E</i>) в соединениях 55-62								
Соединен	<i>l_{Si←N}</i> , Å	$\rho(\mathbf{r}_{c}),$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c),$	$-V(\mathbf{r}_{c}),$	$G(\mathbf{r}_{c}),$	Е, ккал/моль		Б
ие		ат.ед.	ат.ед.	ат.ед.	ат.ед.	[1.1.5]	[1.1.6]	[1.1.7]
55	2.118(2)	0.064	0.11624	0.089681	0.059026	28.13	17.44	15.14
56	2.162(7)	0.059	0.09155	0.078280	0.050584	24.56	15.22	13.16
57	2.130(3)	0.062	0.10937	0.085514	0.056428	26.83	16.63	14.41
58	2.163(3)	0.057	0.10083	0.076360	0.050784	23.95	14.85	12.82
59	2.159(2)	0.059	0.09351	0.078690	0.051034	24.69	15.31	13.22
60	2.078(2)	0.069	0.13389	0.101923	0.066776	31.98	19.82	17.27
61	2.130(2)	0.063	0.10688	0.086555	0.056630	27.61	16.84	14.59
62	2.179(2)	0.058	0.08324	0.074025	0.047417	23.23	14.40	12.42
63 [561]	2.042(2)	0.072	0.17272	0.110747	0.076963	34.72	21.54	18.80
64 [539]	2.325(1)	0.046	0.03025	0.045161	0.026362	14.15	8.78	7.40
65 [562]	2.241(1)	0.052	0.04658	0.059825	0.035736	18.77	11.63	9.95

Таблица 6.10. Топологические свойства КТ $\rho(\mathbf{rc})$, $\Delta^2 \rho(\mathbf{rc})$, $V(\mathbf{rc})$, $G(\mathbf{rc})$ и энергия координационной связи Si \leftarrow N (*E*) в соединениях **55-62**

Значения ЭП в КТ связи Si←N изученных силатранов **55-62** составляют 0.059-0.069 ат.ед., что близко к верхней границе значений ЭП для широкого ряда соединений пентакоординированного кремния с дативной связью Si←N (0.012-0.069 ат.ед.) [338]. Природа КС Si←N в силатранах **55-65** по данным AIM анализа, помимо электростатического, имеет характер частичного

ковалентного связывания (значение плотности локальной энергии отрицательно, таблица 6.10) и в соответствии с литературными критериями [379] относится к «промежуточному» типу. Для расширенного ряда силатранов **55-65** характер зависимости меняется с линейной на полиномиальную (Рис.6.10.2). Значения энергии КС, оцененной по формулам [1.1.6] и [1.1.7], значительно ниже значений, полученных по классическому уравнению Эспинозы [1.1.5].



Рис. 6.10.1.Зависимость энергии координационой связи Si←N от ее длины в силатранах **55–62**.





Рис. 6.10.2. Зависимость энергии координационой связи Si←N, оцененной по формулам [125] (**a**), [128] (**б**) и [130] (**в**) от ее длины в силатранах **55–62**, [532], [554], [555].

Следует отметить, что в недавней работе Сидоркина с соавт. [563] получена линейная зависимость расчетной энергии ионизации от длины Si←N контакта в ряде силатранов с различными заместителями при атоме азота (F, Me, H, OEt). При этом значения ЭП в КТ связи Si←N равны 0.231-0.314 e/Å³ (0.034-0.047 ат.ед.), что несколько ниже полученных нами значений для соединений 55-62 и очевидно связано с гораздо меньшими значениями длины

КС Si←N в расчетных молекулах силатранов [563] по сравнению с полученными экспериментально.

6.11. Заключение

Комплексный подход, заключающийся в экспериментальном (РСА) и (АІМ-анализ) изучении особенностей КС В ряде Nтеоретическом силатранов галоленсилиламидов И показал, ЧТО между такими характеристиками КС как длина и энергия существует обратная зависимость, причем В случае N-галоленсилиламидов эта зависимость является экспоненциальной, а в случае силатранов – полиномиальной. На значение длины КС оказывает существенное влияние наличие заместителей при атоме кремния. Координационное взаимодействие Si←O и Si←N в (O-Si) хелатных Nсилилметиламидах и силатранах, помимо электростатического, имеет характер частичного ковалентного связывания и относится к «промежуточному» типу.

выводы:

1. Реализован комплексный подход, заключающийся в одновременном применениии экспериментальных (рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия) и теоретических (квантовохимические расчеты) методов анализа амидов и силатранов, как потенциально биологически активных. На основе данного подхода установлены закономерности «структура-свойство» для более чем 60 новых соединений: производных трифламида, трифторацетамида, кремнийсодержащих амидов, а также соединений с дативной связью Si←O и Si←N.

2. Показана зависимость надмолекулярных структур, образуемых фторированными и кремнийсодержащими амидами и сульфонамидами посредством внутри- и межмолекулярных водородных связей, от среды (кристалл, раствор, газовая фаза). Установлены особенности формирования этих структур, теоретически и экспериментально оценена энергия образования водородных связей.

3. ИК спектроскопии Методами И квантовой химии показано увеличение спектроскопической **NH-кислотности** значительное V трифторацетамидного фрагмента трифламидного И по сравнению С нефторированными аналогами. Наличие атома кремния у атома азота в амидах также увеличивает их NH-кислотность, однако незначительно. Наличие триметилсилильной группы в геминальном фрагменте Si-C-N практически не влияет на спектроскопическую NH-кислотность кремнийсодержащих амидов.

4. Рассчитанная энергия межмолекулярных водородных связей NH···O=S в производных трифламида составляет 5.1–9.2 ккал/моль, длина связи равна 1.9–2.2 Å. Рассчитанная энергия межмолекулярных водородных связей NH···O=C в производных трифторацетамида колеблется в пределах 4.6–7.4 ккал/моль, длины связей составляют 1.9–2.1 Å и согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Энергия образования самоассоциатов силиламидов колеблется в пределах 3.2–7.0 ккал/моль, длины водородных связей составляют 2.1–2.3 Å. BSSE коррекция приближает значения энергии комплексов к экспериментальным.

5. Показано отсутствие зависимости между экспериментальным спектральным сдвигом **ДNH** при образовании водородных связей И теоретически рассчитанной энергией связи, или между длиной связи и ее энергией. Это связано со структурным разнообразием изученных производных, конкурентным образованием внутримолекулярных водородных связей или образованием межмолекулярных водородных связей разных типов -С карбонильным или эфирным атомом кислорода.

6. Анализ водородосвязанных мотивов показал, что все изученные амиды в кристалле образуют цепочечные мотивы, за исключением трифламида, N-{[2-(гидроксиметил)-2H-1,2,3-триазол-4-ил]метил}трифламида, и N-[(2-(триметилсилил)окси)фенил]аренсульфонамидов, образующих кольцевые мотивы водородных связей. В инертных средах фтор- и кремнийсодержащие сульфонамиды более склонны образовывать циклические самоассоциаты.

7. Примененный комплексный подход позволяет понять особенности формирования надмолекулярной структуры изученных амидов и может быть полезен при исследовании их молекулярного докинга.

8. Методом рентгеноструктурного анализа показано существенное влияние трифлильного фрагмента в амидинах на геометрию молекул. Во всех изученных фторированных амидинах формально двойная связь C=N длиннее, чем обычная связь C–N в результате сопряжения в триаде NH–C=NTf, обусловленного очень сильным электроноакцепторным эффектом трифлильной группы.

9. Показана экспоненциальная зависимость энергии дативной связи в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах со связью Si←O, оцененной методом AIMанализа, от ее длины. Аналогичная зависимость у силатранов с дативной связью Si←N является полиномиальной. Получены уравнения для оценки энергий координационных связей Si←O и Si←N по их длине. 10. В соответствии с критериями Кремера и Крака природа водородных связей в самоассоциатах изученных фтор- и кремнийсодержащих амидов и сульфонамидов носит характер электростатического взаимодействия и относится к типу «закрытых оболочек», в то время как координационное взаимодействие Si←O и Si←N в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах и силатранах, помимо электростатического, имеет характер частичного ковалентного связывания и относится к «промежуточному» типу.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- НВ невалентные взаимодействия
- ВС водородная связь
- ВВС внутримолекулярная водородная связь
- МВС межмолекулярная водородная связь
- КС координационная связь
- ИК инфракрасный
- РСА рентгеноструктурный анализ
- КБСД Кембриджская база структурных данных
- ТМС триметилсилил
- NBO natural bond orbital
- PA proton affinity
- НЭП неподеленная электронная пара
- AIM atoms in molecules
- ЭП электронная плотность
- КТ критическая точка

ЛИТЕРАТУРА:

Китайгородский А. И. Невалентные взаимодействия атомов в органических кристаллах и молекулах // Усп. Физ. Наук. – 1979 – Т.127 – № 3 – С. 391-419.

Дашевский В. Г. / Конформационный анализ органических молекул // М.
1982 – 272 с.

Biedermann F. Experimental binding energies in supramolecular complexes /
F. Biedermann, H.-J. Schneider // Chem. Rev. – 2016 – V. 116 – P. 5216-5300.

Krenske E. H. Aromatic interactions as control elements in stereoselective organic reactions / E. H. Krenske, K. N. Houk // Acc. Chem. Res. – 2013 – V. 46 – P. 979-989.

 Donald J. K. J. Weak interactions as diagnostic tools for inductive effects / J.
 K. J. Donald, M. Tawfik, B. Buncher // J. Phys. Chem. A – 2015 – V. 119 – P. 3780-3788.

6. Lindquist-Kleissler B. Analysis of oxygen-pnictogen bonding with full bond path topological analysis of the electron density / B. Lindquist-Kleissler, J. S. Wenger, T. C. Johnstone // Inorg. Chem. -2021 - V.60 - P.1846-1856.

7. Kumar V. Tetrel and pnictogen bonds complement hydrogen and halogen bonds in framing the interactional landscape of barbituric acids / V. Kumar, P. Scilabra, P. Politzer, G. Terraneo, A. Daolio, F. Fernandez-Palacio, J. S. Murray, G. Resnati // Cryst. Growth Des. -2021 - V.21 - p.642-652.

8. Mahmudov K. T. Pnictogen bonding in coordination chemistry / K. T. Mahmudov, A. V. Gurbanov, V. A. Aliyeva, G. Resnati, A. J. L. Pombeiro // Coord. Chem. Rev. $-2020 - V.418 - N \ge 213381.$

9. Koshland D. E. Application of a theory of enzyme specificity to protein synthesis // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – **1958** – Vol. 44 – p. 98-104.

10. Joshi S. D. Molecular docking studies of some novel N'-arylsubstituted pyrrole analogs / S. D. Joshi, S. R. P. Kumar, V. H. Kulkarni // Indo Amer. J. Pharm. Res. –
2019 – V. 9 – P. 3120-3131.

11. Marya S. J. J. Quantum chemical insight into molecular structure, NBO analysis of the hydrogen-bonded interactions, spectroscopic (FT–IR, FT–Raman), drug likeness and molecular docking of the novel anti COVID-19 molecule 2-[(4,6-diaminopyrimidin-2-yl)sulfanyl]-N-(4-fluorophenyl)acetamide-dimer / S. J. J. Marya, M. U. M. Siddique, S. Pradhan, V. Jayaprakash, C. James // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy – **2021** – V. 244 – Nº 118825.

12. Zaki A. Molecular docking reveals the potential of Cleome amblyocarpa isolated compounds to inhibit COVID-19 virus main protease / A. Zaki, A. A. Al Karmalawy, Y. El-Amier, A. Ashour // New J. Chem. – **2020** – V. 44 – P. 16752-16758.

13. Андрюков К. В. Использование молекулярного докинга по ферменту гидролаза E.Coli (S.Aureus) в исследовании связи «структура-активность» в ряду замещенных амидов и гидразидов N-ароилантраниловых кислот / К. В. Андрюков, Л. М. Коркодинова // Журнал «Медицина» – **2019** – № 4 – С. 94-109.

Heo L. Experimental accuracy in protein structure refinement via molecular dynamics simulations / L. Heo, M. Feig // Proc. Nat. Acad. Sci. USA – 2018 – V.115 – P. 13276-13281.

15. Yang L. Design, synthesis and biological evaluation of a series of new resveratrol analogues as potential anti-cancer agents / L. Yang, X. Qin, H. Liu, Y. Wei, H. Zhu, M. Jiang // Royal Soc. Open Sci. – **2019** – V.6 – No 190125.

16. Solangi M. Indole acrylonitriles as potential anti-hyperglycemic agents: Synthesis, α -glucosidase inhibitory activity and molecular docking studies // M. Solangi, Kanwal, K. M. Khan, F. Saleem, S. Hameed, J. Iqbal, Z. Shafique, U. Qureshi, Z. Ul-Haq, M. Taha, S. Perveen // Bioorg. Med. Chem. – **2020** – V. 28 – Nº 115605.

17. Matin M. M. Novel mannopyranoside esters as sterol 14α-demethylase inhibitors: Synthesis, PASS predication, molecular docking, and pharmacokinetic studies / M. M. Matin, P. Chakraborty, M. S. Alam, M. M. Islam, U. Hanee // Carbohyd. Res. – **2020** – V. 496 – $N_{\rm P}$ 108130.

18. Лысенко К. А. Распределение электронной плотности и новые подходы к анализу природы химической связи в молекулярных кристаллах // Дисс. докт. хим. наук. – Москва – **2006**.

19. Александрийский В. В. Водородная связь в молекулярно-анизотропных системах // Дисс. докт. хим. наук. – Иваново – **2008**.

20. Багрянская И. Ю. Супрамолекулярная организация и особенности кристаллических упаковок полигетероатомных производных ароматических соединений // Дисс. докт. хим. наук. – Казань – **2010**.

21. Корлюков А. А. Влияние межмолекулярных взаимодействий на пространственное и электронное строение координационных соединений кремния, германия и олова // Дисс. докт. хим. наук. – Москва – **2012**.

22. Барташевич Е. В. Структурная организация и количественные дескрипторы физико-химических свойств соединений с галогенными связями по данным о распределении электронной плотности // Дисс. докт. хим. наук. – Челябинск – **2015**.

23. Филиппов О. А. Водородные связи гидридов переходных металлов и элементов главных групп: природа взаимодействия и участие в реакциях переноса протона // Дисс. докт. хим. наук. – Москва – **2017**.

24. Нелюбина Ю. В. Экспериментальное распределение электронной плотности в кристаллах: «ключ» к пониманию межмолекулярных взаимодействий и определяемых ими свойств // Дисс. докт. хим. наук. – Москва – **2018**.

25. Tsirelson V.G. Electron density and bonding in crystals / V. G. Tsirelson, R. P. Ozerov // Bristol; Philadelphia: Inst. Phys. Publ. – **1996** – 517 P.

26. Kovacs A. Halogen acceptors in hydrogen bonding / A. Kovacs, Z. Varga // Coord. Chem. Rev. – **2006** – V. 250 – P. 710-727.

27. Sobczyk L. Interrelation between H-bond and pi-electron delocalization L.
Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski // Chem. Rev. – 2005 – V. 105 – P.
3513-3560.

28. Takahashi O. CH– π hydrogen bonds in biological macromolecules / O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio // Chem. Rev. – **2010** – V.110 – P. 6049-6076.

29. Grabowski S. J. What is the covalency of hydrogen bonding? // Chem Rev. –
2011 – V. 111 – P. 2597-625.

30. Marx D. Aqueous basic solutions: hydroxide solvation, structural diffusion, and comparison to the hydrated proton / D. Marx, A. Chandra, M. E. Tuckerman // Chem. Rev. -2010 - V. 110 - P. 2174-2216.

31. Belkova N. V. Peculiarities of hydrogen bonding and proton transfer equilibria of organic versus organometallic bases / N. V. Belkova, L. M. Epstein, E. S. Shubina // ARKIVOC – **2008** – V. 4 – P. 120-138.

32. Laurence C. Observations on the strength of hydrogen bonding / C. Laurence,
M. Berthelot // Persp. Drug Discov. Design – 2000 – V. 18 – P. 39-60.

33. Kovacs A. Structural characteristics of intramolecular hydrogen bonding in benzene derivatives / A. Kovacs, A. Szaboa, I. Hargittai // Acc. Chem. Res. – 2002 – V. 35 – P. 887-894.

34. Belkova N.V. Diverse world of unconventional hydrogen bonds / N. V.
Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein // Acc. Chem. Res. - 2005 - V. 38 - P. 624-631.

35. Perrin C. L. Are short, low-barrier hydrogen bonds unusually strong? // Acc. Chem. Res. – **2010** – V. 43 – P. 1550-1557.

36. Waluk J. Hydrogen-bonding-induced phenomena in bifunctional heteroazaaromatics // Acc. Chem. Res. – **2003** – V. 36 – P. 832-838.

37. Desiraju G.R. The C–H···O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design // Acc. Chem. Res. – 1996 – V. 29 – P. 441-449.

38. Kun Y. Theoretical study of N(C)-H···H-B multi-dihydrogen bonds / Y. Kun,
Y. Z. Liu, L. Lü // Chin. Sci. Bull. – 2009 – V. 54 – P.1182-1189.

39. Gordon M. S., Understanding the hydrogen bond using quantum chemistry /
M. S. Gordon, J. H. Jensen // Acc. Chem. Res. – 1996 – V. 29 – P. 536-543.

40. Nishio M. Weak hydrogen bonds // In Encyclopedia of Supramolecular Chemistry – New York – **2004** – P. 1576-1585.

41. Nishio M. CH/ π hydrogen bonds in organic and organometallic chemistry / M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyamad, H. Suezawa // Cryst. Eng. Comm. – **2009** – V.11 – P. 1757-1788.

42. Beatty A.M. Open-framework coordination complexes from hydrogen-bonded networks: toward host/guest complexes // Coord. Chem. Rev. – **2003** – V. 246 – P. 131-143.

43. Пиментел Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан // пер. с англ. – М. – 1964.

44. Sterpone F. Water hydrogen-bond dynamics around amino acids: the key role of hydrophilic hydrogen-bond acceptor groups / F. Sterpone, G. Stirnemann, J. T. Hynes, D. Laage // J. Phys. Chem. B. – **2010** – V. 114 – p. 2083-2089.

45. Hanoian P. Hydrogen bonding in the active site of ketosteroid isomerase: electronic inductive effects and hydrogen bond coupling / P. Hanoian, P. A. Sigala, D. Herschlag, S. Hammes-Schiffer // Biochem. – 2010 – V. 49 – P. 10339-10348.

46. Эпштейн Л. М. Многоликая водородная связь / Л. М. Эпштейн, Е. С. Шубина // «Природа» – **2003** – №6 – С.1-7.

47. Desiraju G. R. The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology / G. R. Desiraju, T. Steiner // Oxford University Press – New York – 1999.

48. Baggi G. Moderate and advanced intramolecular proton transfer in urea–anion hydrogen-bonded complexes / G. Baggi, M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, L. Mosca // Chem. Eur. J. – **2011** – V. 17 – P. 9423-9439.

49. Firouzi R. Seeking for ultrashort "non-bonded" hydrogen-hydrogen contacts in some rigid hydrocarbons and their chlorinated derivatives / R. Firouzi, S. Shahbazian // Struct. Chem. – **2014** – V. 25 – P. 1297-1304.

50. Cukrowski I. Hydrogen–hydrogen bonding: a stabilizing interaction in strained chelating rings of metal complexes in aqueous phase / I. Cukrowski, C. F. Matta // Chem. Phys. Letters. – **2010** – V. 499 – P. 66-69.

51. Della Porta P. Hydrogen–hydrogen bonding: the current density perspective /
P. Della Porta, R. Zanasi, G. Monaco // J. Comput. Chem. – 2015 – V.36 – P. 707-716.

52. Schmidbaur H. The gold–hydrogen bond, Au–H, and the hydrogen bond to gold, AuH–X / H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimerc, L. Dobrzańska // Chem. Soc. Rev. – **2014** – V. 43 – P. 345-380.

53. Rizzato S. Dispersion-driven hydrogen bonding: predicted hydrogen bond between water and platinum(II) identified by neutron diffraction / S. Rizzato, J. Bergs, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka// Angew. Chemie. Int. Edit. – 2010 – V. 49 – P. 7440-7443.

54. Jeffrey G. A. An introduction to hydrogen bonding // Oxford University Press
New York – 1997.

55. Москва В. В. Водородная связь в органической химии // Соросовский образовательный журнал – **1999** – №2 – С. 58-64.

56. Масимов Э. А. Вода. Состояние и роль воды в биологических системах. Вода в природе // Для студентов, докторантов и научных работников. «Ляман Няшрийят Полиграфия» – Баку – **2018** – 368 С.

57. Maksić Z. B. Advances in determining the absolute proton affinities of neutral organic molecules in the gas phase and their interpretation: a theoretical account / Z. B. Maksić, B. Kovacević, R. Vianello // Chem. Rew. – 2012 – V.112 – P. 5240-5270.
58. Lipping L. Acidity of anilines: calculations vs experiment / L. Lipping, A. Kütt, K. Kaupmees, I. Koppel, P. Burk, I. Leito, I. A. Koppel // J. Phys. Chem. A. – 2011 – V. 115 – P. 10335-10344.

59. da Silva E. F. Comparison of quantum mechanical and experimental gas-phase basicities of amines and alcohols // J. Phys. Chem. A. -2005 - V. 109 - P. 1603-1607.

60. da Silva E. F. Prediction of the pK_a values of amines using *ab initio* methods and free-energy perturbations / E. F. da Silva, H. F. Svendsen // Ind. Eng. Chem. Res. -2003 - V.42 - P.4414-4421.

61. Singh A. Strategic design of small and versatile bicyclic organic superbases: a density functional study / A. Singh, B. Ganguly // New J. Chem. – **2008** – V. 32 – P. 210-213.

62. Bryantsev V. S. pKa calculations of aliphatic amines, diamines, and aminoamides via density functional theory with a poisson-boltzmann continuum solvent model / V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goddard // J. Phys. Chem. A. -**2007** – V. 111 – P. 4422-4430.

63. Romero D. L. Bis(heteroary1)piperazine (BHAP) reverse transcriptase inhibitors: structure-activity relationships of novel substituted indole analogues and the identification of 1-[(5-methanesulfonamido-*1H*-indol-2-yl)-carbonyl]-4-[3-[(1-methylethyl)amino]-pyridinyl]piperazine monomethanesulfonate (U-90152S), a second-generation clinical candidate / D. L. Romero, R. A. Morge, M. J. Genin, C.Biles, M. Busso, L. Resnick, I. W. Althaus, F. Reusser, R. C. Thomas, W. G. Tarpley // J. Med. Chem. – **1993** – V. 36 – P. 1505-1520.

64. Turner S. R. Tipranavir (PNU-140690): a potent, orally bioavailable nonpeptidic HIV protease inhibitor of the 5,6-dihydro-4-hydroxy-2-pyrone sulfonamide class / S. R. Turner, J. W. Strohbach, R. A. Tommasi, P. A. Aristoff, P. D. Johnson, H. I. Skulnick, L. A. Dolak, E. P. Seest, P. K. Tomich, M. J. Bohanon, M. M. Horng, J. C. Lynn, K. T. Chong, R. R. Hinshaw, K. D. Watenpaugh, M. N. Janakiram, S. Thaisri-Vongs // J. Med. Chem. – 1998 – V. 41 – P. 3467-3476.

