

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Иркутск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Филиппов Олег Андреевич**,
доктор химических наук,
ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
(г. Москва), лаборатория гидридов металлов,
ведущий научный сотрудник

Фукин Георгий Константинович,
доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБУН Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород),
сектор рентгенодифракционных исследований,
руководитель сектора, ведущий научный
сотрудник

Шлыков Сергей Александрович,
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
(г. Иваново), кафедра физической и коллоидной
химии, заведующий кафедрой

Ведущая организация ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится 27 сентября 2022 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>. Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, учёному секретарю диссертационного совета; e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан « » августа 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В классической теории химического строения конфигурационное строение молекул обусловлено валентными и невалентными (НВ) взаимодействиями всех образующих их атомов. НВ – основа супрамолекулярной химии, изучающей так называемую надмолекулярную структуру вещества, то есть различные гомо- и гетероассоциаты молекул соединения, разнообразные олигомерные образования и супермолекулы. В настоящее время выделяют несколько основных видов НВ: водородная связь, галогенная связь, π -стэкинг взаимодействия, тетрельные и др.

Наиболее распространенными и хорошо изученными являются супрамолекулярные мотивы, образованные **водородными связями** (ВС). Наличие в молекуле химического соединения протонодонорного центра (ОН- 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 (ВВС), наоборот, может сделать его «инертным» для формирования супрамолекулярных архитектур. Донорно-акцепторный характер образования ВС обусловлен частичным переносом протона от одного электроноакцепторного атома к другому.

Одним из наиболее широко изученных с точки зрения развития синтетических подходов и изучения биологической активности классом соединений являются **амиды карбоновых и сульфоновых кислот**. Множество работ посвящено исследованию Н-связей в амидных структурах. Однако данные по исследованию процессов водородного связывания во фторированных и кремнийсодержащих 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 задачей**.

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 H, 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.

Одними из наиболее интересных химических соединений современности, содержащих КС, являются силатраны и (O–Si) хелатные N-силилметиламиды – соединения пентакоординированного атома кремния. Способность атома кремния к пентакоординации в силатранах и силанах делает эти соединения более прочными, на их основе создаются технически ценные полимеры и материалы для нелинейной оптики. Хотя интерес к синтезу и изучению физико-химических свойств и биологической активности данного класса соединений не угасает, все еще остается

много пробелов, касающихся изучения их структурных особенностей и особенно оценки энергии КС $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в силатранах и $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ в $(\text{O}-\text{Si})$ хелатных N-силилметиламидах. 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, так и расчетных данных, полученных методом AIM анализа. Таким образом, установление геометрических и энергетических характеристик соединений с внутримолекулярной координационной связью ($\text{Si}\leftarrow\text{N}$ и $\text{Si}\leftarrow\text{O}$) 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 самоассоциатов;

- **Оценить влияние введения атома кремния** к атому азота, а также через геминальный фрагмент $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$, на NH -кислотность силилированных амидов методами ИК спектроскопии и квантовой химии. Показать изменение кислотно-основных свойств и протондонорной 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 $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ и ряда силатранов с различными заместителями как при атоме кремния, так и в силатранильном остове, доказать влияние заместителей на длину и энергию координационных связей $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ и $\text{Si}\leftarrow\text{N}$. **Оценить энергию** дативных контактов.

В качестве **объектов исследования** были выбраны два основных типа соединений:

- соединения, содержащие амидный или сульфонамидный фрагмент с RNH или NH_2 группой, способные к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей.

- соединения пентакоординированного кремния с координационными связями $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ и $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ (силатраны и $(\text{O}-\text{Si})$ хелаты N-(силилметил)карбоксамидов).

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 государственной регистрации 121021000264-1. Часть исследований проводилась при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 14-03-31462, № 12-03-31295, № 16-33-00313, № 17-03-00213, № 18-33-00368, № 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 изучены особенности формирования водородных связей, образуемых изучаемыми амидами в кристалле, растворах и газовой фазе. Дана оценка энергии этих межмолекулярных взаимодействий.

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 изучения водородных и координационных связей в изучаемых объектах.

Практическая значимость работы.

Практическая значимость работы заключается в применении комплексного подхода к изучению водородных и координационных связей в органических соединениях, характеризующегося универсальностью, простотой использования и позволяющего прогнозировать основные