65. Temperini C. Carbonic anhydrase inhibitors. Sulfonamide diuretics revisited old leads for new applications? / C. Temperini, A. Cecchi, A. Scozzafava, C. T. Supuran // Org. Biomol. Chem. – **2008** – V. 6 – P. 2499-2506.

66. Moeker J. Cyclic secondary sulfonamides: unusually good inhibitors of cance rrelated carbonic anhydrase enzymes / J. Moeker, T. S. Peat, L. F. Bornaghi, D. Vullo, C. T. Supuran, S.-A. Poulsen // J. Med. Chem. – **2014** – V. 57 – P. 3522-3531.

67. Kumar Parai M. Design, synthesis and antimalarial activity of benzene and isoquinoline sulfonamide derivatives / M. Kumar Parai, G. Panda, K. Srivastava, S. Kumar Puri // Bioorg. Med. Chem. Letters – **2007** – V. 18 – N 2 – P. 776-781.

68. Bendzihska-Berus W., Trityl group as crystal engineering tool for construction of inclusion compounds and for suppression of amide NH···O=C hydrogen bonds / W. Bendzihska-Berus, B. Warzajtis, J. Gajewy, M. Kwit, U. Rychlewska // Cryst. Grow. Des. – 2017 – V. 17 – P. 2560-2568.

69. Brenner V. Rationalizing the diversity of amide–amide H-bonding in peptides using the natural bond orbital method / V. Brenner, E. Gloaguen, M. Mons // Phys. Chem. Chem. Phys. – **2019** – V. 21 – P. 24601-24619.

70. Sereikaitė V. Probing backbone hydrogen bonds in proteins by amide-to-ester mutations / V. Sereikaitė, T. M. T. Jensen, C. R. O. Bartling, P. Jemth, S. A. Pless, K. Strømgaard // Chem. Bio. Chem. – 2018 – V. 19 – P. 2136-2145.

71. Asano A. Conformational properties of ascydiacyclamide analogues with cyclic a-amino acids instead of oxazoline residues / A. Asano, S. Numata, T. Yamada, K. Minoura, M. Doi // Bioorg. Med. Chem. -2017 - V.25 - P.6554-6562.

72. Abraham M. H. A simple and facile NMR method for the determination of hydrogen bonding by amide N–H protons in protein models and other compounds / M. H. Abraham, R. J. Abraham // New J. Chem. -2017 - V.41 - P.6064-6066.

73. Pichumani K. Effects of hydrogen bonding on amide-proton chemical shift anisotropy in a proline-containing model peptide / K. Pichumani, G. George, S. Hebbar, B. Chatterjee, S. Raghothama // Chem. Phys. Lett. – 2015 – V. 627 – P. 126-129.

74. Vagenende V. Amide-mediated hydrogen bonding at organic crystal/water interfaces enables selective endotoxin binding with picomolar affinity / V. Vagenende, T.-J. Ching, R.-J. Chua, N. Thirumoorthi, P. Gagnon // Appl. Mater. Interfaces – 2013 - V.5 - P.4472-4478.

75. Perlovich G. L. Sulfonamide molecular crystals: structure, sublimation thermodynamic characteristics, molecular packing, hydrogen bonds networks / G. L. Perlovich, A. M. Ryzhakov, V. V. Tkachev, L. Kr. Hansen, O. A. Raevsky // Cryst. Growth Des. – **2013** – V. 13 – P. 4002-4016.

76. Скопенко В. В. Координационная химия: Учебное пособие / В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский, А. Д. Гарновский // Москва: Академкнига – **2007** – 487 С.

77. Воронков М. Г. Силатраны в медицине и сельском хозяйстве / М. Г.
Воронков, В. П. Барышок // Новосибирск: Издательство СО РАН – 2005 – 258
С.

78. Pestunovich V. A. Silatranes and their analogs / V. A. Pestunovich, S. V. Kirpichenko, M. G. Voronkov, Z. Rappoport, Y. Apeloig // in The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Eds. N.Y.: Willey & Sons – **1998** – V.2 – Pt.2 – P. 1447-1537.

79. Puri J. K. Silatranes: a review on their synthesis, structure, reactivity and applications / J. K. Puri, R. Singh, V. K. Chahal // Chem. Soc. Rev. – **2011** – V. 40 – P. 1791-1840.

80. Mizumo T. Oligosiloxanes with silatrane moieties for use in lithium-ion conductive matrices / T. Mizumo, M. Nakashima, J. Ohshita // Silicon – **2017** – V. 9 – N_{2} 1 – P. 85-96.

81. Adamovich S. N. Amide derivatives of 3-aminopropylsilatrane / S. N. Adamovich, E. N. Oborina, I. A. Ushakov // Mend. Comm. – 2019 – V. 29 – № 6 – P. 688-689.

82. Adamovich S. N. Isoxazole derivatives of silatrane: synthesis, characterization, in silico ADME profile, prediction of potential pharmacological activity and evaluation of antimicrobial action / S. N. Adamovich, E. V. Kondrashov, I. A. Ushakov, N. S. Shatokhina, E.N. Oborina, A. V. Vashchenko, L. A. Belovezhets, I. B. Rozentsveig, F. Verpoort // Appl. Organomet. Chem. – 2020 – e5976.

83. Ping G. Synthesis, antitumor activity, and SAR of N-substituted γ -aminopropylsilatrane derivatives / G. Ping, W. Yue-Wu, L. Xin-Tong, Q. Xiao-Lu, H. Le-Ping, X. Zi-Xin, Y. Fa-Qing // Phosph. Sulf. Silic. Relat. Elem. – **2014** – V. 189 – N_{2} 4 – P. 511-518.

84. Sidorkin V. F. "Outlaw" dipole-bound anions of intra-molecular complexes / V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, E. P. Doronina, G. Liu, S. M. Ciborowski, K. H. Bowen // JACS – 2020 – V. 142 – № 4 – P. 2001-2011.

85. Цирельсон В. Г. Прецизионный рентгеноструктурный анализ кристаллов // Соросовский образовательный журнал – 2000 – Т.6 – № 6 – С. 98-104.

Worsham Junior J. E. The Positions of Hydrogen Atoms in Urea by Neutron Diffraction / J. E. Worsham Junior, H. A. Levy, S. W. Peterson // Acta Cryst. – 1957 – V. 10 – P. 319-323.

87. Birkedal H. The charge density of urea from synchrotron diffraction data / H.
Birkedal, D. Madsen, R. H. Mathiesen, K. Knudsen, H.-P. Weber, P. Pattison, D.
Schwarzenbach // Acta Cryst. A. – 2004 – V. 60 – P. 371-381.

88. Roszak K. Giant anomalous strain between high-pressure phases and the mesomers of urea / K. Roszak, A. Katrusiak // J. Phys. Chem. C. – **2017** – V. 121 – P. 778-784.

89. Hoser A. A. Dynamic quantum crystallography: lattice dynamical models refined against diffraction data. I. Theory / A. A. Hoser, A. Ø. Madsen // Acta Cryst.
A. – 2016 – V.72 – P. 206-214.

90. Lam C.-K. Hydrogen-bonded anionic host lattices constructed with isocyanurate and thiourea/urea / C.-K. Lam, S. C.-K. Hau, C.-W. Yau, T. C. W. Mak // Cryst. Growth Des. – **2016** – V. 16 – P. 759-773.

91. Medvedkov Ya. A. Synthesis and X-ray diffraction study of new uranyl malonate and oxalate complexes with carbamide / Ya. A. Medvedkov, L. B. Serezhkina, M. S. Grigor'ev, V. N. Serezhkin // Crystallogr. Rep. $-2016 - V. 61 - N_{\odot}$ 3 - P. 383-390.

92. Mohapatra R. K. Recent advances in ureaand thiourea-based metal complexes: biological, sensor, optical, and corroson inhibition studies / R. K. Mohapatra, P. K. Das, M. K. Pradhan, M. M. El-Ajaily, D. Das, H. F. Salem, U. Mahanta, G. Badhei, P. K. Parhi, A. A. Maihub, Md. Kudrat-E-Zahan // Comm. Inorg. Chem. – 2019 – V. 39 – P. 127-187.

93. Qiu Z. Hydrogen-bonding interaction of urea with DNA bases: a density functional theory study / Z. Qiu, Yo. Xia, H. Wang, K. Diao // J. Struct. Chem. – $2011 - V.52 - N_{2} 3 - P.462-470$.

94. Hammami F. Intermolecular hydrogen bonds in urea–water complexes: DFT, NBO and AIM analysis / F. Hammami, H. Ghalla, S. Nasr // Comp. Theor. Chem. –
2015 – V. 1070 – P. 40-47.

95. Afkhami F. A. Supramolecular architecture constructed from the hemidirected lead (II) complex with N'-(4-hydroxybenzylidene)isonicotinohydrazide / F. A. Afkhami, G. Mahmoudi, F. Qu, A. Gupta, E. Zangrando, A. Frontera, D. A. Safin // Inorg. Chim. Acta – **2020** – V. 502 – \mathbb{N} 119350.

96. Bacchi A. Hydrogen-bond networks in polymorphs and solvates of metallorganic complexes containing ruthenium and aminoamide ligands / A. Bacchi, G. Cantoni, D. Crocco, M. Granelli, P. Pagano, P. Pelagatti // Cryst. Eng. Comm. –
2014 – V. 16 – P. 1001-1009.

97. Asayama S., Plasmid DNA mono-ion complex stabilized by hydrogen bond for in vivo diffusive gene delivery / S. Asayama, A. Nohara, Y. Negishi, H. Kawakami // Biomacromolecules – **2015** – V. 16 – P. 1226-1231.

98. Biswas S. Aqueous solvation of an amide molecule fromfirst principles molecular simulations: structure, hydrogen bond dynamics and spectral signature / S. Biswas, B. S. Mallik // J. Mol. Liq. -2015 - V. 212 - P. 941-946.

99. Mafy N. N. Temperature perturbation on hydrogen bonding in aqueous solutions at different amide concentrations / N. N. Mafy, M. M. Rahman, M. Y. A. Mollah, Md. A. B. H. Susan // Chem. Select – **2016** – V. 1 – P. 5789-5800.

100. Gorobets N. Yu. Difference between ¹H NMR signals of primary amide protons as a simple spectral index of the amide intramolecular hydrogen bond strength / N. Yu. Gorobets, S. A. Yermolayev, T. Gurley, A. A. Gurinov, P. M. Tolstoy, I. G. Shenderovich, N. E. Leadbeater // J. Phys. Org. Chem. – **2012** – V. 25 – P. 287-295.

101. López G. Hydrogen-bonding patterns in three substitutedN-benzyl-N-(3-tert-butyl-1-phenyl-*1H*-pyrazol-5-yl)acetamides / G. López, L. M. Jaramillo, R. Abonia, J. Cobo, C. Glidewell // Acta Cryst. C. – 2010 – V. 66 – P. o168–o173.

102. Carmen Muñoz M. Topological control in the hydrogen bond-directed selfassembly of ortho-, meta-, andpara-phenylene-substituted dioxamic acid diethyl esters / M. Carmen Muñoz, G. Blay, I. Fernández, J. R. Pedro, R. Carrasco, M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano // Cryst. Eng. Comm. – **2010** – V. 12 – P. 2473-2484.

103. Pourayoubi M. Different cyclic motifs in phosphoric triamides containing a $C(O)NHP(O)-(NH)_2$ skeleton and an R2/2(10) graph set in three new compounds: a database analysis of hydrogen-bond strengths based on motifs / M. Pourayoubi, A. Tarahhomi, A. Saneei, A. L. Rheingold, J. A. Golen // Acta Cryst. C. – **2011** – V. 67 – P. o265-o272.

104. Morita C. Thermal-sensitive viscosity transition of elongated micelles induced by breaking intermolecular hydrogen bonding of amide groups / C. Morita, Y. Imura, T. Ogawa, H. Kurata, T. Kawai // Langmuir. – 2013 – V. 29 – P. 5450-5456.

105. Mikshiev V. Y. How strongis hydrogen bonding to amide nitrogen? / V. Y. Mikshiev, A. F. Pozharskii, A. Filarowski, A. S. Novikov, A. S. Antonov, P. M. Tolstoy, M. A. Vovk, O. V. Khoroshilova // Chem. Phys. Chem. – 2020 – V. 21 – P. 651-658.

106. Czerwinski A. N-{N-[2-(3,5-Difluorophenyl)acetyl]-(S)-alanyl}-(S)phenylglycine tert-butyl ester (DAPT): an inhibitor of γ -secretase, revealing fine electronic and hydrogen-bonding features / A. Czerwinski, F. Valenzuela, P. Afonine, M. Dauter, Z. Dauter // Acta Cryst. C. – **2010** – V. 66 – P. o585-o588.

107. Ghosh A. Vibrational coupling on stepwise hydrogen bond formation of amide I // J. Phys. Chem. B. – 2019 – V. 123 – P. 7771-7776.

108. Holmes R. J. A 2D hydrogen-bonded network constructed from large organic dications / R. J. Holmes, B. F. Abrahams, V. Murray, W. A. Denny, W. D. McFadyen // J. Mol. Str. – **2010** – V. 975 – P. 186-189.

109. Kunitskaya L. Block copolymers containing polyacrylamide and polyacrylic acid: bulk structure and hydrogen bonds system / L. Kunitskaya, T. Zheltonozhskaya, M. Destarac, S. Mazieres // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2017 – V. 642 – P. 89-98.

110. Zhao H. Hydrogen bonding interaction between atmospheric gaseous amides and methanol / H. Zhao, S. Tang, X. Xu, L. Du // Int. J. Mol. Sci. $-2017 - V. 18 - N_{2}4 - P. 1-16$.

111. Chopra G. Modeling protein-protein interactions through alanine-amide hydrogen bonds / G. Chopra, D. Kaur, N. Chopra // Struct. Chem. – **2018** – V. 29 – P.1397-1415.

112. Teklebrhan R. B. Intramolecular hydrogen bond-controlled prolyl amide isomerization in glucosyl 3(S)-hydroxy-5-hydroxymethylproline hybrids: a computational study / R. B. Teklebrhan, K. Zhang, G. Schreckenbach, F. Schweizer, S. D. Wetmore // J. Phys. Chem. B. – **2010** – V. 114 – P. 11594-11602.

113. Pandey P. Amide-I and amide-A bands ofd-valerolactam and its dimers: A combined matrix isolation – FTIR spectroscopy and quantum chemistry study / P. Pandey, A. K. Samanta, B. Bandyopadhyay, T. Chakraborty // J. Mol. Str. – **2010** – V. 975 – P. 343-348.

114. Mundlapati V. R. Thioamide, a hydrogen bond acceptor in proteins and nucleic acids / V. R. Mundlapati, S. Gautam, D. K. Sahoo, A. Ghosh, H. S. Biswal // J. Phys. Chem. Lett. $-2017 - V.8 - N_{2}18 - P.4573-4579$.

115. Mphahlele M. J. Spectroscopic, DFT, and XRD studies of hydrogen bonds in n-unsubstituted 2-aminobenzamides / M. J. Mphahlele, M. M. Maluleka, L. Rhyman, P. Ramasami, R. M. Mampa // Molecules – 2017 – V. 22 – № 83 – P. 1-16.

116. Elbagerma M. A. Identification of a new cocrystal of citric acid and paracetamol of pharmaceutical relevance / M. A. Elbagerma, H. G. M. Edwards, T. Munshi, I. J. Scowen // Cryst. Eng. Comm. -2011 - V. 13 - P. 1877-1884.

117. Martins M. A. Competition between the donor and acceptor hydrogen bonds of the threads in the formation of [2]rotaxanes by clipping reaction / M. A. P. Martins, G. C. Zimmer, L. V. Rodrigues, T. Orlando, L. Buriol, M. Alajarin, J. Berna,

C. P. Frizzo, H. G. Bonacorso, N. Zanatta // New J. Chem. – **2017** – V. 41 – P. 13303-13318.

118. Kirchner B. Uncovering individual hydrogen bonds in rotaxanes by frequency shifts / B. Kirchner, C. Spickermann, W. Reckien, C. A. Schalley // JACS – 2010 – V. 132 – P. 484-494.

119. Li Y. Rapid evaluation of the binding energies between peptide amide and DNA base / Y. Li, C.-S. Wang // J. Comp. Chem. – **2011** – P. 2765-2773.

120. Lin X. Induction, resonance, and secondary electrostatic interaction on hydrogen bonding in the association of amides and imides / X. Lin, X. Jiang, W. Wu, Y. Mo // J. Org. Chem. – **2018** – V. 83 – P. 13446-13453.

121. Karthika M. Theoretical studies on hydrogen bonding in caffeine-theophylline complexes / M. Karthika, L. Senthilkumar, R. Kanakaraju // Comp. Theor. Chem. –
2012 – V.979 – P. 54-63.

122. Hobza P. Non-covalent interactions: theory and experiment / P. Hobza, K. Müller-Dethlefs // Cambridge, England: Royal Society of Chemistry. – **2010** – P. 13.

123. Liedl K. R. Dangers of counterpoise corrected hypersurfaces. Advantages of basis set superposition improvement // J. Chem. Phys. – **1998** – V. 108 – P. 3199-3204.

124. Iogansen A.V. Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching v(XH) vibration in infrared spectra // Spectrochim. Acta Part A. – **1999** – V.55 – P. 1585-1612.

125. Wendler K. Estimating the hydrogen bond energy / K. Wendler, J. Thar, S. Zahn, B. Kirchner // J. Phys. Chem. A. – **2010** – V. 114 – P. 9529-9536.

126. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория // Пер. с англ. Е.С. Апостоловой, М. Боброва, К. Супоницкого, К. Лысенко, И. Воронцова; Под ред. М.Ю. Антипина и В.Г. Цирельсона. – Москва – Издательство «Мир» – 2001 – 532 С.

127. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – **1998** – V. 285 – P. 170-173.

128. Mata I. Relationships between interaction energy, intermolecular distance and electron density properties in hydrogen bonded complexes under external electric fields / I. Mata, I. Alkorta, E. Espinosa, E. Molins // Chem. Phys. Lett. -2011 - V. 507 – P. 185-189.

129. Afonin A. V. Estimating the energy of intramolecular hydrogen bonds from 1H NMR and QTAIM calculations / A. V. Afonin, A. V. Vashchenko, M. V. Sigalov // Org. Biomol. Chem. – **2016** – V. 14 – P. 11199-11211.

130. Afonin A. V. Estimating the energy of intramolecular bifurcated (threecentered) hydrogen bond by X-ray, IR and 1H NMR spectroscopy, and QTAIM calculations / A. V. Afonin, I. V. Sterkhova, A. V. Vashchenko, M. V. Sigalov // J. Mol. Str. -2018 - V. 1163 - P. 185-196.

131. Лысенко К. А. Рентгенодифракционное и квантово-химическое исследование водородной связи в З-ацетил-4-гидроксикумарине / К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин // Изв. Акад. наук. Сер. хим. **2001** – Т. 3 – С. 400-412.

132. Лысенко Κ. Исследование A. природы слабых меж-И внутримолекулярных взаимодействий кристалле. Сообщение 6. В Внутримолекулярная O-H···O 3-(арил)гетарил-3-гидрокси-2-СВЯЗЬ В фосфофорзамещенных акрилонитрилах / К. А. Лысенко, Д. В. Любецкий, М. Ю. Антипин, И. Л. Одинец // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – **2005** – Т. 11 – С. 2406-2411.

133. Raghavendra B. Ab initio and AIM theoretical analysis of hydrogen-bond radius of HD (D = F, Cl, Br, CN, HO, HS and CCH) donors and some acceptors / B. Raghavendra, P. K. Mandalzand, E. Arunan // Phys. Chem. Chem. Phys. -2006 - V. 8 - P. 5276-5286.

134. Лысенко К. А. Природа и энергетика внутримолекулярных водородных связей в кристалле / К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. – **2006** – Т. 1 – С. 1-15.

135. Ebrahimi A. Characterization of conformers of non-ionized proline on the basis of topological and NBO analyses: Can nitrogen be a donor of hydrogen bond? A. Ebrahimi, H. Roohi, M. Habibi, M. Mohammadi, R. Vaziri // Chem. Phys. – 2006 – V. 322 – P. 289-297.

136. Steinborn D. How strong are hydrogen bonds in metalla-b-diketones? / D.
Steinborn, S. Schwieger // Chem. Eur. J. – 2007 – V. 13 – P. 9668-9678.

137. Houriez C. Structural and atoms-in-molecules analysis of hydrogen-bond network around nitroxides in liquid water / C. Houriez, M. Masella, N. Ferré // J. Chem. Phys. -2010 - V. 133 - N 124508.

138. Korlyukov A. A. Bis(2-2-(dimethylamino)ethoxo-N,O,O)-di(phenolato-O) ditin(II): a high-resolution single-crystal X-ray diffraction and quantum chemical study / A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, K. A. Lyssenko, M. S. Nechaev, M. Yu. Antipin // Act. Cryst. B. -2011 - V.67 - N = 4 - P.315-323.

139. Nelyubina Yu. V. The dark side of H-bonds in design of optical materials: a charge density perspective / Yu. V. Nelyubina, L. N. Puntus, K. A. Lyssenko // Chem. Eur. J. -2014 - V.20 - P.2860-2865.

140. Kumar P. S. V. Bader's theory of Atoms in Molecules (AIM) and its applications to chemical bonding / P. S. V. Kumar, V. Raghavendra, V. Subramanian // J. Chem. Sci. – **2016** – V. 128 – \mathbb{N} 10 – P. 1527-1536.

141. Корлюков А. А. Исследование строения кристаллов органических и элементоорганических соединений с помощью современных квантовохимических расчетов с использованием теории функционала плотности / А. А. Корлюков, М. Ю. Антипин // Усп. Хим. – **2012** – Т.81 – №2 – С.105-129.

142. Барышников Г. В. Применение теории Бейдера «Атомы в молекулах» к описанию координационных связей в комплексных соединениях Ca2+ и Mg2+ с
метилиден-роданином и его анионом / Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева, А. Т. Подгорная, Х. Огрен // ЖОХ. – **2012** – Т. 82 – № 7 – С. 1153-1162.

143. Nelyubina Y. V. "Higher density does not mean higher stability" mystery of paracetamol finally unraveled / Y. V. Nelyubina, I. V. Glukhov, M. Yu. Antipin, K. A. Lyssenko // Chem. Comm. – 2010 – V. 46 – P. 3469-3471.

144. Abdel-Mohsen H. T. New thiopyrimidine-benzenesulfonamide conjugates as selective carbonic anhydrase II inhibitors: synthesis, in vitro biological evaluation, and molecular docking studies / H. T. Abdel-Mohsen, A. M. El Kerdawy, M. A. Omar, E. Berrino, A. S. Abdelsamie, H. I. El Diwani, C. T. Supuran // Bioorg. Med. Chem. $-2020 - V.28 - N_{\rm P}$ 115329.

145. Hassan M. Designing of promising medicinal scaffolds for Alzheimer's disease through enzyme inhibition, lead optimization, molecular docking and dynamic simulation approaches / M. Hassan, M. A. Abbasi, A.-u. Rehman, S. Z. Siddiqui, S. Shahzadi, H. Raza, G. Hussain, S. A. A. Shah, M. Ashraf, M. Shahid, S.-Y. Seo, A. Malik // Bioorg. Chem. – **2019** – V. 91 – Nº 103138.

146. Diulus S. C. Crystal structure of bumetanide, $C_{17}H_{20}N_2O_5S / S$. C. Diulus, J. A. Kaduk, A. M. Gindhart, T. N. Blanton // Powder Diffraction – **2019** – V. 34(2) – P. 189-195.

147. Khokra S. L. Synthesis, computational studies and anticonvulsant activity of novel benzothiazole coupled sulfonamide derivatives / S. L. Khokra, K. Arora, S. A. Khan, P. Kaushik, R. Saini, A. Husain // Iranian J. Pharm. Res. – 2019 – V. 18(1) – P. 1-15.

148. Leechaisit R. Synthesis, molecular docking, and QSAR study of bissulfonamide derivatives as potential aromatase inhibitors / R. Leechaisit, R. Pingaew, V. Prachayasittikul, A. Worachartcheewan, S. Prachayasittikul, S. Ruchirawat, V. Prachayasittikul // Bioorg. Med. Chem. – **2019** – V. 27 – $N_{\rm P}$ 115040.

149. Gündüz M. G. Design, synthesis and computational analysis of novel acridine-(sulfadiazine/sulfathiazole) hybrids as antibacterial agents / M. G. Gündüz, M. N. Tahir, S. Armaković, C. O. Koçak, S. J. Armaković // J. Mol. Str. – **2019** – V. 1186 – P. 39-49.

150. de Lyra A. C. F. Molecular interaction of sulfonamides and ovalbumin, an allergenic egg protein, exploring biophysical, theoretical and biological studies / A. C. F. de Lyra, A. L. dos Santos Silva, E. C. L. dos Santos, A. M. Queijeiro, L. J. Cosme, S. da Silva, I. M. Figueiredo, J. C. Caldas Santos // Spect. Acta A: Mol. Biomol. Spectr. $-2020 - V.228 - N_{2} 117747$.

151. De Francesco R. Preparation of arylaminocarbonyl bicyclic sulfonamides as inhibitors of hepatitis B virus / R. De Francesco, A. Prandi, P. Randazzo, L. Donnici, L. Guidotti, M. Iannacone, R. Di Fabio, V. Summa, L. Bencheva, M. De Matteo, L. Ferrante // Eur. Pat. Appl. 77 P. Patent – 2020 – № 2020:150155.

Hu Y.-Y. Sulfonamide-derived four-component molecular hybrids as novel DNA-targeting membrane active potentiators against clinical *Escherichia coli* / Y.-Y.
Hu, R. R. Y. Bheemanaboina, N. Battini, C.-H. Zhou // Mol. Pharm. – 2019 – V. 16(3) – P. 1036-1052.

153. Marrocco A. Investigations into the immunotoxicity and allergic potential induced by topical application of n-butylbenzenesulfonamide (NBBS) in a murine model / A. Marrocco, B. J. Meade, C. M. Long, E. Lukomska, N. B. Marshall, S. E. Anderson // J. Toxic. Env. Health. Part A. – **2015** – V. 78 – P. 1122-1132.

154. Naeeminejad S. Studying the interaction between three synthesized heterocyclic sulfonamide compounds with hemoglobin by spectroscopy and molecular modeling techniques / S. Naeeminejad, R. Assaran Darban, S. Beigoli, M. Reza Saberi, J. Chamani // J. Biomol. Str. Dynamics. -2017 - V.35(15) - P.3250-3267.

155. Zeng J. Hydrogen-bonding-assisted exogenous nucleophilic reagent effect for β -selective glycosylation of rare 3-amino sugars / J. Zeng, R. Wang, S. Zhang, J. Fang, S. Liu, G. Sun, B. Xu, Y. Xiao, D. Fu, W. Zhang, Y. Hu, Q. Wan // JACS – **2019** – V. 141 – P. 8509-8515.

156. Perlovich G. L. Sulfonamide molecular crystals: thermodynamic and structural aspects / G. L. Perlovich, A. M. Ryzhakov, V. V. Tkachev, L. Kr. Hansen // Cryst. Growth Des. – **2011** – V. 11 – P. 1067-1081.

157. Perlovich G. L., Sulfonamide molecular crystals: structure, sublimation thermodynamic characteristics, molecular packing, hydrogen bonds networks / G. L. Perlovich, A. M. Ryzhakov, V. V. Tkachev, L. Kr. Hansen, O. A. Raevsky // Cryst. Growth Des. – **2013** – V. 13 – P. 4002-4016.

158. Perlovich G. L. Adamantane derivatives of sulfonamide molecular crystals: structure, sublimation thermodynamic characteristics, molecular packing, and hydrogen bond networks / G. L. Perlovich, A. M. Ryzhakov, V. V. Tkachev, A. N. Proshin // Cryst. Eng. Comm. – **2015** – V. 17 – P. 753-763.

159. Uhlemann T. Laser desorption single-conformation UV and IR spectroscopy of the sulfonamide drug sulfanilamide, the sulfanilamide–water complex, and the sulfanilamide dimer / T. Uhlemann, S. Seidel, C. W. Müller // Phys. Chem. Chem. Phys. -2017 - V. 19 – P. 14625-14640.

160. Uhlemann T. Site-specific binding of a water molecule to the sulfa drugs sulfamethoxazole and sulfisoxazole: a laser-desorption isomer-specific UV and IR study / T. Uhlemann, S. Seidel, C. W. Müller // Phys. Chem. Chem. Phys. – **2018** – V. 20 – P. 6891-6904.

161. Elacqua E. Supramolecular complexes of sulfadiazine and pyridines: reconfigurable exteriors and chameleon-like behavior of tautomers at the co-crystal–salt boundary / E. Elacqua, D.-K. Bučar, R. F. Henry, G. G. Z. Zhang, L. R. MacGillivray // Cryst. Growth Des. – **2013** – V. 13 – P. 393-403.

162. Sanphui P. Polymorphism in secondary benzene sulfonamides / P. Sanphui, B. Sarma, A. Nangia // Cryst. Growth Des. – **2010** – V. 10 – P. 4550-4564.

163. Foye W. O. Sulfur-containing derivatives of amphetamine: thioureas, methanesulfonamides, and trifluoromethanesulfonamides / W. O. Foye, J. N. Sane // J. Pharm. Sci. – 1977 – V. 66 – P. 923-926.

164. Kaib P. S. J., Highly acidic BINOL-derived phosphoramidimidates and their application in the bronsted acid catalyzed synthesis of α -tocopherol / P. S. J. Kaib, B. List // Synlett – **2016** – V. 27 – P. 56-158.

165. Suthagar K. Unexpected furanose/pyranose equilibration of N-glycosyl sulfonamides, sulfamides and sulfamates / K. Suthagar, M. I. J. Polson, A. J. Fairbanks // Org. Biomol. Chem. – **2015** – V. 13 – P. 6573-6579.

166. Shi S. Trifluoromethanesulfonamide, diphenylphosphoramide and diphenylthiophosphoramide of (R)-(+)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine as chiral catalyst ligands for the titanium (IV) alkoxide-promoted addition of diethylzinc to aldehydes // Chirality – **2000** – V. 12 – P. 574-580.

167. Vidal X. Palladium-catalyzed, enantioselective formal cycloaddition between benzyltriflamides and allenes: straightforward access to enantioenriched isoquinolines / X. Vidal, J. L. Mascarenas, M. Gulias // JACS – **2019** – V. 141 – P. 1862-1866.

168. Diness F. Synthesis and stability of strongly acidic benzamide derivatives / F. Diness, N. J. Bjerrum, M. Begtrup // Beilstein J. Org. Chem. – 2018 – V. 14 – P.523-530.

169. Yildiz T. An organocatalytic method for the synthesis of some novel xanthene derivatives by the intramolecular Friedel-Crafts reaction / T. Yildiz, H. B. Kucuk // RSC Adv. -2017 - V.7 - P.16644-16649.

170. Ladouceur S. Synthesis and characterization of a new family of aryl-trifluoromethanesulfonylimide Li-Salts for Li-ion batteries and beyond / S. Ladouceur, S. Paillet, A. Vijh, A. Guerfi, M. Dontigny, K. Zaghib // J. Power Sources -2015 - V.293 - P.78-88.

171. Choi H. S. Preparation of anion receptors for electrolytes and a lithium ion battery and a lithium ion capacitor / H. S. Choi, W. S. Lee // Patent Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo – **2018** – KR 2018074212 A 20180703.

172. Conte L. Perfluoroalkanesulfonylimides and their lithium salts: synthesis and characterisation of intermediates and target compounds / L. Conte, G. P. Gambaretto,

G. Caporiccio, F. Alessandrini, S. Passerini // J. Fluor. Chem. – **2004** – V. 125 – P. 243-252.

173. Shainyan B. A. Trifluoromethanesulfonamides and related compounds / B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova // Chem. Rev. – **2013** –V. 113 – P. 699-733.

174. Shainyan B. A. Unsaturated derivatives of trifluoromethane-sulfonamide // Eur. J. Org. Chem. – **2018** – P. 3594-3608.

175. Чипанина Н. Н. Самоассоциация трифторметансульфонамида в инертных средах / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, И. В. Стерхова, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – 2005 – Т. 75 – № 6 – С. 930-936.

176. Чипанина Н. Н. Молекулярное строение комплексов с бифуркационной водородной связью III. Сольватные Н-комплексы трифторметансульфонамида и его циклического димера / Н. Н. Чипанина, Т. Н. Аксаментова, Л. В. Шерстянникова, И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян, В. К. Турчанинов // ЖОрХ. – **2005** – Т. 41 – № 10 – С. 1447-1452.

177. Чипанина Н. Н. Энергетика образования ациклического димера N-метилтрифторметансульфонамида / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, И. В. Стерхова, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – **2005** – Т. 75 – № 2 – С. 295-298.

178. Стерхова И. В. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис(трифторметансульфонил-амино)метана и N-[(трифторметилсульфонил)-аминометил]-ацетамида / И. В. Стерхова, В. И. Мещеряков, Н. Н. Чипанина, В. А. Кухарева, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – **2006** – Т. 76 – № 4 – С. 613-620.

179. Чипанина Н. Н. Строение бис(трифторметансульфонил)имида в инертных и протофильных средах / Н. Н. Чипанина, И. В. Стерхова, Т. Н. Аксаментова, Л. В. Шерстянникова, В. А. Кухарева, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – 2008 – Т. 78 – № 12 – С. 2017-2027.

180. Стерхова И. В. Самоассоциация в инертных средах новых производных трифламида: экспериментальное и теоретическое исследование / И. В. Стерхова, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – **2013** – Т. 49 – № 11 – С. 1617-1622.

181. Стерхова И. В. Конформационное строение и самоассоциация N-(3-формил-2-циклогепт-2-ен-1-ил)-трифторметансульфонамида / И. В. Стерхова, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2014 – Т. 50 – № 3 – С. 349-352.

182. Стерхова И. В. Конформационный анализ и изучение водородных связей иодбициклогептанил-n'-(трифторметансульфонил)ацетимидамидов / И. В. Стерхова, Т. Е. Федорова, М. Ю. Москалик // ЖОХ. – **2021** – T.91 – № 5 – С. 720-727.

183. Fernandez L. E. Infrared and Raman spectra and ab initio calculations for normal and deuterated trifluoromethanesulfonamide / L. E. Fernandez, A. B. Altabef, A. C. Fantoni, E. L. Varetti // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Spect. – 1997 – V. 53 – P. 189-197.

184. Воронцова Л. Г. Кристаллическая и молекулярная структура метансульфонамида // ЖСХ. – **1966** – Т. 7 – С. 280-283.

185. Haas A. Acyclic Sulfur–Nitrogen Compounds. Syntheses and Crystal and Molecular Structures of Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amine (($CF_3SO_2)_2NH$), Magnesium Hexaaquo Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide Dihydrate ([$Mg(H_2O)_6$][(CF_3SO_2)_2N]_2·2H_2O), and Bis(bis(fluorosulfonyl)amino)sulfur ((FSO_2)_2NSN(SO_2F)_2) / A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Kruger, Y.-H. Tsay, F. Aubke // Inorg. Chem. – **1996** – V. 35 – P. 1918-1925.

186. Fritschi S. Synthesis of N,N-disubstituted lactone hydrazones via (sulfonylimino)-ethers / S. Fritschi, A. Vasella // Helv. Chim. Acta. – 1991 – V. 74 – P. 2024-2034.

187. Мещеряков В. И. Оксиметилирование трифторметансульфонамида параформом в этилацетате / В. И. Мещеряков, М. Ю. Москалик, А. Kelling, U. Shilde, И. А. Ушаков, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – **2008** – Т. 44 – С. 313–317.

188. Sterkhova I. V. Trifluoromethanesulfonamide: X-ray single-crystal determination and quantum-chemical calculations / I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // J. Phys. Org. Chem. – 2015 – V. 28 – P. 485-489.

189. Pampín M. C. Heck-mediated synthesis and photochemically induced cyclization of [2-(2-styrylphenyl)ethyl]carbamic acid ethyl esters and 2-styrylbenzoic acid methyl esters: total synthesis of naphtho[2,1f]isoquinolines (2-azachrysenes) / M. C. Pampín, J. C. Estévez, R. J. Estévez, M. Maestro, L. Castedo // Tetrahedron – **2003** – V. 59 – P. 7231-7243.

190. Lee H.-J. Practical synthesis of four different pseudoenantiomeric organocatalysts with bothcis- andtrans-substituted 1,2-cis-cyclohexanediamine structures from a common intermediate / H.-J. Lee, N. Arumugam, A. I. Almansour, R. S. Kumar, K. Maruoka // Tetrahedron – **2018** – V. 74 – P. 5263-5269.

191. Okamoto H. Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence from 3-amidophthalimides displaying RGBY emission in the solid state / H. Okamoto, K. Itani, M. Yamaji, H. Konishi, H. Ota // Tetrahedron Lett. – **2018** – V. 59 – P. 388-391.

192. Dulce A.-P. Exploring the binding mode of triflamide derivatives at the active site of Topo I and Topo II enzymes: In silicoanalysis and precise molecular docking / A.-P. Dulce, G.-G. Omar, A. T. Cecilio // J. Chem. Sci. – **2020** – V. 132 – P. 50-70.

193. Yagupolskii L. M. The aza curtius rearrangement / L. M. Yagupolskii, S. V. Shelyazhenko, I. I. Maletina, V. N. Petrik, E. B. Rusanov, A. N. Chernega // Eur. J. Org. Chem. – **2001** – P. 1225-1233.

194. Li S. Preparation and application of amino phosphine ligands bearing spiro[indane-1,2'-pyrrolidine] backbone / S. Li, J. Zhang, H. Li, L. Feng, P. Jiao // J. Org. Chem. – **2019** – V. 84 – P. 9460-9473.

195. Takeshima A. Synthesis of phenylcyclopropane-based secondary amine catalysts and their applications in enamine catalysis / A. Takeshima, T. Kano, K. Maruoka // Org. Lett. -2019 - V. 21 - P. 8071-8074.

196. Surowiec M. Alkali metal cation complexation by 1,3-alternate, monoionisable calix[4]arene-benzocrown-6 compounds / M. Surowiec, R. Custelcean, K. Surowiec, R. A. Bartsch // Supramol. Chem. – **2015** – V. 27 – P. 59-64.

197. Arseniyadis S. Kinetic resolution of amines: a highly enantioselective and chemoselective acetylating agent with a unique solvent-induced reversal of stereoselectivity / S. Arseniyadis, A. Valleix, A. Wagner, C. Mioskowski // Angew. Chem. Int. Ed. -2004 - V. 43 - P. 3314-3317.

198. Jiao P. Enantioselective 1,3-dipolar cycloaddition of nitrones with ethyl vinyl ether: the difference between brønsted and lewis acid catalysis / P. Jiao, D. Nakashima, H. Yamamoto // Angew. Chem. Int. Ed. – **2008** – V. 47 – P. 2411-2413.

199. Moteki S. A. An achiral-acid-induced switch in the enantioselectivity of a chiral cis-diamine-based organocatalyst for asymmetric aldol and Mannich reactions / S. A. Moteki, J. Han, S. Arimitsu, M. Akakura, K. Nakayama, K. Maruoka // Angew.

Chem. Int. Ed. – **2012** – V. 51 – P. 1187-1190.

200. Seoane A. Rhodium-catalyzed annulation of ortho-alkenyl anilides with alkynes: formation of unexpected naphthalene adducts / A. Seoane, C. Comanescu, N. Casanova, R. García-Fandiño, X. Diz, J. L. Mascareñas, M. Gulías // Angew. Chem. Int. Ed. – 2019 – V. 58 – P. 1700-1704.

201. de Boer S. Y. N–H bond activation by palladium (II) and copper (I) complexes featuring a reactive bidentate PN-ligand / S. Y. de Boer, Y. Gloaguen, J. N. H. Reek,

M. Lutz, J. I. van der Vlugt // Dalton Trans. – **2012** – V. 41 – P. 11276-11284.

202. Chu L. Pd-catalyzed enantioselective C–H iodination: asymmetric synthesis of chiral diarylmethylamines / L.Chu, X.-C. Wang, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J.-Q. Yu // JACS – **2013** – V. 135 – P. 16344-16347.

203. Oliva A. I. Aminopyridine–benzoxanthene enantioselective receptor for sulfonylamino acids / A. I. Oliva, L. Simón, F. M. Muñiz, F. Sanz, J. R. Morán // Org. Lett. – **2004** – V. 6 – P. 1155-1157.

204. Oliva A. I. Enantioselective lutidine-tetrahydrobenzoxanthene receptors for carboxylic acids / A. I. Oliva, L. Simón, F. M. Muñiz, F. Sanz, J. R. Morán // Eur. J. Org. Chem. – **2004** – P. 1698-1702.

205. Miyazawa K. Aminohydroxylation of olefins with iminopyridinium ylides by dual Ir photocatalysis and Sc(OTf)₃ catalysis / K. Miyazawa, T. Koike, M. Akita // Tetrahedron – **2016** – V. 72 – P. 7813-7820.

206. Kim B. Distal stereocontrol using guanidinylated peptides as multifunctional ligands: desymmetrization of diarylmethanes via ullman cross-coupling / B. Kim, A. J. Chinn, D. R. Fandrick, C. H. Senanayake, R. A. Singer, S. J. Miller // JACS – 2016 – V. 138 – P. 7939-7945.

207. Wiedenfeld D. 2-[(Trifluoroacetyl)amino]benzoquinone and the hydrochloride and perchlorate salts of 2-aminohydroquinone / D. Wiedenfeld, M. Minton, V. Nesterov, C. Montoya // J. Chem. Crystal. – **2004** – V. 34 – P. 95-101.

208. Aoki K. Interligand interactions affecting specific metal bonding to nucleic acid bases: the tetrakis(-trifluoroacetamidato)-dirhodium(II) – cytosine system. Crystal structures of $[Rh_2(CF_3CONH)_4$ (cytosine)] and $[Rh_2(CF_3CONH)_4(1-methylcytosine)_2]\cdot 2H_2O / K$. Aoki, Md. A. Salam // Inorg. Chim. Acta – **2001** – V. 316 – P. 50-58.

209. Ahumada G. A facile access to new diazepines derivatives: Spectral characterization and crystal structures of 7-(thiophene-2-yl)-5-(trifluoromethyl)-2, 3-dihydro-1H-1,4-diazepine and 2-thiophene-4-trifluoromethyl-1, 5-benzodiazepine / G. Ahumada, D. Carrillo, C. Manzur, M. Fuentealba, T. Roisnel, J.-R. Hamon // J. Mol. Str. – **2016** – V. 1125 – P. 781-787.

210. Pérez-Torralba M. Structural investigation of weak intermolecular interactions (hydrogen and halogen bonds) in fluorine-substituted benzimidazoles / M. Pérez-Torralba, M. Á. García, C. López, M. C. Torralba, M. R. Torres, R. M. Claramunt, J. Elguero // Cryst. Growth Des. – **2014** – V. 14 – P. 3499-3509.

211. Mazzanti A. Computational and DNMR analysis of the conformational isomers and stereodynamics of secondary 2,2'-bisanilides / A. Mazzanti, M. Chiarucci, L. Prati, K. W. Bentley, C. Wolf // J. Org. Chem. – **2016** – V. 81 – P. 89-99.

212. Pagliari A. B. supramolecular packing of a series ofn-phenylamides and the role of NH····O=C interactions / A. B. Pagliari, T. Orlando, P. R. S. Salbego, G. C. Zimmer, M. Hörner, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, M. A. P. Martins // ACS Omega – **2018** – V. 3 – P. 13850-13861.

213. Ng C.-O. Luminescent rhenium (I) complexes with acetylamino- and trifluoroacetylamino-containing phenanthroline ligands: Anion-sensing study / C.-O. Ng, S.-W. Lai, H. Feng, S.-M. Yiu, C.-C. Ko // Dalton Trans. – **2011** – V. 40 – P. 10020-10028.

214. Sterkhova I. V. N-Trimetylsilyl carboxamides RC(O)NHSiMe₃(R=Me, CF₃, Ph): X-ray, DFT and FTIR study / I. V. Sterkhova, A. Yu. Nikonov, I. M. Lazarev, V. I. Smirnov, N. F. Lazareva // J. Mol. Str. – 2015 – V. 1098 – P. 408-415.

215. Sterkhova I.V. X-ray, FTIR and DFT study of new iodine-containing derivatives of trifluoroacetamide / I.V. Sterkhova, V.V. Astakhova, B.A. Shainyan // J. Mol. Str. – **2017** – V. 1141 – P. 351-356.

216. Стерхова И. В. Внутри- и межмолекулярное водородное связывание в растворах N-(2-гидрокси-3,8-дииодциклооктил)трифторацетамида и N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамида / И. В. Стерхова, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – **2017** – Т. 87 – № 8 – С. 1266-1270.

217. Стерхова И. В. N-(2,3-Дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)-трифторацетамид: водородные связи в кристалле и в растворе / И. В.Стерхова, И. М. Лазарев, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – **2019** – Т. 89 – № 8 – С. 1169-1175.

218. Стерхова И. В. N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-дибензенсульфонамид и N,N'-[(2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис-(трифторацетамид): особенности водородного связывания в кристалле и растворах / И. В. Стерхова, В. В. Астахова, И. М. Лазарев // ЖОХ. – **2021** – Т. 91 – № 6 – С. 888-895. 219. Kavala M. Synthesis, physicochemical properties and antimicrobial activity of mono-/di-nitroxyl amides / M. Kavala, V. Brezová, Ľ. Švorc, Z. Vihonská, P. Olejníková, J. Moncol, J. Kožíšek, P. Herich, P. Szolcsányi // Org. Biomol. Chem. –
2014 – V. 12 – P. 4491-4502.

220. Grabowsky S. How to make the ionic Si-O bond more covalent and the Si-O-Si linkage a better acceptor for hydrogen bonding / S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann // Inorg. Chem. – **2009** – V. 48 – P. 4384-4393.

221. Dias L.C. Intra- and intermolecular hydrogen bonds in alkyl and silyl ethers: experimental and theoretical analysis / L.C. Dias, M. A. B. Ferreira, C. F. Tormena // J. Phys. Chem. A. – 2008 – V. 11 – P. 232-237.

222. Weinhold F. Hyperconjugative interactions in permethylated siloxanes and ethers: the nature of the Si-O bond / F. Weinhold, R. West // JACS – **2013** – V. 135 – P. 5762-5767.

223. Blaschette A. Spektroskopische untersuchungen an schwefelverbindungen. VI
[1] Zum problem der silyl-tautomerie von zweifach trimethylsilysubstituierten sulfinamiden / A. Blaschette, D. Rinne, H. C. Marsmann // Z. anorg. allg. Chem. –
1976 – V. 420 – P. 55-64.

224. Aldeva V. Synthesis, characterization, and theoretical analysis of soluble poly(oxothiazenes): the ambient temperature lewis acid catalyzed in situ polymerization of N-silylsulfonimidoyl chlorides / V. Aldeva, S. Gezahegn, B. Panahi, M. Shuoprasad, J. Ward, D. A. Foucher, R. A. Gossage, A. R. McWilliams // Macromolecules – **2013** – V. 46 – P. 2562-2568.

225. Aoki S. Trichlorosilyl triflate-mediated enantioselective directed cross-aldol reaction between ketones using a chiral phosphine oxide as an organocatalyst / S. Aoki, S. Kotani, M. Sugiura, M. Nakajima // Chem. Commun. – 2012 – V. 48 – P. 5524-5526.

226. Glüer A. Hydrosilane synthesis by catalytic hydrogenolysis of chlorosilanes and silyl triflates / A. Glüer, J. I. Schweizer, U. S. Karaca, C. Würtele, M.

Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider // Inorg. Chem. – **2018** – V. 57 – P. 13822-13828.

227. Kim Y. Oxime ether radical cations stabilized by N-heterocyclic carbene / Y. Kim, K. Kim, E. Lee // Angew. Chem. Int. Ed. – **2018** – V. 57 – P. 262-265.

228. Lv C. Aryne trifunctionalization enabled by 3-silylaryne as a 1,2-benzdiyne equivalent / C. Lv, C. Wan, S. Liu, Y. Lan, Y. Li // Org. Lett. – **2018** – V. 20 – P. 1919-1923.

229. Nakamura Y., Facile synthesis of diverse 2,6-disubstituted arylsilanes via silylamination and silylsulfanylation of aryne intermediates generated from o-iodoaryl triflates / Y. Nakamura, S. Ozawa, S. Yoshida, T. Hosoya // Chem. Lett. – **2019** – V. 48 – P. 1296-1299.

230. Fryzuk M. D. N,O-Silatropic rearrangements. enhanced silyl group exchange between nitrogen and oxygen via chelation to nickel and x-ray crystal structure of a substituted N,O-disilylimidate moiety / M. D. Fryzuk, P.A. MacNeil // JACS – **1984** – V. 106 – P. 6993-6999.

231. Becke-Goehring M. Zur Kenntnis der chemie der silazane. Über reaktionen von hexamethyl-disilazan und trimethyl-N-methyl-aminosilan / M. Becke-Goehring,
G. Wunsch // J. Liebigs Annal. Chemie – 1958 – V. 618 – P. 43-52.

232. Деркач Н. Я. N-Триалкилсилиламиды / Н. Я. Деркач, Н. П. Сметанкина // ЖОХ. – **1964** – Т. 34 – №11 – С. 3613-3615.

233. McWilliams A. R. N-(Trimethylsilyl)-methanesulfonamide / A. R. McWilliams, S. Gezahegna, A. J. Lough // Acta Cryst. Sec. E. – 2011 – V. 67 – P. 093.

234. El Gihani M. T. The use of bis[trimethylsilyl]acetamide and bis[trimethylsilyl]urea for protection and as control reagents in synthesis / M. T. El Gihani, H. Heaney // Synthesis – 1998 - V.4 - P.357-375.

235. Klebe J. F. Silylations with bis-(trimethylsilyl)acetamide, a highly reactive silyl donor / J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White // JACS - **1966** - V. 88 - P. 3390-3395.

236. Klebe J. F. New silvl donors // JACS – **1964** – V.86 – P. 3399-3400.

237. Klebe J. F. Silyl-proton exchange reactions // Acc. Chem. Res. – **1970** – V. 3 – P. 299-305.

238. Fukui M. Migration of the trimethylsilyl group in silylated acylamides / M.
Fukui, K. Itoh, Y. Ishii // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2: Phys. Org. Chem. – 1972 – V. 9 – P. 1043-1045.

239. Lane T. H. Structure-reactivity relationships of N-alkyl(trimethylsily1)amides / T. H. Lane, C. L. Frye // J. Org. Chem. – **1978** – V.43 – P. 4890-4891.

240. Албанов А. И. К строению силилированных лактамов / А. И. Албанов, М. Ф. Ларин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Е. П. Крамарова, Ю. И. Бауков // ЖОХ. – 1981 – Т. 51 – №2 – С. 488.

241. Otter J. C. Synthesis, structure, and dynamics of (organosilyl)anilides / J. C.
Otter, C. L. Adamson, C. H. Yoder, A. L. Rheingold // Organometallics – 1990 – V.
9 – P. 1557-1562.

242. Bogunović L. J. NH··· π Molecular complexes of N-trimethylsilylacetamide and aromatic donor molecules / L. J. Bogunović, U. B. Mioč, S. V. Ribnikar // J. Mol. Str. – **1990** – V. 219 – P. 227-231.

243. Стерхова И. В. Стереоэлектронное строение и самоассоциация N-триметилсилилсульфонамидов / И. В. Стерхова, А. Ю. Никонов, И. М. Лазарев, М. Ю. Москалик, Н. Ф. Лазарева // ЖОХ. – 2015 – Т. 85 – № 7 – С.1661-1667.

244. Nikonov A. Yu. Silylated derivatives of N-(2-hydroxyphenyl)acetamide: synthesis and structure / A. Yu. Nikonov, I. V. Sterkhova, I. M. Lazarev, A. I. Albanov, N. F. Lazareva // J. Mol. Str. – **2016** – V. 1122 – P. 10-17.

245. Sterkhova I. V. Synthesis, structural and spectroscopic features of 2,2,2-trichloro-N-[(trimethylsilyl)methyl]acetamide and 2,2,2-trimethyl-N-[(trimethylsilyl)methyl]acetamide / I. V. Sterkhova, I. M. Lazarev, N. F. Lazareva // J. Mol. Str. – 2019 – V. 1184 – P. 200-206.

246. Nikonov A. Yu. Synthesis and structural features of N-[(2-(trimethylsilyl)oxy)phenyl]-arylsulfonamides / A. Yu. Nikonov, I. V. Sterkhova, V.

Yu. Serykh, N. A. Kolyvanov, N. F. Lazareva // J. Mol. Str. – **2019** – V. 1198 – № 126782.

247. Gilg K., Kluefers P. N-(Trimethylsilyl)pyridine-3-carboxamide // Acta Cryst.
E. - 2007 - V. 63 - P. 04764.

248. Bracegirdle S. Recent advances in the use of temporary silicon tethers in metalmediated reactions / S. Bracegirdle, E. A. Anderson // Chem. Soc. Rev. -2010 - V. 39 - P. 4114-4129.

249. Vorbrüggen H. Silicon-mediated transformations of functional groups // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA – Weinheim – **2004** – 377 P.

250. Langkopf E. Uses of silicon-containing compounds in the synthesis of natural products / E. Langkopf, D. Schinzer // Chem. Rev. – **1995** – V. 95 – P. 1375-1406.

251. Volochnyuk D. M., Organosilicon compounds as water scavengers in reactions of carbonyl / D. M. Volochnyuk, S. V. Ryabukhin, A. S. Plaskon, O. O. Grygorenko // Synthesis – **2009** – P. 3719-3743.

252. Ottosson H. Silylenes, silenes, and disilenes: novel silicon-based reagents for organic synthesis / H. Ottosson, P. G. Steel // Chem. Eur. J. – **2006** – V. 12 – P. 1576-1585.

253. Shimizu M. Silicon-bridged biaryls: molecular design, new synthesis, and luminescence control silicon-bridged biarylas / M. Shimizu, T. Hiyama // Synlett – **2012** – V. 23 – P. 973-989.

254. Franz A. K. Organosilicon molecules with medicinal applications / A. K.Franz,
S. O. Wilson // J. Med. Chem. – 2013 – V. 56 – P. 388-405.

255. Meanwell N. A. Synopsis of some recent tactical application of bioisosteres in drug design // J. Med. Chem. -2011 - V.54 - P.2529-2591.

256. Lukevics E. Biological activity of organosilicon compounds in metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents / E. Lukevics, L. Ignatovich // Eds. M. Gielen, T. E. R. Tiekink, John Wiley – Padstow – Cornwall – **2005** – P. 83-108.

257. Liu H. K. Si-based anode materials for lithium rechargeable batteries / H. K. Liu, Z. P. Guo, J. Z. Wang, K. Konstantinov // J. Mater. Chem. – **2010** – V. 20 – P. 10055-10057.

258. Spange S. Nanocomposites with structure domains of 0.5 to 3 nm by polymerization of silicon spiro compounds / S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel // Angew. Chem. Int. Ed. – **2009** – V. 48 – P. 8254-8258.

259. Bassindale A. R. Coordination and reactivity in organosilicon chemistry // In Progress in organosilicon chemistry – B. Marciniec, J. Chojnowski, J. Eds. Gordon&Breach: Basel – **1995** – P. 191-207.

260. Tandura S. N. Molecular and electronic structure of penta-and hexacoordinate silicon compounds / S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev // Top. Curr. Chem. – **1986** – V. 131 – P. 99-189.

261. Kost D., Kalikhman I. In "The Chemistry of Organic Silicon Compounds"; Eds. Z. Rappoport Y. Apeloig – Wiely: Chichester, U.K – **1998** – V. 2 (2) – P. 1339-1445.

262. Лукевиц Е. Молекулярная структура гетероциклических производных гиперкоординированного кремния / Е. Лукевиц, О. А. Пудова // ХГС – **1996** – № 11-12 – С. 1605-1646.

263. Holmes R. R. The stereochemistry of nucleophilic substitution at tetracoordinated silicon // Chem. Rev. -1990 - V.90 - P.17-31.

264. Holmes R. R. Comparison of phosphorus and silicon: hypervalency, stereochemistry and reactivity // Chem. Rev. -1996 - V.96 - P.927-950.

265. Chuit C. Reactivity of penta- and hexacoordinate silicon compounds and their role as reaction intermediates / C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young // Chem. Rev. – **1993** – V. 93 – P. 1371-1448.

266. Chuit C., Corriu R. J. P., Reyé C. C. In "The Chemistry of Hypervalent Compounds" // Ed. Akiba, K. Wiley-VCH: New York – **1999** – P. 81-146.

267. Verkade J. G. Main group atranes: chemical and structural features // Coord. Chem. Rev. – **1994** – V. 137 – P. 233-295.

268. Tacke R. Zwitterionic pentacoordinate silicon compounds / R. Tacke, M. Pülm,
B. Wagner // Adv. Organomet. Chem. – 1999 – V. 44 – P. 221-273.

269. Бауков Ю. И. Синтез и некоторые свойства Si-замещенных N-(диметилсилилметил)лактамов / Ю. И. Бауков, Е. П. Крамарова, А. Г. Шипов, Г. И. Оленева, О. Б. Артамкина, А. И. Албанов, М. Г. Воронков, В. А. Пестунович // ЖОХ – **1989** – T.59 – №1 – С. 127-145.

270. Воронков М. Г. Пентакоординация кремния в производных амидов и гидразидов, содержащих группировку XMe₂SiCH₂N / М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. И. Бауков // Металлоорг. хим. – **1991** – Т. 4 – № 6 – С. 1210-1227.

271. Негребецкий В. В. Динамическая стереохимия гипервалентных соединений кремния, германия и олова, содержащих амидометильные С,Охелатирующие лиганды / В. В. Негребецкий, Ю. И. Бауков // Изв. АН. Сер. хим. – **1997** – № 11 – С. 1912-1934.

272. Негребецкий В. В. Стереохимическая нежесткость гиперкоординированных комплексов элементов 14-й группы / В. В. Негребецкий, С. Н. Тандура, Ю. И. Бауков // Успехи химии – 2009 – Т. 78 – № 1 – С. 24-55.

273. Николин А. А. Синтез, свойства и реакционная способность внутримолекулярных комплексов пентакоординированного кремния / А. А. Николин, В. В. Негребецкий // Успехи химии – **2014** – Т. 83 – № 9 – С. 848-883.

274. Bylikin S. Yu. Regioselective chelation in the reaction of N-trimethylsilyl-N-acetylglycine N',N'-dimethylamide with chloro(chloromethyl)dimethylsilane / S. Yu. Bylikin, A. A. Korlyukov, A. G. Shipov, D. E. Arkhipov, N. A. Kalashnikova, V. V. Negrebetsky, Yu. I. Baukov // Mendeleev Commun. – **2015** – V. 25 – P. 114-116.

275. Sohail M. Pentacoordinate silicon complexes with dynamic motion resembling a pendulum on the SN2 reaction pathway / M. Sohail, R. Panisch, A. Bowden, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, L. Male, S. Callear, S. J.

Coles, M. B. Hursthouse, R. W. Harrington, W. Clegg // Dalton Trans. – **2013** – V. 42 – P. 10971-10981.

276. Sohail M. Study of binuclear silicon complexes of diketopiperazine at SN2 reaction profile / M. Sohail, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, L. Male, S. Coles, M. B. Hursthouse // Organometallics – **2011**– V. 30 – P. 564-571.

277. Sohail M. Synthesis and hydrolysis-condensation study of water-soluble self-assembled pentacoordinate polysilylamides / M. Sohail, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, L. Male, S. J. Coles, M. B. Hursthouse // Organometallics – **2013** – V.32 – P. 1721-1731.

278. Шипов А. Г. Схема гидролиза пентакоординированных хлорсиланов по данным рентгеноструктурного исследования / А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, С. А. Мурашева, А. А. Корлюков, С. А. Погожих, С. А. Тарасенко, В. В. Негребецкий, И. П. Яковлев, Ю. И. Бауков // ЖОХ. – **2011** – Т.81 – №12 – С. 1979-1990.

279. Николин А. А. Пентакоординированные хлорсиланы с С,О-хелатными лигандами на основе N-метил-N'-органосульфонилпролинамидов / А. А. Николин, Д. Е. Архипов, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Н. А. Ковальчук, А. А. Корлюков, В. В. Негребецкий, Ю. И. Бауков, А. Р. Бассиндэйл, П. Г. Тэйлор, А. Боуден, С. Ю. Быликин // ХГС – **2011** – Т. 12 – С. 1869-1890.

280. Shipov A. G. Organosulfonyl-2-sila-5-piperazinones: Synthesis, molecular and crystal structure, and chemical transformations into 2-aminoacid derivatives / A. G. Shipov, E. P. Kramarova, H. Fang, D. E. Arkhipov, A. A. Nikolin, S. Yu. Bylikin, V. V. Negrebetsky, A. A. Korlyukov, N. A. Voronina, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, Yu. I. Baukov // J. Organometal. Chem. – **2013** – V. 741-742 – P. 114-121.

281. Nikolin A. A. Synthesis, structures, and stereodynamic behavior of novel pentacoordinate fluorosilanes: fluorosilyl derivatives of proline / A. A. Nikolin, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov, V. V. Negrebetsky, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, A. Bowden, S. Yu. Bylikin, A. R. Bassindale, P. G. Taylor // Organometallics – **2012** – V. 31 – P. 4988-4997.

282. Nikolin A. A. N,N-Bis-(dimethylfluorosilylmethyl)-amides of N-organosulfonylproline and sarcosine: synthesis, structure, stereodynamic behaviour and in silico studies / A. A. Nikolin, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov, V. V. Negrebetsky, D. E. Arkhipov, A. A. Korlyukov, A. A. Lagunin, S. Yu. Bylikin, A. R. Bassindale, P. G. Taylor // RSC Advances – 2016 – V. 6 – P. 75315-75327.

283. Negrebetsky V. V. Synthesis, structures and stereodynamic behavior of pentacoordinate(O-Si)-chelate difluoro(methyl)silylmethyl derivatives of amides and imides / V. V. Negrebetsky, E. P. Kramarovaa, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, S. Yu. Bylikin // J. Organometal. Chem. – **2018** – V. 872 – P. 31-39.

284. Kertsnus-Banchik E. Dinuclear silicon complexes of uracil, barbituric acid, and 5,5- dimethylbarbituric acid: hydrolytic formation of cyclic oligomers / E. Kertsnus-Banchik, B. Gostevskii, M. Botoshansky, I. Kalikhman, D. Kost // Organometallics – 2010 – V. 29 – P. 5435-5445.

285. Kalikhman I. Penta- andhexacoordinate silicon mixed dichelates with the $SiC_2O_2(Cl)$ ligand environment / I. Kalikhman, B. Gostevskii, V. Pestunovich, N. Kocher, D. Stalke, D. Kost // Arkivoc – **2006** – V. 5 – P. 63-77.

286. Belogolova E. F. Ab initio and DFT study of the structure of pentacoordinated silicon compounds: Si-substituted (O–Si)dimethyl (N-acetylacetamidomethyl)silanes
/ E. F. Belogolova, V. F. Sidorkin // J. Mol. Str. (Theochem) – 2004 – V. 668 – P. 139-145.

287. Kuznetsov M. L. Can halogen bond energy be reliably estimated from electron density properties at bond critical point? The case of the (A)nZ $Y \cdots X^-$ (X, Y = F, Cl, Br) interactions // Int. J. Quantum. Chem. – **2019** – V. 119 – Nº e25869.

288. Rusinska-Roszak D. Energy of intramolecular hydrogen bonding in orthohydroxybenzaldehydes, phenones and quinones. Transfer of aromaticity from ipsobenzene ring to the enol system(s) // Molecules – **2017** – V. 22 – P. 481-502.

289. Korlyukov A. A. Chemical bonding in 1-(chlorodimethylstannylmethyl)-2piperidone and its Si and Ge analogues. General trends and $O \rightarrow M$ (M = Si, Ge, Sn) coordination bond energy / A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, Y. I. Baukov, S. Yu. Bylikin // J. Mol. Str. – **2013** – V. 1051 – P. 49-55.

290. Sidorkin V. F. Molecular design of neutral intramolecular complexes bearing two silicon atoms anchored by a carbonyl oxygen atom: N,N'-Bis(silylmethyl)propylene Ureas / V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, V. A. Pestunovich // Chem. Eur. J. – **2006** – V. 12 – P. 2021-2031.

291. Lazareva N. F. N-[Difluoro-(methyl)silyl]carboxamides: Synthesis, structural features and theoretical estimating of Si←O dative bond energy / N. F. Lazareva, I. V. Sterkhova, A. V. Vashchenko // J. Mol. Str. – 2021 – V. 1225 – № 129130.

292. Soldatenko A. S. N-[(Trifluorosilyl)methyl]carboxanilides: Synthesis and structural features / A. S. Soldatenko, I. V. Sterkhova, N. F. Lazareva // J. Organometal. Chem. – **2021** – V. 940 – $N_{\rm P}$ 121788.

293. Шипов А. Г. Получение и квантово-химическое исследование соединений пентакоординированного кремния – Si-замещенных N-(силилметил)лактамов с координационными узлами SiC₃OCl, SiC₂OCl₂, SiOCl₃ и SiCO₂Cl₂ / А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, О. Б. Артамкина, Ю. Э. Овчинников, Ю. И. Бауков // ЖОХ – **1997** – Т. 67 – № 10 – С. 1680-1689.

294. Frye C. L. Triptych-siloxazolidines: pentacoordinate bridgehead silanes resulting from transannular interaction of nitrogen and silicon / C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall // JACS – **1961** – V. 83 – P. 996-997.

295. Verkade J. G. Main group atranes: chemical and structural features // Coord. Chem. Rev. – **1994** – V. 137 – P. 233-295.

296. Ye F. Design, synthesis, and biological evaluation of g-aminopropyl silatraneacyclovir hybrids with immunomodulatory effects / F. Ye, X. Song, J. Liu, X. Xu, Y. Wang, L. Hu, Y. Wang, G. Liang, P. Guo, Z. Xie // Chem. Biol. Drug Des. – **2015** – V. 86 – P. 905-910.

297. Yamamoto Y. Palladium-catalyzed cross-coupling of aryl chlorides with arylsilatranes / Y. Yamamoto, A. Baralle, A. Godefroy, K. Murakami, H. Yorimitsu, A. Osuka // Heterocycles – **2017** – V. 95 – P. 568-574.

298. Varjosaari S. E. 1-Hydrosilatrane: a locomotive for efficient ketone reductions / S. E. Varjosaari, V. Skrypai, P. Suating, J. J. Hurley, T. M. Gilbert, M. J. Adler // Eur. J. Org. Chem. – **2017** – P. 229-232.

299. Meshgi M. A. The Si-N interaction in metalated oligosilanylsilatranes / M. A. Meshgi, R. Zitz, M. Walewska, J. Baumgartner, M. C. Tuning // Organometallics –
2017 – V. 36 – P. 1365-1371.

300. Sztorch B. Highly selective synthesis of novel (E)-styrylsilatranes via ruthenium-catalyzed trans-silylation / B. Sztorch, D. Frackowiak, B. Marciniec // Synth. Comm. – **2018** – V. 48 – P. 3025-3032.

301. Singh G. A strategic approach to the synthesis of ferrocene appended chalcone linked triazole allied organosilatranes: antibacterial, antifungal, antiparasitic and antioxidant studies / G. Singh, A. Arora, P. Kalra, I. K. Maurya, C. E. Ruizc, M. A. Estebanc, S. Sinha, K. Goyal, R. Sehgal // Bioorg. Med. Chem. – **2019** – V. 27 – P. 188-195.

302. Adamovich S. N. Novel α , β -unsaturated imine derivatives of 3aminopropylsilatrane / S. N. Adamovich, N. V. Vchislo, E. N. Oborina, I. A. Ushakov, I. B. Rozentsveig // Mend. Comm. – **2017** – V. 27 – P. 443-445.

303. Mutneja R. Schiff base tailed silatranes for fabrication of functionalized silica based magnetic nano-cores possessing active sites for adsorption of copper ions / R. Mutneja, R. Singh, V. Kaur, J. Wagler, S. Fels, E. Kroke // New J. Chem. – **2016** – V. 40 - P. 1640-1648.

304. Belogolova E. F. Dipole-bound anions of intramolecular complexes / E. F. Belogolova, G. Liu, E. P. Doronina, S. M. Ciborowski, V. F. Sidorkin, K. H. Bowen // J. Phys. Chem. Lett. – **2018** – V. 9 – P. 1284-1289.

305. Romanovs V. Radical cations of phenyl silatrane / V. Romanovs, V. Sidorkin,
E. Belogolova, V. Jouikov // Dalton Trans. - 2017 - V. 46 - P. 8849-8854.

306. Sidorkin V. F. Electrochemical oxidation and radical cations of structurally non-rigid hypervalent silatranes: theoretical and experimental studies / V. F. Sidorkin,

E. F. Belogolova, Y. Wang, V. Jouikov, E. P. Doronina // Chem. Eur J. – 2017 – V.
23 – P. 1910-1919.

307. Huang C.-J. Controlled silanization using functional silatrane for thin and homogeneous antifouling coatings / C.-J. Huang, Y.-Y. Zheng // Langmuir – **2019** – V. 35 – P. 1662-1671.

308. Воронков М. Г. Атраны – новое поколение биологически активных веществ / М. Г. Воронков, В. П. Барышок // Вестник РАН – **2010** – №11 – С. 985-992.

309. Мансурова Л. А. Физиологическая роль кремния / Л. А. Мансурова, О. В. Федчишин, В. В. Трофимов, Т. Г. Зеленина, Л. Е. Смолянко // Сиб. Мед. Жур. – **2009** – Т. 7 – С. 16-18.

310. Стерхова И. В. Кристаллическая и молекулярная структура иодметилсилатранов / И. В. Стерхова, В. И. Смирнов, Г. А. Кузнецова, Э. А. Зельбст // ЖСХ – **2016** – Т.57 – №1 – С. 244-247.

311. Smirnov V. I. Crystal and molecular structures of Si-(iodomethyl)silatranes with methyl substituents in β -position relative to the nitrogen atom / V. I. Smirnov, E.

A. Zelbst, G. A. Kuznetzova, I. V. Sterkhova // Mend. Comm. – **2018** – V. 28 – P. 278-280.

312. Picard J.-P. Bis(trimethylsilyl)methylamine (BSMA): tool or toy? // Can. J. Chem. – **2000** – V. 78 – P. 1363-1379.

313. Picard J.-P. Silylmethylamines and their derivatives: chemistry and biological activities // Adv. Organomet. Chem. – **2005** – V. 52 – P. 175-375.

314. Singh R. Derivatization of 3-aminopropylsilatrane to introduce azomethine linkage in the axial chain: Synthesis, characterization and structural studies / R. Singh, R. Mutneja, V. Kaur, J. Wagler, E. Kroke // J. Organomet. Chem. – **2013** – V. 724 – P. 186-191.

315. Семёнов В. В. Реакции 1-(3'-амино)- и 1-(3'-ацетамидо)пропилсилатранов с хлоридом кобальта (II) и октакарбонилом дикобальта / В. В. Семёнов, Н. Ф.

Черепенникова, С. Я. Хоршев, Т. Г. Муштина, М. А. Лопатин, Г. А. Домрачев // Коорд. Химия – **2002** – Т. 28 – № 12 – С. 856-863.

316. Alam S. Silatrane based imide resins: synthesis and characterization / S. Alam,
M. Nasim, L. D. Kandpal, G. N. Mathur // Angew. Makromol. Chem. – 1999 – V.
269 – P. 1-7.

317. Ладилина Е. Ю. Реакции первичных аминов с тетрацианоэтиленом / Е. Ю. Ладилина, В. В. Семёнов, Ю. А. Курский, С. Я. Хоршев, Г. А. Домрачев // ЖОрХ – **2004** – Т. 40 – № 9 – С. 1308-1314.

318. Li Z. Synthesis and characterization of 1-arylsulfonyl aminopropyl silatranes /
Z. Li, D. Tian // Heterocycl. Comm. - 2003 - V. 9 - P. 605-608.

319. Li Z. Synthesis of 1-(O,O-dialkylphosphorylamido)propyl-5-aza-2,8,9-trioxa-1-silatricyclo-[3,3,3,0^{1,5}]undecanes / Z. Li, X. Song // Phosphorus, Sulfur and Silicon - **2004** – V. 179 – P. 1411-1416.

320. Singh R. Synthesis, characterization, reactivity, and antibacterial studies of triethylammonium-3-silatranylpropyldithiocarbamate, spectroscopic, and quantum mechanical studies of 3-(silatranyl)propylammonium chloride / R. Singh, J. K. Puri, V. K. Chahal, R. P. Sharma, S. Kohli, R. Kant, B. S. Gill // Synth. React. Inorg. Met. -2012 - V.42 - P.823-832.

321. Jain N. Preparation and characterization of aminopropylsilatrane endcapped polyimide films / N. Jain, S. K. Tripathi, M. Nasim // Int. J. Polym. Mater. – **2014** – V.63 – P. 178-184.

322. Senapati S. Application of catalyst-free click reactions in attaching affinity molecules to tips of atomic force microscopy for detection of protein biomarkers / S. Senapati, S. Manna, S. Lindsay, P. Zhang // Langmuir – **2013** – V. 29 – P. 14622-14630.

323. Han A. Synthesis and biological evaluation of nucleoside analogues than contain silatrane on the basis of the structure of acyclovir (ACV) as novel inhibitors of hepatitis B virus (HBV) / A. Han, L. Li, K. Qing, X. Qi, L. Hou, X. Luo, S. Shi // Bioorg. Med. Chem. Lett. – **2013** – V. 23 – P. 1310-1314.

324. Singh R. Synthesis and reactivity of novel 3-isothiocyanatopropylsilatrane derived from aminopropylsilatrane: X-ray crystal structure and theoretical studies / R. Singh, J. K. Puri, V. K. Chahal, R. P. Sharma, P. Venugopalan // J. Organomet. Chem. – **2010** – V. 695 – P. 183-188.

325. Black C. A. Stereoselective and Improved Syntheses and Anticancer Testing of 3'-O-silatranylthymidines / C. A. Black, J. W. Ucci, J. S. Vorpagel, M. C. Mauck, E. E. Fenlon // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2002 – V. 12 – P. 3521-3523.

326. Шкловер В. Е. Кристаллическая структура 1-[1-(2-оксопергидроазепино)этил]силатрана / В. Е. Шкловер, Ю. Э. Овчинников, Ю. Т. Стручков, В. М. Копылов, Т. Г. Ковязина, М. Г. Воронков // Докл. АН СССР – **1985** – Т. 284 – № 1 – С. 131-135.

327. Pukhalskaya V. G. Synthesis, structure and muscarinic agonist activity of substituted N-(silatran-1-ylmethyl)acetamides / V. G. Pukhalskaya, E. P. Kramarova, L. P. Kozaeva, A. A. Korlyukov, A. G. Shipov, S. Yu. Bylikin, V. V. Negrebetsky, G. V. Poryadin, Yu. I. Baukov // Appl. Organomet. Chem. – 2010 – V. 24 – P. 162-168.

328. Воронков М. Г. Молекулярная структура N-(1-силатранилметил)сукцинимида и -глутаримида / М. Г. Воронков, А. А. Корлюков, Э. А. Зельбст, А. А. Кашаев, О. М. Трофимова, Ю. И. Болгова, М. Ю. Антипин // ДАН – **2008** – Т. 420 – № 3 – С. 341-343.

329. Воронков М. Г. Кристаллическая и молекулярная структура N-(1силатранилметил)фталимида / М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, А. Д. Васильев, Ю. И. Болгова, А. С. Солдатенко, О. М. Трофимова // ЖСХ – **2011** – Т. 52 – № 5 – С. 1011-1014.

330. Воронков М. Г. Кристаллическая и молекулярная структура п-(1силатранилметил)бензимидазола / М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, В. С. Фундаменский, Ю. В. Каткевич, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, Н. Ф. Чернов // ЖСХ – **2005** – Т. 46 – № 6 – С. 1165-1168. **331.** Воронков М. Г. Кристаллическая и молекулярная структура n-(1силатранилметил)имидазола / М. Г. Воронков, В. С. Фундаменский, Э. А. Зельбст, Ю. В. Каткевич, О. М. Трофимова, Ю. И. Болгова, Н. Ф. Чернов // ДАН – **2005** – Т. 401 – № 1 – С. 41-43.

332. Воронков М. Г. Кристаллическая и молекулярная структура 1-(триметилсилилметил)бензотриазола / М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, А. А. Кашаев, Ю. В. Каткевич, В. С. Фундаменский, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, Н. Ф. Чернов // ЖСХ – **2005** – Т. 46 – № 6 – С. 1157-1160.

333. Воронков М. Г. N-Силатранилметил- производные пиррола, индола и карбазола / М. Г. Воронков, О. М. Трофимова, В. К. Турчанинов, Э. А. Зельбст, Ю. И. Болгова, В. В. Беляева, Л. И. Ларина, Т. Н. Аксаментова, А. И. Михалева, Н. Ф. Чернов // ЖОрХ – 2003 – Т. 39 – № 10 – С. 1527-1535.

334. Voronkov M. G. The synthesis and stereoelectronic structure of 1- and 2- (trimethoxysilylmethyl)- and 1- and 2- (silatranylmethyl)benzotriazole / M. G. Voronkov, O. M. Trofimova, E. I. Brodskaya, Yu. I. Bolgova, L. I. Larina, L. V. Klyba, E. A. Zelbst, N. F. Chernov // ARKIVOC – **2003** – V. 13 – P. 125-136.

335. Воронков М. Г. Кристаллическая и молекулярная структура N-(1силатранилметил)индола / М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, А. А. Кашаев, Ю. В. Каткевич, В. С. Фундаменский, В. А. Брусков, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, Н. Ф. Чернов // ДАН – **2003** – Т. 391 – № 6 – С. 772-776.

336. Воронков М. Г. Кристаллическая и молекулярная структура N-(1силатранилметил)карбазола / М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, А. А. Кашаев, Ю. В. Каткевич, В. С. Фундаменский, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, В. В. Беляева, Н. Ф. Чернов // ДАН – **2003** – Т. 389 – № 4 – С. 478-481.

337. Sterkhova I. V. 1-(Methylaminomethyl)silatrane: synthesis, characterization and reactivity / I. V. Sterkhova, I. M. Lazarev, V. I. Smirnov, N. F. Lazareva // J. Organomet. Chem. – **2015** – V. 775 – P. 27-32.

338. Lazareva N. F. 1-[N-phenyl(aminomethyl)]silatrane: synthesis, reactivity and structure / N. F. Lazareva, I. V. Sterkhova // J. Organomet. Chem. – **2019** – V. 898 – № 120870.

339. Lazareva N. F. 1-[(N-Methyl-N-tritylamino)methyl]silatrane: synthesis and structure / N. F. Lazareva, I. V. Sterkhova, I. M. Lazarev, V. I. Smirnov // Polyhedron – **2016** – V. 117 – P. 377-380.

340. Сидоркин В. Ф. Физическая химия силатранов / В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков // Усп. Хим. – **1980** – №5 – С. 789-813.

341. Воронков М. Г. Термохимическая оценка энергии связывания в кольце со связью Si← N в силатранах / М. Г. Воронков, В. А. Ключников, А. Н. Корчагона, Т. Ф. Данилова, Г. Н. Швец, В. П. Барышок, В. М. Дьяков // Изв. АН СССР. Сер. хим. – **1986** – № 9 – С. 1976-1981.

342. Voronkov M. G. Thermochemistry of organosilicon compounds II. 1-Organylsilatrane / M. G. Voronkov, V. P. Baryshok // J. Organomet. Chem. – **1989** – V. 359 – P. 169-177.

343. Корлюков А. А. Структура, химическая связь и межмолекулярные взаимодействия в координационных соединениях четырехвалентных кремния, германия и олова // Усп. Химии – **2015** – Т. 84(4) – С. 422-440.

344. Anglada J. M. Inductive effects in neutral pentacoordinated silicon compounds containing a Si←N dative bond. A theoretical study / J. M. Anglada, C. Bo, J. M. Bofill, R. Crehuet, J. M. Poblet // Organometallics – 1999 – V. 18 – P. 5584-5593.

345. Белоголова Е.Ф. Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями Si←N и Si←O: новые аспекты теории строения // Дисс. док. хим. наук. – Иркутск – **2018** – 389 С.

346. Marín-Luna M. Cooperativity in tetrel bonds / M. Marín-Luna, I. Alkorta, J. Elguero // J. Phys. Chem. A – **2016** – V. 120 – P. 648-656.

347. Chen Y.-f. Cooperative 4-pyridone H-bonds with extraordinary stability. A DFT molecular orbital study / Y.-f. Chen, J. J. Dannenberg // JACS – **2006** – V. 128 – P. 8100-8101.

348. Tsai M.-H. DFT Energy surfaces of diastereomeric trialanine peptides in the gas phase and aqueous solution / M.-H. Tsai, Y. Xu, J. J. Dannenberg, R. Revisited // J. Phys. Chem. B – **2009** – V. 113(1) – P. 309-318.

349. Wu D.-l. Ab initio/DFT and AIM studies on dual hydrogen-bonded complexes of 2-hydroxypyridine/2-pyridone tautomerism / D.-l. Wu, L. Liu, G.-f. Liu, D.-z. Jia // J. Phys. Chem. A – **2007** – V. 111(24) – P. 5244-5252.

350. Pálfi V. K. How stable is a collagen triple helix? An ab initio study on various collagen and b-sheet forming sequences / V. K. Pálfi, A. Perczel // J. Comput. Chem. – 2008 – V. 29(9) – P. 1374-1386.

351. Toroz D. Structure of the gas-phase glycine tripeptide // D. Toroz, T. V. Mourik // Phys. Chem. Chem. Phys. – **2010** – V. 12(14) – P. 3463-3473.

352. Bahrami A. Characterization of cooperative effects in linear alphaglycylglycine clusters / A. Bahrami, M. D. Esrafili, N. L. Hadipour // Biophys. Chem. - 2009 - V. 143(1-2) - P. 26-33.

353. Plumley J. A. A comparison of the behavior of functional/basis set combinations for hydrogen-bonding in the water dimer with emphasis on basis set superposition error / J. A. Plumley, J. J. Dannenberg // J. Comput. Chem. -2011 - V. 32(8) - P. 1519-1527.

354. Chipanina N. N. New oxyalkyl derivatives of trifluoromethanesulfonamide: Dynamic rivalry between different types of chain and cyclic associates in different phase states / N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, I. V. Sterkhova, A. S. Ganin, B. A. Shainyan // J. Mol. Str. – **2020** – V. 1219 – $N_{\rm 2}$ 128534.

355. Shainyan B. A. A convenient synthesis and structure of N-trifluoromethylsulfonylamidines / B. A. Shainyan, V. I. Meshcheryakov, I. V. Sterkhova // Tetrahedron – 2015 - V.71 - P.7906-7910.

356. Moskalik M. Yu. Oxidant effect, skeletal rearrangements and solvent interception in oxidative triflamidation of norbornene and 2,5-norbornadiene / M. Yu. Moskalik, B. A. Shainyan, I. A. Ushakov, I. V. Sterkhova, V. V. Astakhova // Tetrahedron – **2020** – V. 76 – P. 131018.

357. Shainyan B. A. Oxidative addition of trifluoroacetamide to alkenes, 2,5dimethylhexa-2,4-diene and conjugated cyclic dienes / B. A. Shainyan, M. Yu. Moskalik, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, I. A. Ushakov // Tetrahedron – **2015** – V. 71 – P. 8669-8675.

358. Astakhova V. V. Stereochemistry and mechanism of oxidative 1,4-addition of trifluoroacetamide to 2,3-dimethylbuta-1,3-diene / V. V. Astakhova, M. Yu. Moskalik, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Mend. Comm. – **2017** – V. 27 – P. 293-295.

359. Moskalik M. Yu. 1,4-Diphenyl-1,3-butadiene and 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3butadiene in the reactions of oxidative sulfamidation and trifluoroacetamidation / M. Yu.Moskalik, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Chem. Select – **2017** – V. 2 – P. 4662-4666.

360. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. A – **2008** – V. 64 – P. 112-122.

361. Etter M. C. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals /
M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein // Acta Cryst. B. – 1990 – V. 46 – P. 256-262.

362. Wawrzycka-Gorczyca I. N-H···S Hydrogen bonding motifs in crystalline solids of 1,2,4-triazole-5-thiones: application of the cambridge structural database. $R_2^2(8)$ ring motif // KCX - 2014 - T. 55 – $N_23 - C$. 548-552.

363. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии – Л.: Химия – **1968** – 248 С.

364. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin

R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez
C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andres J.
L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. Gaussian 98, Revision
A.6 // Gaussian Inc. – Pittsburgh PA – 1998.

365. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09, Revision A.01 // Gaussian Inc. – Wallingford CT – **2009**.

366. Varetti E. L. A far infrared and theoretical ab initio vibrational study of fluorosulfonic acid as monomer and cyclic dimmer // J. Mol. Str.(Theochem) – **1998** – V. 429 - P. 121-130.

367. Spencer J. B. Hydrogen bond studies. LXXIII. The crystal structure of trifluoromethanesulphonic acid monohydrate, $H3O^+CF_3SO_3^-$, at 298 and $83^{\circ}K / J$. B. Spencer, J.-O. Lundgren // Acta Cryst. B. – **1973** – V. 29 – P.1923-1928.

368. Haist R. Gas phase structures and conformations of trifluoromethanesulfonyl fluoride, CF_3SO_2F , difluoromethanesulfonyl fluoride, CHF_2SO_2F , and difluoromethanesulfonyl chloride, CHF_2SO_2Cl / R. Haist, F. Trautner, J. Mohtasham, R. Winter, G. L. Gard, H. Oberhammer // J. Mol. Str. – **2000** – V. 550 – P.59-65.

369. Szabo A. Hydrogen bonding and molecular vibrations of 2,5-dihydroxy-1,4benzoquinone / A. Szabo, A. Kovacs // J. Mol. Str. – **1999** – P. 215-225. **370.** Weinhold F. Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective / F. Weinhold, C. R. Landis // University Press – Cambridge – **2005**.

371. Glendening E. D., Reed A. E., Carpenter J. E., Weinhold F. NBO Version 3.1 // Gaussian Inc. – Pittsburgh, PA, CT – **2003**.

372. Keith T.A. AIMAll (Version 15.05.18) // TK Gristmill Software – Overland Park KS – USA – **2015** – aim.tkgristmill.com.

373. Balabin R. M. Enthalpy difference between conformations of normal alkanes: Intramolecular basis set superposition error (BSSE) in the case of n-butane and n-hexane // J. Chem. Phys. -2008 - V. 129 - P. 164101.

374. Терентьев В. А. Новый метод спектроскопического определения энергии водородной связи / В. А. Терентьев, Н. Х. Штивель // ЖФХ – **1967** – С. 499-501.

375. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь // М. Химия – **1973** – 397 С.

376. Foropoulos J. Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)-sulfonyl)imide, $(CF_3SO_2)_2NH / J$. Foropoulos, D. D. DesMartean // Inorg. Chem. – **1984** – V. 23 – P. 3720-3723.

377. Shainyan B. A. The basicity of sulfonamides and carboxamides. Theoretical and experimental analysis and effect of fluorinated substituent / B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina // J. Phys. Org. Chem. – **2012** – V. 25 – P. 738-747.

378. Чипанина Н. Н. ИК спектры трифторметансульфонамида и его самоассоциатов в газовой фазе / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, Ю. С. Данилевич, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – **2004** – Т. 74 – С. 637-641.

379. Cremer D. Chemical bonds without bonding electron density-does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond? / D. Cremer, E. Kraka // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – **1984** – V. 23 – N \circ 8 – P. 627-628.

380. Yannacone S. F. Quantitative assessment of intramolecular hydrogen bonds in neutral histidine / S. F. Yannacone, D. Sethio, E. Kraka // Theor. Chem. Acc. – **2020** – V.139 – N_{2} 125.

381. Altun Z. Focal point evaluation of energies for tautomers and isomers for 3hydroxy-2-butenamide: evaluation of competing internal hydrogen bonds of types - $OH\cdots O=$, - $OH\cdots N$, - $NH\cdots O=$, and $CH\cdots X$ (X=O and N) / Z. Altun, E. Ata Bleda, C. Trindle // Molecules – 2021 – V. 26 – No 2623.

382. Kamlet M. J. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation / M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft // J. Org. Chem. – **1983** – V. 48 – Nº 17 – P. 2877-2887.

383. Abraham M. H. Solvent effects in organic chemistry – recent developments / M. H. Abraham, P. L. Grellier, J.-L. M. Abboud, R. M. Doherty, R. W. Taft // Can. J. Chem. – 1988 – V. 66 – № 11 – P. 2673-2686.

384. Yokoyama T. Resonance and solvent effects on absorption spectra. Part 5. Substituent and solvent effects on infrared spectra of 2- and 4-substitued aniline derivatives / T. Yokoyama, R. W. Taft, M. J. Kamlet // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II $-1987 - N_{2}7 - P. 875-881$.

385. Зайцев Б. Е. Спектроскопическое изучение взаимодействий 2-амино-9,10антрахинона с органическими растворителями / Б. Е. Зайцев, В. Я. Файн, Л. Я. Клиот, Г. В. Шебан, О. В. Бондарева, Т. А. Михайлова // ЖОХ. – **1988** – Т. 58 – № 7 – С. 1641-1645.

386. Вокин А. И. Сольватохромия гетероароматических соединений. XXVI. Влияние природы среды на параметры сольватохромии ИК полос N-метиланилинов и родственных доноров водородной связи / А. И. Вокин, Л. П. Ознобихина, А. М. Шулунова, М. В. Устинов, Г. В. Боженков, Г. Г. Левковская, В. К. Турчанинов // ЖОХ. – **2005** – Т. 75 – № 4 – С. 642-649.

387. Чипанина Н. Н. Самоассоциация N-метилтрифторметансульфонамида в газовой фазе и в инертных растворителях / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – **2004** – Т. 74 – С. 1659-1664.

388. Remko M. Theoretical study of molecular structure and gas-phase acidity of some biologically active sulfonamides // J. Phys. Chem. A. -2003 - V. 107 - P. 720-725.

389. Laughlin R.G. The basicity of aliphatic sulfonamides // JACS – **1967** – V. 89 – P. 4268-4271.

390. Денисов Г. С. Спектроскопическое исследование димеризации галогензамещённых уксусной кислоты / Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, М. И. Шейх-Заде // Ж. прикл. спектр. – **1981** – Т. 34 – № 3 – С. 470-475.

391. Wolfs I. Modelling the vibrational behaviour of the cyclic carboxylic acid dimer. Sqm force field of the formic acid dimer / I. Wolfs, H. O. Desseyn // J. Mol. Struct. (Theochem) – **1996** – V. $360 - N_{\rm P} 1 - P. 81-86$.

392. Davies M. Energies and entropies of association for amides in benzene solutions. Part II / M. Davies, D. K. Thomas // J. Phys. Chem. $-1956 - V.60 - N_{\odot}6 - P.767-776$.

393. Стерхова И. В. Сольватохромия гетероароматических соединений XXXI. Энергетика водородной связи N-метилтрифторметансульфонамида с простыми эфирами / И. В. Стерхова, А. И. Вокин, Л. П. Ознобихина, Н. Н. Чипанина, Б. А. Шаинян, В. К. Турчанинов // ЖОХ. – **2007** – Т. 77 – № 2 – С. 291-301.

394. Astakhova V. V. Iodotriflamdation vs. Electrophilic Aromatic Iodination in the Reaction of N-Phenyltriflamide with Alkenes / V. V. Astakhova, M. Yu. Moskalik, A. S. Ganin, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Chem. Select – **2018** – V. 3 – P. 5960-5964.

395. Wang Y. Palladium-catalyzed denitrogenative functionalizations of benzotriazoles with alkenes and 1,3-dienes / Y. Wang, Y. Li, Y. Fan, Z. Wang, Y. Tang // Chem. Commun. – **2017** – V. 53 – P. 11873-11876.

396. Барташевич Е. В. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями / Е. В. Барташевич, В. Г. Цирельсон // Усп. Химии – **2014** – Т. 12 – С. 1181-1203.

397. Gauthier M., Gauthier M., Belanger A., Kapfer B., Vassort G., Armand M., Polymer electrolyte. Reviews: 2 // Elsevier – London – 1989 – P. 285.

398. Zak Z. Structures of bis(fluorosulfonyl)imide $HN(SO_2F)_2$, bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide $HN(SO_2CF_3)_2$, and their potassium salts at 150 K / Z. Zak, A. Ruzicka, Z. Krist // Cryst.Mater. – **1998** – V. 213 – P. 217-222.

399. Rey I. Spectroscopic and theoretical study of $(CF_3SO_2)_2N$ - (TFSI-) and $(CF_3SO_2)_2NH$ (HTFSI) / I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassegues, J. Grondin, L. Servant // J. Phys. Chem. A. – **1998** – V. 102 – P. 3249-3258.

400. Молекулярные взаимодействия // ред. Г. Ратайчак и У. М. Орвилл-Томас – Мир – **1984** – 598 С.

401. Шаинян Б. А. Циклизация N-пропаргилтрифламидов в N-гидроксиметил-1,2,3-триазолы / Б. А. Шаинян, В. И. Мещеряков, И. В. Стерхова // ЖОрХ/ – **2016** – Т. 52 – № 7 – С. 1037-1040.

402. Kalisiak J. Efficient synthesis of 2-substituted-1,2,3-triazoles / J. Kalisiak, K.
B. Sharpless, V. V. Fokin // Org. Letters – 2008 – V. 10 – P. 3171-3174.

403. Banert K. Extremely simple but long overlooked: generation of a-azido alcohols by hydroazidation of aldehydes / K. Banert, C. Berndt, S. Firdous, M. Hagedorn, Y.-H. Joo, T. Ruffer, H. Lang // Angew. Chem., Int. Ed. – **2010** – V. 49 – P. 10206-10209.

404. Shainyan B. A. Acid-base properties and supramolecular structure of N-[(hydroxymethyl)triazolyl]triflamides: DFT, ab initio, and FTIR study / B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, V. I. Meshcheryakov // J. Phys. Org. Chem. – **2017** – V. $30 - N_{\odot} e3623 - p.1-9$.

405. Гордон А., Форд Р. Спутник химика // М.: Мир – **1976** – 541 С.

406. Li X. On the physical origin of blue-shifted hydrogen bonds / X. Li, L. Liu, H.
B. Schlegel // JACS - 2002 - V. 124 - № 32 - P. 9639-9647.

407. Ознобихина Л. П. Сольватохромия гетероароматических соединений XXIX. Конфигурационная изомерия Н-комплексов фенола с амидами и сложными эфирами / Л. П. Ознобихина, А. И. Вокин, А. М. Шулунова, В. К. Турчанинов // ЖОХ. – **2006** – Т. 76 – № 5 – С. 803-815.

408. Стерхова И. В. 2,5-Дифенил-1,4-(трифторметилсульфонил)пиперазин из N-(2-бром-2-фенилэтил)-трифторметансульфонамида / И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – **2010** – Т. 46 – № 11 – С.1732-1733.

409. Moskalik M. Yu. Oxidative addition of trifluoromethanesulfonamide to cycloalkadienes / M. Yu. Moskalik, B. A. Shainyan, V. V. Astakhova, U. Schilde // Tetrahedron – **2013** – V. 69 – P. 705-711.

410. Masella M. Influence of cooperativity on hydrogen bond networks / M. Masella, J.-P. Flament // Mol. Simulation – **2000** – V.24 – P. 131-156.

411. Стерхова И. В. N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-дибензенсульфонамид и N,N'-[(2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис-(трифторацетамид): особенности водородного связывания в кристалле и растворах / И. В. Стерхова, В. В. Астахова, И. М. Лазарев // ЖОХ. – **2021** – Т. 91 – № 6 – С. 888-895.

412. Dolg M. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements / M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss // J. Chem. Phys. – **1987** – V. 86 – P. 866-872.

413. Andrae D. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements / D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // Theor. Chim. Acta – **1990** – V. 77 – P. 123-141.

414. Godbout N. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation / N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer // Can. J. Chem. – **1992** – V. 70 – P. 560-571.

415. Sosa C. A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds / C. Sosa, J. Andzelm, B. C.

Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon // J. Phys. Chem. – **1992** – V. 96 – P. 6630-6636.

416. Москалик М. Ю. Окислительное трифламидирование 1,3циклооктадиена. Перегруппировка с сужением цикла / М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, И. А. Ушаков, Б. А. Шаинян // ЖОрХ – **2014** – Т. 50 – № 3 – С. 453-454.

417. Bader R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications // Chem. Rev. $-1991 - V.91 - N_{2} 5 - P. 893-928.$

418. Biegler-König F. Software news and updates AIM2000 — A program to analyze and visualize Atoms in Molecules / F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles // J. Comput. Chem. – **2001** – V. 22 – P. 545-559.

419. Lin-Vien D., Colthup N. B., Fateley W. G., Grassell J. G. The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules // Boston: Academic Press – **1991** – 503 P.

420. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул // М.: ИИЛ – **1963** – 590 С.

421. Ziółkowski M. cooperativity in hydrogen-bonded interactions: ab initio and "Atoms in Molecules" analyses / M. Ziółkowski, S. J. Grabowski, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A. – **2006** – V. 110 – P. 6514-6521.

422. Parra R. D. Cooperativity in intramolecular bifurcated hydrogen bonds: an ab initio study / R. D. Parra, J. Ohlssen // J. Phys. Chem. A. – **2008** – V. 112 – P. 3492-3498.

423. Maksić Z. B. Advances in determining the absolute proton affinities of neutral organic molecules in the gas phase and their interpretation: a theoretical account / Z. B. Maksić, B. Kovačević, R. Vianello // Chem. Rev. – **2012** – V. 112 – P. 5240-5270. **424.** Толстикова Л. Л. N,N'-Бис(трифторметилсульфонил)амиды дикарбоновых кислот / Л. Л. Толстикова, Б. А. Шаинян, И. В. Стерхова, Л. А. Беловежец // ЖОрХ. – **2020** – Т. 56 – №1 – С. 83-87. **425.** Ganin A. S. Heterocyclization and solvent interception upon oxidative triflamidation of allyl ethers, amines and silanes / A. S. Ganin, M. Yu. Moskalik, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Tetrahedron – **2020** – V. 76 – \mathbb{N}° 131374.

426. Grabowski S. J. Hydrogen bonding streng: the measures based on geometric and topological parameters // J. Phys. Org. Chem. -2004 - V. 17 – P. 18-31.

427. Afonin A. V. Benchmark calculations of intramolecular hydrogen bond energy based on molecular tailoring and function-based approaches: Developing hybrid approach / A. V. Afonin, A. V. Vashchenko // Int. J. Quantum. Chem. – **2019** – V.119 – P. e26001.

428. Shainyan B. A. Unusual [2+2]-cycloaddition of carbodiimides to N-alkenylidenetriflamides / B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova, I. V. Sterkhova // Tetrahedron Lett. – **2016** – V. 57 – P. 4440-4442.

429. Slusarchyk W. A. β -Lactam synthesis: chemospecific sulfonation and cyclization of the β -hydroxyvaline nucleus / W. A. Slusarchyk, T. Dejneka, J. Gougoutas, W. H. Koster, D. R. Kronenthal, M. Malley, M. G. Perri, F. L. Routh, J. E. Sundeen, E. R. Weaver, R. Zahler, J. D. Godfrey Junior, R. H. Mueller, D. J. Von Langen // Tetrahedron Lett. – **1986** – V. 27 – P. 2789-2792.

430. Cheng Y. Interaction of β -lactam carbenes with aryl isonitriles: an unprecedented rearrangement of 2-azetidinonylidene indoles to δ -carbolinones / Y. Cheng, L.-Q. Cheng // J. Org. Chem. – **2007** – V. 72 – P. 2625-2630.

431. Шевцов А. В. Реакция 1,2-диалкилдиазиридинов с кетенами – новый подход к циклическим и линейным системам, содержащим фрагмент N-C-N / А. В. Шевцов, В. Ю. Петухова, Ю. А. Стреленко, К. А. Лысенко, Н. Н. Махова, В. А. Тартаковский // Изв. АН, Сер. Хим. – 2005 – № 4 – С. 997-1006.

432. Wang X.-R. The reaction of β -lactam carbenes with 3,6-dipyridyltetrazines: switch of reaction pathways by 2-pyridyl and 4-pyridyl substituents of tetrazines / X.-R. Wang, J. Xing, C.-X. Yan, Y. Cheng // Org. Biomol. Chem. – **2012** – V. 10 – P. 970-977.

433. Duff T. Synthesis and X-ray crystal structure determinations of pyrrolidine-2,4-diones, 2-iminopyrrolidin-5-ones and 1,3-oxazine-2,4-diones derived from acetoacetanilides / T. Duff, J. P. James, H. Muller-Bunz // Heterocycles – **2006** – V. 68 – P. 465-474.

434. Sterkhova I. V. Supramolecular structure of the product of unusual $[2_{C=C} + 2_{C=N}]$ cycloaddition of dicyclohexylcarbodiimide to N-(3-methylbut-2-en-1-ylidene)triflamide / I. V. Sterkhova, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, L. L. Tolstikova, B. A. Shainyan // J. Mol. Str. – **2022** – V. 1250 – Nº 131676.

435. Ishikawa T., Kumamoto T. In Superbases for organic synthesis: guanidines, amidines, phosphazenes and related organocatalysts // Ishikawa – T. Ed. John Wiley & Sons – Chichester – UK – **2009** – P. 49-92.

436. Niederprüm H. Über Perfluoralkansulfon-säurearylester / H. Niederprüm, P. Voss, V. Beyl // Liebigs Ann. Chem. – **1973** – V. 767 – P. 20-32.

437. Xu G. L. Preparation of N,N-dialkyl-N9-perfluoroalkanesulfonylformamidines RfSO₂N=CHNR2 via Vilsmeier reagents / G. L. Xu, B. Xu, C. Y. Qin, S. Z. Zhu // J. Fluorine Chem. – **1997** – V. 84 – P. 25-28.

438. Xu Y. One-pot synthesis of fluoroalkanesulfonyl substituted amidines from ketone, amine and fluoroalkanesulfonyl azides in mild conditions / Y. Xu, Y. Wang, S. Z. Zhu // Synthesis – **2000** – P. 513-516.

439. Gonta S. Fluorescent substituted amidines of benzanthrone: Synthesis, spectroscopy and quantum chemical calculations / S. Gonta, M. Utinans, G. Kirilov, S. Belyakov, I. Ivanova, M. Fleisher, V. Savenkov, E. Kirilova // Spectrochim. Acta. A. 2013 – V. 101 – P. 325-334.

440. Hellmann J. N-Acyl- and N-sulfonylformamidines from cyanamides and carbodiimides by hydroalumination and subsequent treatment with electrophiles / J. Hellmann, I. Rhotert, H. Westenberg, R. Fröhlich, B. Wibbeling, W. Uhl, E.-U. Würthwein // Eur. J. Org. Chem. – **2013** – P. 3356-3368.
441. Shainyan B. A. Simple methods for the preparation of N-triflyl guanidines and the structure of compounds with the $CF_3SO_2N=C-N$ fragment / B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova, U. Schilde // J. Fluor. Chem. – **2012** – V. 135 – P. 261-264.

442. Shishkin O. V. Remarkably strong polarization of amidine fragment in the crystals of 1-imino-1H-isoindol-3-amine / O. V. Shishkin, I. S. Konovalova, R. I. Zubatyuk, G. V. Palamarchuk, S. V. Shishkina, A. V. Biitseva, I. V. Rudenko, V. A. Tkachuk, M. Yu. Kornilov, O. V. Hordiyenko, J. Leszczynski // Struct. Chem. – **2013** – V. 24 – P. 1089-1097.

443. Johnson III R. D. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 16a, CCCBDB III.B.3.a. (XIII.C.1.) // Precomputed vibrational scaling factors – **2013** – Retrieved from web-page: <u>http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp</u>.

444. Fernandez L. E. The force constants in the isoelectronic series CF_3SO_2X (X = F, OH, NH₂, CH₃): a study based on DFT calculations and experimental data / L. E. Fernandez, A. Ben Altabef, E. L. Varetti // J. Mol. Str. – **2002** – V. 612 – P.1-11.

445. Soldatenko A. S. Pentacoordinate silicon compounds based on 2,2-dihydroxyazobenzene ligand / A. S. Soldatenko, I. V. Sterkhova, N. F. Lazareva // J. Organomet. Chem. – **2019** – V. 903 – \mathbb{N} 120997.

446. Keck G. E. Directed reduction of β -amino ketones to syn or anti 1,3-amino alcohol derivatives / Keck G. E., Truong A. P. // Org. Lett. – **2002** – V. 4 – P. 3131-3134.

447. Weinstein S. Chiral secondary amides. 2. Molecular packing and chiral recognition / S. Weinstein, L. Leiserowitz, E. Gil-Av // JACS – **1980** – V. 102 – P. 2768-2772.

448. Kinoshita H. Tandem processes identified from reaction screening: nucleophilic addition to aryl N-phosphinylimines employing La(III)-TFAA activation / H. Kinoshita, O. J. Ingham, W. W. Ong, A. B. Beeler, Jr. J. A. Porco // JACS – **2010** – V. 132 – P. 6412-6418.

449. Genest D. Design, synthesis and biological evaluation of novel indano- and thiaindano-pyrazoles with potential interest for Alzheimer's disease / D. Genest, C. Rochais, C. Lecoutey, J. S. O. Santos, C. Ballandonne, S. ButtGueulle, R. Legay, M. Since, P. Dallemagne // Med. Chem. Comm. – **2013** – V. 4 – P. 925-931.

450. Kondapi V. P. K., Efficient and easy access to optically pure tetrasubstituted tetrahydrofurans via stereoselective opening of C2-symmetric epoxide and aziridine rings / V. P. K. Kondapi, O.-M. Soueidan, S. N. Hosseini, N. Jabari, F. G. West // Eur. J. Org. Chem. – **2016** – P. 1367-1376.

451. Johnson S. Direct synthesis of C-glycosides from unprotected 2-N-acylaldohexoses via aldol condensation – oxa-Michael reactions with unactivated ketones / S. Johnson, F. Tanaka // Org. Biomol. Chem. – **2016** – V. 14 – P. 259-265.

452. Kalyanaraman B. The disordered crystal structure of bromodifluoroacetamide and trifluoroacetamide / B. Kalyanaraman, L. D. Kispert, J. L. Atwood // Acta Cryst. B. – **1978** – V. 34 – P. 1131-1136.

453. Zhao J. Study of the reactions of fluorine-containing amides with aldehydes and the structures of the bisamides / J. Zhao, Y. Xin, J. Yang, S. Zhu, L. Xu // Chin. J. Chem. – **2009** – V. 27 – P. 1163-1168.

454. Iley J. Structure of silvlated sulphonamides: a Silicon 29 Nuclear Magnetic Resonance investigation / J. Iley, A. R. Bassindale, P. Pate // J. Chem. Soc. Perkin Trans. -1984 - V. 11 - P. 78-80.

455. Velraj G. Structure, vibrational, electronic, NBO and NMR analyses of 4amino-N-[2-pyridinyl] benzene sulfonamide (sulfapyridine) by experimental and theoretical approach / G. Velraj, S. Soundharam // J. Mol. Str. -2014 - V. 1074 - P.475-486.

456. Creenbergett A. Structures and energetics of two bridgehead lactams and their N- and O-protonated forms: an ab initio molecular orbital study / A. Creenbergett, C. A. Vena // JACS – **1993** – V. 115 – P. 6951-6957.

457. Bharatam P. V. Theoretical studies on S–N interactions in sulfonamides / P. V. Bharatam, Amita, A. Gupta, D. Kaur // Tetrahedron – **2002** – V. 58 – P. 1759-1764.

458. Denehy E. Electronic structure of the sulfonyl and phosphonyl groups: a computational and crystallographic study / E. Denehy, J. M. White, S. J. Williams, Inorg. Chem. -2007 - V.46 - P.8871-8886.

459. Wagler J. Ring opening of organosilicon-substituted benzoxazolinone: A convenient route to chelating ureato and carbamido ligands / J. Wagler, A. F. Hill // Organometallics – 2008 – V. 27 – P. 6579-6586.

460. Jaing H. Simple acid–base hydrolytic chemistry approach to new materials for second-order non-linear optics / H. Jaing, A. K. Kakkar, A.-M. Labuis, H. Zhou, G. K. Wong // J. Mater. Chem. – **1996** – V. 6 – P. 1075-1077.

461. Wagler J., Hill A. F. // CSD Communication – **2009** – CCDC 725859.

462. Saeidian H. Versatile and green synthesis, spectroscopic characterizations, crystal structure and DFT calculations of 1,2,3–triazole–based sulfonamides / H. Saeidian, H. Sadighian, M. Abdoli, M. Sahandi // J. Mol. Str. – **2017** – V. 1131 – P. 73-78.

463. Mahmood A. Syntheses, spectroscopic investigation and electronic properties of two sulfonamide derivatives: A combined experimental and quantum chemical approach / A. Mahmood, T. Akram, E. B. de Lima // J. Mol. Str. – **2016** – V. 1108 – P. 496-507.

464. Al-Sehemi A. G. Vibational spectroscopic, molecular structure and HOMO, LUMO studies of sulfanilamide by density functional method // JKAU: Sci. – **2011** – V. 23 – P. 63-78.

465. Zaltariov M.-F. Synthesis, structural characterization and quantum chemical studies of silicon-containing benzoic acid derivatives / M.-F. Zaltariov, C. Cojocaru, S. Shova, L. Sacarescu, M. Cazacu // J. Mol. Str. – **2016** – V. 1120 – P. 302-316.

466. Filimonov D. A., Poroikov V. V. Probabilistic approach in activity prediction // RSC Publishing – Cambridge – **2008** – P. 182-216.

467. Gately S. Novel therapeutics with enhanced biological activity generated by the strategic introduction of silicon isosteres into known drug scaffolds / S. Gately, R. West // Drug Devel. Res. -2007 - V.68 - P.156-163.

468. Changdev G. G. Importance of silicon atom in the drug design process / G. G. Changdev, J. C. Seung // J. Chosun Natur. Science -2012 - V.5(4) - P.229-232.

469. Козюков В. П. Синтез уреидов ацилированием N-триметилсилилмочевины хлорангидридами кислот / В. П. Козюков, Г. И. Орлов, В. Φ. Миронов // ЖОХ. – **1980** – Т. 50 – № 8 – С.1899-1900.

470. Ibrahim N. Gold catalysis: alkyl migration in the addition of alcohols to nitriles
/ N. Ibrahim, A. S. K. Hashmi, F. Rominger // Adv. Synth. Catal. – 2011 – V. 353 –
P. 461-468.

471. Jeffrey G. A. Neutron diffraction at 23 K and ab initio molecular-orbital studies of the molecular structure of acetamide / G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, J. A. Pople // Acta Crystallogr. Sect. B. – **1980** – V. 36 – P. 2292-2299.

472. Kobayashi K. Solvent-induced polymorphism of three-dimensional hydrogenbonded networks of hexakis(4-carbamoylphenyl)benzene / K. Kobayashi, A. Sato, S. Sakamoto, K. Yamaguchi // JACS – **2003** – V. 125 – P. 3035-3045.

473. Kluge K. A. N-tert-butyl-2-methylpropanamide / K. A. Kluge, D. Fridyland, C.
E. MacBeth, K. I. Hardcastle // Acta Cryst. E. – 2011 – V. 67 V – P. o2143.

474. Stewart W. E. Nuclear magnetic resonance studies of amides / W. E. Stewart,
T. H. Siddall // Chem. Rev. – 1970 – V. 70 – P. 517-551.

475. Govindasamy P. Natural bond orbital analysis, electronic structure and vibrational spectral analysis of N-(4-hydroxyl phenyl)acetamide: a density functional theory / P. Govindasamy, S. Gunasekaran, G. R. Ramkumaar // Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectroscopy – **2014** – V. 130 – P. 621-633.

476. Oftadeh M. Density functional theory study of the local molecular properties of acetamide derivatives as anti-HIV drugs / M. Oftadeh, N. Madadi Mahani, M. Hamadanian // Res. Pharm. Sci. – **2013** – V. 8(4) – P. 285-297.

477. Abel E. W. Relative base strengths of some organosilicon amines / E. W. Abel,
D. A. Armitage, G. R. Willey // Trans. Faraday Soc. – 1964 – V. 60 – P. 1257-1262.

478. Götze H.-J. Basizität und v(CD)–frequenzverschiebung von organometallaminen im system organometallamin/CDCl₃ / H.-J. Götze, W. Garbe // Spectrochim. Acta. A: Mol. Spectroscopy – **1979** – V. 35 – P. 975-980.

479. Biran C. Creation de la liaison silicium-carbone par silylation reductrice de composes fonctionnels allyliques et benzyliques; influence des groupes $SiMe_3$ sur la stabilisation des anions / C. Biran, N. Duffaut, J. Dunogues, R. Calas // J. Organomet. Chem. – **1975** – V. 91 – P. 279-289.

480. Bank S. Stabilization of carbanions by silicon. Restricted aryl rotation in the 4methyl-4'-trimethylsilyldiphenylmethyl anion / S. Bank, J. S. Sturges, D. Heyer, C. H. Bushweller // JACS – **1980** – V. 102 – P. 3982-3984.

481. McLachlan R. D. An infrared study of some α -substituted secondary amides in solution / R. D. McLachlan, R. A. Nyquist // Spectrochim. Acta – **1964** – V. 20 – P. 1397-1406.

482. Nikolic A. D. Hydrogen bonding of N-monosubstituted amides. IR and NMR study of N-butylbenzamides / A. D. Nikolic, M. Rozsa-Tarjani, A. Komaromi, J. Csanadi, S. D. Petrovic // J. Mol. Str. – **1992** – V. 267 – P. 49.

483. Qureshi Z.-U.-R. Anti-platelet and anti-arthritic activity of orthocetamol (2-acetamidophenol): an ortho (o) positional isomer of paracetamol / Z.-U.-R. Qureshi, M. Aslam, T. Z. Saeed, A. Sial // Turk. J. Pharm. Sci. – **2015** – V. 12 – P. 315-326.

484. Perveen K., Protective efficacy of N-(2-hydroxyphenyl) acetamide against adjuvant-induced arthritis in rats / K. Perveen, F. Hanif, H. Jawed, S. U. Simjee // Biomed. Res. Int. – **2013** – Article ID 635143 – P. 1-8.

485. Jawed H. N-(2-Hydroxyphenyl)acetamide inhibits inflammation-related cytokines and ROS in adjuvant-induced arthritic (AIA) rats / H. Jawed, S. U. A. Shah, S. Jamall, S. U. Simjee // Int. Immunopharmacol. -2010 - V. 10 - P. 900-905.

486. Perveen K. N-(2-hydroxy phenyl) acetamide: a novel suppressor of Toll-like receptors (TLR-2 and TLR-4) in adjuvant-induced arthritic rats / K. Perveen, F. Hanif, H. Jawed, S. Jamall, S. U. Simjee // Mol. Cell. Biochem. – **2014** – V. 394 – P. 67-75.

487. Hibbert F. Hydrogen bonding and structure of 2-hydroxy-N-acylanilines in the solid state and in solution / F. Hibbert, J. F. Mills, S. C. Nyburg, A. W. Parkins // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 – **1998** – P. 629-634.

488. Colvin E. W. Silicon reagents in organic synthesis // Academic – San Diego –
1988 – 147 P.

489. Кашутина М. В. Силилирование органических соединений / М. В. Кашутина, С. Л. Иоффее, В. А. Тартаковский // Усп. Химии – **1975** – Т. 44 – №9 – С. 1620-1645.

490. Weber W. P. Silicon reagents for organic synthesis // Springer-Verlag – Berlin – **1983** – 430 P.

491. Greene W., Wuts P. G. M. Protective groups in organic synthesis // 2nd Ed. Wiley-Interscience – New York – **1991** – 473 P.

492. Bikzhanova G. A. Novel silicon-containing drugs derived from the indomethacin scaffold: synthesis, characterization and evaluation of biological activity / G. A. Bikzhanova, I. S. Toulokhonova, S. Gately, R. West // Silicon Chem. -2007 - V.3 - P.209-217.

493. Juers D. H. Structural analysis of silanediols as transition-state-analogue inhibitors of the benchmark metalloprotease thermolysin / D. H. Juers, J. Kim, B. W. Matthews, S. McN. Sieburth // Biochemistry – **2005** – V. 44 – P. 16524-16528.

494. Zakai U. I. Synthesis of lipophilic sila derivatives of N-acetylcysteineamide, a cell permeating thiol / U. I. Zakai, G. Bikzhanova, D. Staveness, S. Gately, R. West // Appl. Organomet. Chem. – **2010** – V.24 – P. 189-192.

495. Kurochka A. V. Six- and seven-membered 1-oxa-4-aza-2-silacyclanes as possible correctors of adaptational mechanisms / A. V. Kurochka, O. V. Agafonova, A. S. Losev, E. A. Mamaeva, S. Yu. Bylikin, V. V. Negrebetsky, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov // Metal Based Drugs – **1998** – V. 5 (1) – P. 25-33.

496. Wagler J. Ring opening of organosilicon-substituted benzoxazolinone: a convenient route to chelating ureato and carbamido ligands / J. Wagler, A. F. Hill // Organometallics – **2008** – V. 27 – P. 6579-6586.

497. Armbruster N. 2,4-Disila-1,3,5-oxadiazin, cyclodisilazan-carbonsäuresilylamid und -silylester / N. Armbruster, B. Jaschke, U. Kingebiel, C. Voit, F. dall' Antonia, R. Herbst-Irmer // Z. Anorg. Allg. Chem. – **2008** – V. 634 – P. 1937-1942.

498. Hardwick J. A. The addition of amides to group 14 (di)-metallenes / J. A. Hardwick, L. C. Pavelka, K. M. Baines // Dalton Trans. – 2012 – V. 41 – P. 609-621.
499. Kim J., Silanediol inhibitors of angiotensin-converting enzyme. Synthesis and evaluation of four diastereomers of phe[Si]ala dipeptide analogues / G. Hewitt, P. Carroll, S. McN. Sieburth // J. Org. Chem. – 2005 – V. 70 – P. 5781-5789.

500. Murai T. Synthesis and structure of n-(silylalkyl)amides: rhodium-catalyzed hydrosilylation of enamides / T. Murai, F. Kimura, K. Tsutsui, K. Hasegawa, S. Kato // Organometallics – **1998** – V. 17 (5) – P. 926-932.

501. Чипанина Н. Н. Спектроскопическое исследование амидов фторзамещенных карбоновых кислот / Н. Н. Чипанина, В. А. Лопырев, Г. И. Сарапулова, Л. П. Васильева, Т. И. Юшманова, Е. Н. Медведева, Ю. Л. Фролов // ЖПС – **1978** – Т. 29 – С. 674-676.

502. Herrebout W. A. Vibrational spectroscopy of N-methylacetamide / W. A. Herrebout, K. Clou, H. O. Desseyn // J. Phys. Chem. A. – **2001** – V. 105 – P. 4865-4881.

503. Kummer D. Beiträge zur Chemie der Halogensilan-Addukte: XXN. Über die Ionisierung der SiCl-Bindung. Temperaturabhängige Ubergange Zwischen Pentaund Tetrakoordinierten SiCl-Verbindungen. Die Kristall- und Molekülstruktur von Chloro-dimethyl-(3,4,7,8-tetrahydro)-2H,6H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-ylmethyl-C1,N9)-silicium / D. Kummer, S. H. Abdel Halim, W. Kuhs, G. Mattern // J. Organometal. Chem. – **1993** – V. 446 – P. 51-65.

504. Kummer D. Beiträge zur Chemie der Halogensilan-Addukte. XXIV. Übergänge Zwischen Penta- und Tetrakoordinierten SiCl- und SiBr-Verbindungen und ihre Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration. Direkter Spektroskopischer Nachweis des Reversiblen Übergangs von einer O→SiCl zu einer OSi←Cl-Koordination / D. Kummer, S. H. Abdel Halim // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996 – V. 622 – P. 57-66.

505. Зельбст Э. А. Влияние валентного окружения на связь Si←O в соединениях пентакоординированнного кремния. Кристаллическая структура N-метил-N-[(метилдифторсилил)метил]ацетамида / Э. А. Зельбст, Ю. Э. Овчинников, А. А. Кашаев, Н. Ф. Лазарева, В. П. Барышок, Ю. Т. Стручков, М. Г. Воронков // ДАН – **1992** – T.327 – № 3 – C. 336-340.

506. Wagler J. Equilibrium between tetra-, penta-, and hexacoordinate imine and enamine chelates of silicon: crystal structure and variable-temperature NMR / J. Wagler, U. Böhme, E. Brendler, G. Roewer // Organometallics – **2005** – V. 24 – P. 1348-1350.

507. Doronina E. P. Analysis of the hypersensitivity of the ²⁹Si NMR chemical shift of the pentacoordinate silicon compounds to the temperature effect. N-(Silylmethyl)acetamides / E. P. Doronina, V. F. Sidorkin, N. F. Lazareva // J. Phys. Chem. A. -2015 - V. 119 - P. 3663 - 3673.

508. Pan F. Switching from bonding to nonbonding: temperature-dependent metal coordination in a Zinc (II) sulfadiazine complex / F. Pan, R. Wang, U. Englert // Inorg. Chem. – **2012** – V. 51 – P. 769–771.

509. Lin J. Thermochromism, the alexandrite effect, and dynamic Jahn-Teller distortions in $Ho_2Cu(TeO_3)_2(SO_4)_2/J$. Lin, K. Diefenbach, J. N. Cross, J.-M. Babo, T. E. Albrecht-Schmitt // Inorg. Chem. – **2013** – V. 52 – P. 13278-13281.

510. Goodman M. A. Tris(5-methylpyrazolyl)methane: synthesis and properties of its iron(II) complex / M. A. Goodman, A. Y. Nazarenko, B. J. Casavant, Z. Li, W. W. Brennessel, M. J. DeMarco, G. Long, M. S. Goodman // Inorg. Chem. – 2012 – V. 51 – P. 1084–1093.

511. Pestunovich V. A., Sidorkin V. F., Voronkov M. G. Progress in organosilicon chemistry // B. Marcinies and J. Chojnowski – Gordon and Breach Science Publishers – Basel – Switzerland – **1995** – P.69-82.

512. Tamao K. Pentacoordinate anionic bis(siliconates) containing a fluorine bridge between two silicon atoms. Synthesis, solid-state structures, and dynamic behavior in solution / K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro // Organometallics – **1992** – V. 11 – P. 2099-2114.

513. Kano N. The first isolable pentacoordinate 1,215-azaphosphetine: synthesis, X-ray crystallographic analysis, and dynamic behavior / N. Kano, A. Kikuchi, T. Kawashima // Chem. Commun. $-2001 - N_{2} 20 - P. 2096-2097.$

514. Воронков М. Г. Si-Замещенные N-(силилалкил)- и N-силатран-1-илалкил) амиды карбоновх кислот / М. Г. Воронков, В. П. Барышок, Н. Ф. Лазарева, Г. А. Кузнецова, Э. И. Бродская, В. В. Беляева, А. И. Албанов, Л. С. Романенко // Металлогр. Хим. – **1992** – Т. 5 – № 6 – С. 1323-1336.

515. Овчинников Ю. Э. Влияние валентного окружения на связь О \rightarrow Si в соединениях пентакоординированного кремния. 2*. Кристаллическая структура трех (О \rightarrow Si) трифторсиланов / Ю. Э. Овчинников, А. О. Мозжухин, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, В. П. Барышок, Н. Ф. Лазарева, М. Г. Воронков // ЖСХ – **1993** – Т. 34 – №6 – С. 66-73.

516. Воронков М. Г. Синтез и кристаллическая и молекулярная структура [(N-метилбензоиламино)метил]трифторсилана / М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, В. С. Фундаменский, А. А. Кашаев, Л. И. Губанова // ДАН СССР. Сер. Хим. – **1989** – Т. 305 – № 5 – С. 1124-1128.

517. Воронков М. Г. Молекулярная структура (O-Si) метил N-метил-N-((трифторсилил)метил)карбамата в кристалле и растворе / М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, А. А. Кашаев, Ю. В. Кацкевич, В. А. Брусков, Н. Ф. Лазарева, А. И. Албанов, В. А. Пестунович // ДАН. Сер. Хим. – **2002** – Т. 386 – С. 265-268.

518. Negrebetsky V. V. Synthesis, structure and dynamic stereochemistry of (O-Si)chelate N-(trifluorosilylmethyl)-[N-(S)-(1-phenylethyl)]acetamide and 1-(trifluorosilylmethyl)-2-oxoperhydroazepine: Retention of the O-Si coordination in the adduct with KF and 18-crown-6 / V. V. Negrebetsky, P. G. Taylor, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, S. A. Pogozhikh, Yu. E. Ovchinnikov, A. A. Korlyukov, A. Bowden, A. R. Bassindale, Yu. I. Baukov // J. Organometal. Chem. – **2008** – V. 693 – P. 1309-1320.

519. Пестунович В. А. Диастереотопия и спин-спиновое взаимодействие экваториальных ядер фтора, присоединенных тригональнок бипирамидальному атому кремния молекуле [2-(N-пирролидоно-В 2)этил]трифторсилана / В. А. Пестунович, М. Ф. Ларин, А. И. Албанов, Л. И. Губанова, В. М. Копылов, М. Г. Воронков // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1983 – C. 1931-1932.

520. Стручков Ю. Т. Влияние валентного окружения на гипервалентную связь атома кремния. Сообщение 3. Кристаллическая структура четырех (O-Si)-хелатных (лактамо-N-метил)дихлор- и -трихлорсиланов / Ю. Т. Стручков, Ю. Э. Овчинников, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков // Изв. АН. Сер. Хим. – **1995** – № 9 – С. 1774-1779.

521. Шипов А. Г. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура моно- и бисхелатных соединений гиперкоординированного кремния, содержащих 2,2-диметил-4-оксо-2,3-дигидробензо-1,3-оксазин-з-илметильный С,О-хелатирующий лиганд / А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, С. А. Погожих, В. В. Негребецкий, Л. С. Смирнова, О. Б. Артамкина, С. Ю. Быликин, Ю. Э. Овчинников, Ю. И. Бауков // Изв. АН. Сер. Хим. – 2007 – № 3 – С. 446-458.

522. Yakubovich S. Regioselective intramolecular chloride displacement leading to five- or six-membered chelate-ring closure and pentacoordinate silicon complexes: a facile wawzonek rearrangement / S. Yakubovich, B. Gostevskii, I. Kalikhman, D. Kost // Organometallics – 2009 - V. 28 - P. 4126-4132.

523. Hatanaka Y. Synthesis, X-ray structure, and ring-opening polymerization of pentacoordinate silicon-bridged [1]ferrocenophane / Y. Hatanaka, S. Okada, T. Minami, M. Goto, K. Shimada // Organometallics – **2005** – V. 24 – P. 1053-1059.

524. Мачарашвили А. А. Кристаллическая структура кремнийорганических соединений. XLVII. 1-(Хлородиметилсилилметил)-пиперидон-2 / А. А.

Мачарашвили, Ю. И. Бауков, Е. П. Крамарова, Г. И. Оленева, В. А. Пестунович, Ю. Т. Стручков, В. Е. Шкловер // ЖСХ. – **1987** – Т. 28 – № 5 – С. 114-119.

525. Bassindale A. R. Modelling SN2 nucleophilic substitution at silicon by structural correlation with X-ray crystallography and NMR spectroscopy / A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft // J. Organomet. Chem. – **2003** – V. 667 – p. 66-72.

526. Baukov Y. I. Synthesis and crystal structure of enantiomeric N-(dimethylfluorosilylmethyl) and N-(dimethylchlorosilylmethyl)-[N-(S)-1phenylethyl)] acetamides / Y. I. Baukov, Y. E. Ovchinnikov, A. G. Shipov, E. P. Kramarova, V. V. Negrebetsky, Yu. T. Struchkov // J. Organomet. Chem. – **1997** – V. 536 – P. 399-345.

527. Барышников Γ. В. Применение теории «Атомы в молекулах» к описанию координационных связей в комплексах Ca2+ и Mg2+ с метилиденроданином и его анионом / Γ. В. Барышников, Б. Ф. Минаев, В. А. Минаева, А. Т. Подгорная, Х. Агрен // ЖОХ. – **2012** – Т.82 – №. 7 – С. 1153-1162.

528. Gramajo Feijooa M. A detailed study of intermolecular interactions, electronic and vibrational properties of the metal complex bis(uracilato)diammine copper(II) dehydrate / M. Gramajo Feijooa, M. P. Fernandez-Liencres, D. M. Gil, M. I. Gomez, A. B. Altabef, A. Navarro, M. E. Tuttolomondo // J. Mol. Str. – **2018** – V. 1155 – P. 424-433.

529. Кемме А. А. Атраны. Сообщение XLIV. Кристаллическая и молекулярная структура 1-(хлорметил)силатрана / А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков // ЖСХ – **1975** – Т. 16 – № 5 – С. 914-916.

530. Кемме А. А. Строение молекулы 1-(γ-хлорпропил)силатрана / А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, В. М. Дьяков, М. Г. Воронков // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – **1976** – № 10 – С. 2400-2401.

531. Воронков М. Г. Атраны. Сообщение 41. 1-(Иодалкил)силатраны / М. Г. Воронков, В. М. Дьяков, Г. А. Самсонова, Ю. А. Лукина, Н. М. Кудяков // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – **1974** – № 12 – С. 2794-2795.

532. Дьяков В. М. Бром- и иодсодержащие (галогеналкил)трихлорсиланы и метил(галогеналкил)хлорсиланы и их превращения / В. М. Дьяков, Ю. А. Лукина, М. Г. Воронков, Л. И. Губанова, Г. А. Самсонова // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – **1978** – № 10 – С. 2366-2371.

533. Lysenko K. A. The nature of the intramolecular transannular Si…N interaction in crystalline 1-methylsilatrane, as found from X-ray diffraction data / K. A. Lysenko, A. A. Korlyukov, M. Yu. Antipin, S. P. Knyazev, V. N. Kirin, N. V. Alexeev, E. A. Chernyshev // Mend. Comm. – **2000** – V. 10(3) – P. 88-90.

534. Зефиров Ю. В. Ван-дер-Ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю. В. Зефиров, П. М. Зоркий // Усп. хим. – **1989** – Т. 58 – № 5 – С. 713-746.

535. Teng M. Crystal and molecular structure of 1-dichloromethyl-2, 8, 9-trioxa-5aza-1-silitricyclo(3,3,3,1,5)undecane / M. Teng, L. Niu, Y. Liu, J. Dai, Y. Wu, G. Wu, J. Huaxue // Chin. J. Struct. Chem. – **1983** – V. 4 – P. 281.

536. Eujen R. Preparation and structure of 1-(trifluoromethyl)silatrane / R. Eujen, A. Roth, D. J. Brauer // Monatsh. Chem. – **1999** – V. 130 – P. 109-115.

537. Korlyukov A. A. Experimental and theoretical study of the transannular intramolecular interaction and cage effect in the atrane framework of boratrane and 1-methylsilatrane / A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, V. N. Kirin, E. A. Chernyshev, S. P. Knyazev // Inorg. Chem. – **2002** – V. 41 – P. 5043-5051.

538. Kovács I. The synthesis, crystal structures and NMR spectroscopic investigation of 3,7,10-trimethylsilatranes and carbasilatranes / I. Kovács, E. Matern, E. Sattler, C. E. Anson, L. Parkanyi // J. Organomet. Chem. – 2009 – V. 694 – P. 14-20.

539. Stachel S. J. A chiral C_3 triisopropylamine and its silatrane derivatives / S. J. Stachel, J. W. Ziller, D. L. Van Vranken // Tetrahedron Lett. – **1999** – V. 40 – P. 5811-5812.

540. Rowland R. S. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: comparison with distances expected from van der Waals Radii / R. S. Rowland, R. Taylor // J. Phys. Chem. – 1996 - V. 100(18) - P. 7384-7391.

541. Tothadi S. Synthon modularity in cocrystals of 4-bromobenzamide with N-alkanedicarboxylic acids: type I and type II halogen…halogen interactions / S. Tothadi, S. Joseph, G. R. Desiraju // Cryst. Growth Des. -2013 - V. 13(7) - P. 3242-3254.

542. Черкасов А. Р. Индуктивный эффект заместителей в корреляциолнном анализе: проблема количественной оценки / А. Р. Черкасов, В. И. Галкин, Р. А. Черкасов // Усп. Химии – **1996** – Т. 65 – № 8 – С. 695-711.

543. Greenberg A. Structural relationships in silatrane molecules / A. Greenberg, G.
Wu // Struct. Chem. – 1990 – V. 1 – P. 79-85.

544. Hencsei P. Evaluation of silatrane structures by correlation relationships, Struct. Chem. – **1991** – V. 2 – P. 21-26.

545. Parkanyi L. On the conformation of triethanolamine and the triethanolammonium ion. The crystal structure of triethanolammonium bromide / L. Parkanyi, P. Hencsei, L. Nyulaszi // J. Mol. Str. – **1996** – V. 377 – P. 27-33.

546. Пестунович В. А. Порядок гипервалентной связи X-SiN в молекулах силатранов / В. А. Пестунович, В. Ф. Сидоркин, О. Б. Догаев, М. Г. Воронков // ДАН – **1980** – Т. 251 – № 6 – С.1440-1443.

547. Parkanyi L. The effect of the C-methyl substitution on the molecular geometry of the silatrane skeleton: the crystal structures of 1-(4-tolyl)-silatrane and 1-(4-tolyl)-3,7,10-trimethylsilatrane / L. Parkanyi, P. Hencsei, L. Bihatsi, I. Kovács, A. Szöllösy // Polyhedron – 1985 – V. 4 – P. 243-249.

548. Zhao T. Tritylamine as an ammonia surrogate in the ugi tetrazole synthesis / T. Zhao, A. Boltjes, E. Herdtweck, A. Doemling // Org. Lett. $-2013 - V.15 - N_{2} 3 - P.$ 639-641.

549. Theodorou V. A convenient method for the preparation of primary amines using tritylamine / V. Theodorou, V. Ragoussis, A. Strongilos, E. Zelepos, A. Eleftheriou, M. Dimitriou // Tetrahedron Lett. $-2005 - V.46 - N_{2} 8 - P.1357-1360$.

550. Theodorou V. An unexpected base-induced rearrangement of tritylamine / V. Theodorou, K. Skobridis // Tetrahedron Lett. $-2005 - V.46 - N_{2} 30 - P.5021-5023$.

551. Theodorou V. Tritylamine as an ammonia synthetic equivalent: preparation of primary amides / V. Theodorou, A. Karkatsoulis, M. Kinigopoulou, V. Ragoussis, K. Skobridis // ARKIVOC – **2009** – V. 11 – P. 277-287.

552. Traskovskis K. Triphenyl moieties as building blocks for obtaining molecular glasses with nonlinear optical activity / K. Traskovskis, I. Mihailovs, A. Tokmakovs, A. Jurgis, V. Kokarsa, M. Rutkis // J. Mater. Chem. – 2012 – V. 22 – P. 11268-11276.

553. Fuchigami T. Electrochemistry of organosilicon compounds, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Functional Groups, in: Y. Rappoport, Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, V. 2. Part 2. Chapter 20. – Wiley, Chichester – U.K. – **1998** – P. 1187-1232.

554. Bock H. Radical ions: XXVIII. Tris(trimethylsilylmethyl)aminium, $N(CH_2Si(CH_3)_3)_3$: A stable fluxional aminium radical cation / H. Bock, W. Kaim, M. Kira, H. Osawa, H. Sakurai // J. Organomet. Chem. – **1979** – V. 164 – P. 295-304.

555. Лазарева Н. Ф. Реакции диалкиламинометилсилатранов с четыреххлористым углеродом / Н. Ф. Лазарева, Э. И. Бродская, В. В. Беляева, М. Г. Воронков // ЖОХ. – **2000** – Т. 70 – № 10 – С. 1645-1649.

556. Лазарева Н. Ф. Взаимодействие N-метил-N,N-бис(силатранилметил)амина с дихлорметаном / Н. Ф. Лазарева, И. М. Лазарев, Н. Г. Дианова // Изв. АН. Сер. Хим. – **2008** – № 10 – С. 2193-2194.

557. Lazareva N. F. NMR, IR, and ESR spectroscopic investigation of reaction of asilylamines with carbon tetrachloride / N. F. Lazareva, T. I. Vakul'skaya, I. M. Lazarev // J. Phys. Org. Chem. – **2009** – V. 22 – P. 144-154.

558. Лазарева Н. Ф. Дегидрохлорирование хлороформа N-метил-N,Nбис(силатранилметил)амином / Н. Ф. Лазарева, И. М. Лазарев // Изв. АН. Сер. Хим. – **2011** – № 3 – С. 585-587.

559. Lazareva N. F. The reduction of Ag(I) by α-silylamines $R_2NCH_2SiX_3$ / N. F. Lazareva, T. I. Vakul'skaya, A. I. Albanov, V. A. Pestunovich // Appl. Organomet. Chem. – **2006** – V. 20 – P. 696-705.

560. Allen F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallogr. B. – **2002** – V. 58 – P. 380-388.

561. Корлюков А. А. Молекулярная и кристаллическая структура двух фаз 1фторсилатрана. Особенности распределения электронной плотности / А. А. Корлюков, М. Ю. Антипин, М. И. Бузин, Э. А. Зельбст, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, М. Г. Воронков // ЖСХ – **2009** – Т. 50 – №5 – С. 911-916.

562. Wagner G. Synthesis and structure of chiral silatranes derived from terpenes / G. Wagner, R. Herrmann, B. Pedersen, W. Scherer // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. –
2001 – V. 56 – P. 25-38.

563. Sidorkin V. F. Assignment of photoelectron spectra of silatranes: first ionization energies and the nature of the dative Si \leftarrow N contact / V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, E. P. Doronina // Phys. Chem. Chem. Phys. – **2015** – V. 17 – P. 26225-26237.

Приложение Таблица П1. Кристаллографические данные для соединений 1 и 3.

Соединение	1	3
Формула / Мол. масса, г/моль	CH ₂ F ₃ NO ₂ S / 149.09	C ₇ H ₅ F ₃ INO ₂ S / 351.08
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Оранжевые иглы
Размер кристалла, мм	0.40×0.40×0.50	0.05×0.13×0.50
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Триклинная / P-1 / 2	Триклинная / P-1 / 2
a, b, c, Å /	4.861(1), 4.861(1), 11.073(1) /	4.931(1), 10.603(1), 11.212(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	93.23(1), 93.88(1), 117.71(1)	/ 68.31(1), 82.05(1), 88.93(1)
$V, Å^3$	229.9(1)	537.8(1)
$D_{выч}, \Gamma/cM^3$	2.154	2.168
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.681	3.193
Число отр. / независимых отр.	13358 / 1358	17897 / 3133
Число уточняемых параметров	82	136
R-фактор, % / R _w (по всем)	2.34 / 0.0294	4.14 / 0.0488
Критерий согласия по F ²	1.059	1.080

Таблица П2. Кристаллографические данные для соединений 5 и 13.

	_	10
Соединение	5	13
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_5H_7F_3N_4O_3S\ /\ 260.21$	$C_7H_8F_6NO_6S_2$ / 394.28
Вид кристалла	Бесцветные пластины	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	0.05×0.20×0.50	0.10×0.14×0.50
Температура, К	100	293
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / Р 2 ₁ /с / 4	Орторомбическая / Pbcn / 4
a, b, c, Å /	13.024(1), 8.804(1), 8.704(1) /	9.483(1), 9.297(1), 16.428(1) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	90, 97.42(1), 90	90, 90 , 90
$V, Å^3$	989.6(1)	1448.3(1)
$D_{BH4}, \Gamma/cM^3$	1.747	1.808
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.374	0.467
Число отр. / независимых отр.	49973 / 2967	18093 / 2124
Число уточняемых параметров	148	105
R-фактор, % / R _w (по всем)	3.06 / 0.0377	4.62 / 0.093
Критерий согласия по F ²	1.069	1.015

Соединение	14	17
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_8H_{11}F_6IN_2O_5S_2\ /\ 520.21$	$C_{19}H_{30}F_3N_3O_2S \ / \ 421.52$
Вид кристалла	Бесцветные пластинки	Бесцветные пластинки
Размер кристалла, мм	$0.05 \times 0.20 \times 0.20$	$0.03 \times 0.40 \times 0.50$
Температура, К	293	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4	Триклинная / P-1 / 2
a, b, c, Å /	7.016(1), 21.241(4), 11.182(2)	9.885(1), 10.509(1), 11.586(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	/ 90, 92.23(1), 90	/ 77.62(1), 67.47(1), 88.07(1)
$V, Å^3$	1665.1(5)	1084.3(1)
$D_{\rm BHY}, \Gamma/cM^3$	2.075	1.291
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	2.259	0.193
Число отр. / независимых отр.	37542 / 4858	58125 / 6476
Число уточняемых параметров	217	369
R-фактор, % / R _w (по всем)	5.22 / 0.0803	4.68 / 0.0637
Критерий согласия по F ²	1.033	1.038

Таблица ПЗ. Кристаллографические данные для соединений 14 и 17.

Таблица П4. Кристаллографические данные для соединений 18 и 19

Соединение	18	19
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_4H_7F_3N_2O_2S\ /\ 204.18$	$C_8H_{15}F_3N_2O_2S$ / 260.56
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Бесцветные пластинки
Размер кристалла, мм	$0.23 \times 0.27 \times 0.50$	$0.23 \times 0.33 \times 0.50$
Температура, К	296	100
Сингония / Простр. группа	Триклинная / P-1 / 2	Моноклинная / P2 ₁ /c / 8
a, b, c, Å /	5.960(1), 7.645(1), 9.236(1) /	17.351(2), 6.049(1), 23.20(1) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	94.62(1), 90.06(1), 103.16(1)	90, 91.79(1), 90
V, Å ³	408.4(1)	2434.1(4)
D _{выч} , г/см ³	1.660	1.420
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.412	0.293
Число отр. / независимых отр.	28973 / 2391	68375 / 7143
Число уточняемых параметров	111	297
R-фактор, % / R _w (по всем)	2.91 / 0.0303	9.10/ 0.1398
Критерий согласия по F ²	1.107	1.225

Соединение	20	21
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_7H_{11}F_3N_2O_2S / 244.23$	$C_6H_9F_3N_2O_3S \ / \ 246.21$
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.27\times0.43\times0.50$	$0.34 \times 0.40 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Триклинная / P-1 / 4	Тетрагональная / Р 4 ₃ / 4
a, b, c, Å /	9.973(2), 10.854(2), 11.470(2)	8.940(1), 8.940(1), 12.000(1) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	/ 80.78(1), 65.09(1), 65.49(1)	90, 90, 90
$V, Å^3$	1024.5(3)	959.2(1)
$D_{BbIY}, \Gamma/cM^3$	1.583	1.705
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.343	0.374
Число отр. / независимых отр.	69797 / 5991	14112 / 2808
Число уточняемых параметров	271	136
R-фактор, % / R _w (по всем)	3.97 / 0.0706	3.12 / 0.0365
Критерий согласия по F ²	1.022	1.089

Таблица П5. Кристаллографические данные для соединений 20 и 21

Таблица Пб. Кристаллографические данные для соединений 22 и 23

Соединение	22	23
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_{10}H_{14}F_3IN_2O_2S \; / \; 410.19$	$C_{10}H_{14}F_3IN_2O_2S \; / \; 410.19$
Вид кристалла	Бесцветные пластинки	Голубые призмы
Размер кристалла, мм	$0.02\times0.20\times0.30$	$0.20\times0.20\times0.40$
Температура, К	100	293
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4	Триклинная / P-1 / 2
a, b, c, Å /	11.583(1), 11.314(1),	7.346(2), 9.784(2), 10.506(2) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	12.042(1) / 90, 117.34(1), 90	103.72(1), 92.27(1), 98.57(1)
V, Å ³	1401.8(3)	723.1(2)
D _{выч} , г/см ³	1.944	1.875
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	2.467	2.391
Число отр. / независимых отр.	31186 / 4115	33500 / 4239
Число уточняемых параметров	174	185
R-фактор, % / R _w (по всем)	5.06 / 0.0650	4.75 / 0.0804
Критерий согласия по F ²	1.091	1.028

Соединение	24	25
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_{10}H_{14}BrF_{3}N_{2}O_{2}S \ / \ 363.19$	$C_{10}H_{14}BrF_{3}N_{2}O_{2}S \ / \ 363.19$
Вид кристалла	Белые призмы	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.20\times0.25\times0.40$	$0.10 \times 0.10 \times 0.20$
Температура, К	100	293
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4	Триклинная / P-1 / 2
a, b, c, Å /	11.647(19), 11.052(17),	7.290(3), 8.106(4), 12.089(5) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	12.031(19) / 90, 116.94(5), 90	96.50(2), 96.12(1), 90.61(1)
$V, Å^3$	1381.0(4)	705.6(5)
$D_{выч}, \Gamma/cM^3$	1.743	1.710
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	3.162	3.094
Число отр. / независимых отр.	22706 / 3974	14947 / 4190
Число уточняемых параметров	177	173
R-фактор, % / R _w (по всем)	7.85 / 0.1609	5.59 / 0.1255
Критерий согласия по F ²	1.023	1.010

Таблица П7. Кристаллографические данные для соединений 24 и 25

Таблица П8. Кристаллографические данные для соединений 26 и 27

Соединение	26	27
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₁₀ H ₁₅ F ₃ INO / 349.13	C ₁₀ H ₉ F ₃ INO / 343.08
Вид кристалла	Бесцветные иглы	Бесцветные иглы
Размер кристалла, мм	$0.05 \times 0.15 \times 0.50$	$0.07 \times 0.10 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Триклинная / P-1 / 2	Орторомбическая / P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ / 4
a, b, c, Å /	5.019(1), 9.145(1), 13.789(1) /	5.157(1), 13.399(1), 16.647(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	84.73(1), 85.85(1), 82.93(1)	/ 90, 90, 90
V, Å ³	624.2(1)	1150.4(1)
$D_{\rm выч}, \Gamma/c {\rm M}^3$	1.858	1.981
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	2.583	2.801
Число отр. / независимых отр.	44280 / 3682	85695 / 3436
Число уточняемых параметров	173	146
R-фактор, % / R _w (по всем)	1.72 / 0.0183	1.91 / 0.0196
Критерий согласия по F ²	1.097	1.190

Соединение	29	30
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₇ H ₇ F ₃ INO / 305.04	C ₈ H ₉ F ₃ INO / 319.06
Вид кристалла	Бесцветные иглы	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.10\times0.13\times0.50$	$0.20\times0.35\times0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Триклинная / P-1 / 2	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4
a, b, c, Å /	5.017(1), 6.094(1), 15.683(1) /	14.254(1), 7.559(1), 9.565(1) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	80.31(1), 81.60(1), 85.35(1)	90, 98.37(1), 90
$V, Å^3$	466.8(1)	1019.6(1)
$D_{BHY}, \Gamma/cM^3$	2.170	2.079
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	3.437	3.152
Число отр. / независимых отр.	24285 / 2720	36424 / 2987
Число уточняемых параметров	118	127
R-фактор, % / R _w (по всем)	1.77 / 0.0191	2.79 / 0.0302
Критерий согласия по F ²	1.176	1.155

Таблица П9. Кристаллографические данные для соединений 29 и 30

Таблица П10. Кристаллографические данные для соединений 31 и 33

Соединение	31	33
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_{10}H_{15}F_3INO_2 / 365.13$	C ₈ H ₁₃ F ₃ INO ₃ / 355.09
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.17 \times 0.38 \times 0.50$	$0.31 \times 0.41 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4	Моноклинная / Р2 ₁ /с / 4
a, b, c, Å /	10.141(2), 14.248(3), 10.132(2)	13.448(1), 9.547(1),
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	/ 90, 103.70(1), 90	10.234(1) / 90, 108.60(1), 90
$V, Å^3$	1422.3(4)	1245.26(9)
D _{выч} , г/см ³	1.705	1.894
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	2.276	2.602
Число отр. / независимых отр.	97614 / 4188	28448 / 3668
Число уточняемых параметров	158	151
R-фактор, % / R _w (по всем)	2.63 / 0.0308	5.69 / 0.0883
Критерий согласия по F ²	1.040	1.026

Соединение	34	35
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₅ H ₆ F ₃ NO / 153.11	C _{5.5} H ₄ F ₃ NO / 157.10
Вид кристалла	Бесцветные иглы	Бесцветные пластинки
Размер кристалла, мм	$0.06 \times 0.10 \times 0.50$	$0.03 \times 0.13 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Триклинная / P-1 / 2	Моноклинная / P2 ₁ /m / 4
a, b, c, Å /	5.089(1), 7.627(1), 9.111(1)/	5.007(2), 16.082(6), 7.593(3) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	112.33(1), 95.03(1), 103.06(1)	90, 96.22(1), 90
$V, Å^3$	312.69(4)	607.8(4)
$D_{\rm выч}, \Gamma/{\rm cm}^3$	1.626	1.717
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.171	0.179
Число отр. / независимых отр.	14733 / 1835	4966 / 1339
Число уточняемых параметров	92	100
R-фактор, % / R _w (по всем)	3.67 / 0.0431	5.90 / 0.1196
Критерий согласия по F ²	1.070	1.049

Таблица П11. Кристаллографические данные для соединений 34 и 35

Таблица П12. Кристаллографические данные для соединений 39 и 40

Соединение	39	40
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃ SSi / 335.49	C ₁₅ H ₁₈ ClNO ₃ SSi / 355.90
Вид кристалла	Бесцветные пластинки	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.14 \times 0.25 \times 0.50$	$0.31 \times 0.33 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. группа	Триклинная / P-1 / 6	Моноклинная / P2 ₁ /n / 4
a, b, c, Å /	8.702(1), 9.113(1), 33.409(1) /	10.513(1), 16.056(1),
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	94.99(1), 90.12(1), 102.37(1)	11.254(1) / 90, 113.77(1), 90
$V, Å^3$	2577.2(2)	1738.3(3)
$D_{выч}, \Gamma/cM^3$	1.297	1.360
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.269	0.419
Число отр. / независимых отр.	79451 / 15043	55177 / 5090
Число уточняемых параметров	607	202
R-фактор, % / R _w (по всем)	5.10 / 0.0814	3.51 / 0.0508
Критерий согласия по F ²	1.022	1.026

Соединение	41	42
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₅ H ₁₃ NOSi / 131.25	$C_{10}H_{12}F_6N_2O_2Si_2 \ / \ 362.40$
Вид кристалла	Белые иглы	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.15\times0.15\times0.50$	$0.40 \times 0.50 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 8	Моноклинная / P2 ₁ / 2
a, b, c, Å /	19.240(1), 8.878(1), 9.926(1) /	8.383(1), 11.244(1), 9.907(1) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	90, 103.94(1), 90	90, 97.05(1) , 90
$V, Å^3$	1645.6(1)	926.8(1)
$D_{\rm выч}, \Gamma/cm^3$	1.060	1.299
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.208	0.249
Число отр. / независимых отр.	48386 / 4819	33174 / 5411
Число уточняемых параметров	154	255
R-фактор, % / R _w (по всем)	3.49 / 0.0491	3.00 / 0.0354
Критерий согласия по F ²	1.038	1.050

Таблица П13. Кристаллографические данные для соединений 41 и 42

Таблица П14. Кристаллографические данные для соединений 43 и 44

Соединение	43	44
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₁₀ H ₁₅ NOSi / 193.32	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ Si / 223.34
Вид кристалла	Бесцветные иглы	Бесцветные пластинки
Размер кристалла, мм	$0.05 \times 0.15 \times 0.50$	$0.08\times0.25\times0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Орторомбическая / Pbca / 8	Орторомбическая / Pbca / 8
a, b, c, Å /	8.895(1), 10.171(1), 24.336(1)	9.182(1), 15.923(1), 16.521(2)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	/ 90, 90, 90	/ 90, 90, 90
V, Å ³	2201.47(16)	2415.4(4)
D _{выч} , г/см ³	1.167	1.228
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.177	0.176
Число отр. / независимых отр.	128892 / 3241	75337 / 3545
Число уточняемых параметров	121	140
R-фактор, % / R _w (по всем)	3.85 / 0.0616	3.67 / 0.0498
Критерий согласия по F ²	1.026	1.105

Соединение	45	47
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ NOSi / 248.61	C ₅ H ₁₁ F ₂ NOSi / 167.24
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Бесцветные кубы
Размер кристалла, мм	$0.19 \times 0.28 \times 0.50$	$0.20\times0.30\times0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Орторомбическая / Р212121 / 4	Моноклинная / Сс / 4
a, b, c, Å /	5.943(1), 9.997(1), 19.428(1) /	6.401(1), 16.323(2), 7.947(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	90, 90, 90	/ 90, 111.33(1), 90
$V, Å^3$	1154.3(1)	773.4(1)
$D_{выч}, \Gamma/c M^3$	1.431	1.436
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.857	0.274
Число отр. / независимых отр.	10752 / 3371	16900 / 2278
Число уточняемых параметров	112	94
R-фактор, % / R _w (по всем)	2.69 / 0.0338	3.27 / 0.0348
Критерий согласия по F ²	1.027	1.120

Таблица П15. Кристаллографические данные для соединений 45 и 47

Таблица П16. Кристаллографические данные для соединений 48 и 49

Соединение	48	49
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₁₅ H ₁₅ F ₂ NOSi / 291.37	$C_{15}H_{15}F_2NO_2Si\ /\ 307.37$
Вид кристалла	Фиолетовые кубы	Бесцветные иглы
Размер кристалла, мм	$0.28\times0.35\times0.50$	$0.04 \times 0.05 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Орторомбическая / P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ / 4	Моноклинная / Р2 ₁ /с / 4
a, b, c, Å /	9.189(1), 9.592(1), 15.897(1)/	14.168(1), 5.447(1),
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	90, 90, 90	18.696(1) / 90, 96.349(5), 90
V, Å ³	1401.0(1)	1433.9(3)
D _{выч} , г/см ³	1.381	1.424
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.185	0.525
Число отр. / независимых отр.	71886 / 4185	73962 / 4202
Число уточняемых параметров	190	191
R-фактор, % / R _w (по всем)	2.66 / 0.0282	5.54 / 0.1226
Критерий согласия по F ²	1.079	1.016

Соединение	50	51
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_9H_{10}F_3NOSi / 233.27$	C ₁₄ H ₁₂ F ₃ NOSi / 295.34
Вид кристалла	Бесцветные пластинки	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.13 \times 0.26 \times 0.33$	$0.10\times0.11\times0.37$
Температура, К	293	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4
a, b, c, Å /	9.2115(10) 10.3524(13)	8.778(1), 14.819(1), 10.207(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	11.2856(11) 92.965(4)	/ 90, 96.57(1), 90
$V, Å^3$	1074.8(2)	1318.9(2)
D _{выч} , г/см ³	1.398	1.487
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.225	0.208
Число отр. / независимых отр.	28501 / 3149	30506 / 3877
Число уточняемых параметров	156	181
R-фактор, % / R _w (по всем)	5.91 / 0.1095	4.48 / 0.0787
Критерий согласия по F ²	1.015	1.023

Таблица П17. Кристаллографические данные для соединений 50 и 51

Таблица П18. Кристаллографические данные для соединений 52 и 53

Соединение	52	53
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ NOSi / 239.19	C ₅ H ₂₀ ClNOSi / 221.80
Вид кристалла	Бесцветные кубы	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.25 \times 0.25 \times 0.25$	$0.10 \times 0.20 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4	Орторомбическая / F d d 2 /
		16
a, b, c, Å /	8.420(1), 17.643(1), 8.679(1)/	17.611(2), 44.722(5),
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	90, 115.11(1), 90	6.4887(8) / 90, 90, 90
$V, Å^3$	1167.6(1)	5110.5(11)
$D_{\rm выч}, \Gamma/c {\rm M}^3$	1.361	1.153
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.623	0.362
Число отр. / независимых отр.	39559 / 3416	58305 / 3739
Число уточняемых параметров	121	132
R-фактор, % / R _w (по всем)	2.81 / 0.0336	2.25 / 0.0252
Критерий согласия по F ²	1.136	1.052

Соединение	54
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₁₆ H ₁₈ ClNOSi / 303.85
Вид кристалла	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	0.29 imes 0.32 imes 0.34
Температура, К	100
Сингония / Простр. Группа / Z	Тетрагональная / Р 4 ₁ / 4
a, b, c, Å /	10.527(1), 10.527(1), 13.941(1) / 90, 90, 90
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	
$V, Å^3$	1544.80(14)
D _{выч} , г/см ³	1.381
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.185
Число отр. / независимых отр.	45285 / 4363
Число уточняемых параметров	183
R-фактор, % / R _w (по всем)	2.57 / 0.0289
Критерий согласия по F ²	1.058

Таблица П19. Кристаллографические данные для соединения 54

Таблица П20. Кристаллографические данные для соединений 55 и 56

Соединение	55	56
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₇ H ₁₄ INO ₃ Si / 315.18	C ₉ H ₁₈ INO ₃ Si / 343.23
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Жёлтые призмы
Размер кристалла, мм	0.50 imes 0.50 imes 0.50	$0.36 \times 0.42 \times 0.50$
Температура, К	296	296
Сингония / Простр. группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /n / 4	Моноклинная / P2 ₁ /n / 4
a, b, c, Å /	6.9184(7), 12.0754(12),	8.255(1), 12.809(1), 11.617(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	12.7995(15) / 90, 95.777(4) ,90	/ 90, 90.62(1) , 90
V, Å ³	1063.9(2)	1228.3(2)
$D_{\rm выч}, \Gamma/c {\rm M}^3$	1.968	1.856
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	3.101	2.694
Число отр. / независимых отр.	28563 / 3123	25764 / 3606
Число уточняемых параметров	119	136
R-фактор, % / R _w (по всем)	4.50 / 0.0510	7.29 / 0.0917
Критерий согласия по F ²	1.196	1.083

Соединение	57	58
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₈ H ₁₆ INO ₃ Si / 329.14	C ₁₀ H ₁₉ INO ₃ Si / 356.25
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Жёлтые пластинки
Размер кристалла, мм	$0.17 \times 0.19 \times 0.46$	$0.15 \times 0.30 \times 0.50$
Температура, К	100	100
Сингония / Простр. группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /n / 4	Орторомбическая / Pbca / 8
a, b, c, Å /	8.289(1), 15.400(1), 9.365(1) /	17.313(1), 8.496(1), 19.303(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	90, 102.89(1), 90	/ 90, 90, 90
$V, Å^3$	1165.4(2)	2839.3(3)
$D_{Bbiy}, r/cm^3$	1.876	1.667
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	2.833	2.334
Число отр. / независимых отр.	35076 / 3426	199163 / 4188
Число уточняемых параметров	127	176
R-фактор, % / R _w (по всем)	4.27 / 0.0506	4.57 / 0.0717
Критерий согласия по F ²	1.079	1.063

Таблица П21. Кристаллографические данные для соединений 57 и 58

Таблица П22. Кристаллографические данные для соединений 59 и 60

Соединение	59	60
Формула / Мол. масса, г/моль	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₃ Si / 280.40	C ₈ H ₁₉ ClN ₂ O ₃ Si / 254.79
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Жёлтые призмы
Размер кристалла, мм	$0.12\times0.13\times0.50$	$0.18 \times 0.25 \times 0.28$
Температура, К	296	100
Сингония / Простр. группа / Z	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4	Моноклинная / P2 ₁ /n / 4
a, b, c, Å /	6.759(1), 13.837(1), 13.751(1)	6.888(1), 7.696(2), 22.53(1) /
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	/ 90, 98.86(1), 90	90, 96.74(1), 90
V, Å ³	1270.7(2)	1186.2(4)
D _{выч} , г/см ³	1.466	1.427
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.192	0.414
Число отр. / независимых отр.	38775 / 3747	12836 / 3186
Число уточняемых параметров	163	137
R-фактор, % / R _w (по всем)	3.95 / 0.0541	5.00 / 0.0655
Критерий согласия по F ²	1.072	1.131

Соединение	61	62
Формула / Мол. масса, г/моль	$C_{13}H_{20}N_2O_3Si/280.40$	C ₃₃ H ₃₈ N ₂ O ₃ Si / 538.70
Вид кристалла	Бесцветные призмы	Бесцветные призмы
Размер кристалла, мм	$0.17 \times 0.26 \times 0.31$	$0.30 \times 0.50 \times 0.50$
Температура, К	100	296
Сингония / Простр. Группа / Z	Орторомбическая / Р212121 / 8	Моноклинная / P2 ₁ /c / 4
a, b, c, Å /	11.183(1), 13.084(1), 18.482(1)	15.803(2), 9.901(1), 19.54(1)
$\alpha, \beta, \gamma^{\circ}$	/ 90, 90 ,90	/ 90, 105.96(1), 90
V, Å ³ /	2704.3(1)	2938.9(6)
D _{выч} , г/см ³	1.390	1.219
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.183	0.116
Число отр. / независимых отр.	33534 / 7917	88488 / 7432
Число уточняемых параметров	347	353
R-фактор, % / R _w (по всем)	3.57 / 0.0461	4.96 / 0.1026
Критерий согласия по F ²	1.033	0.981

Таблица П23. Кристаллографические данные для соединений 61 и 62.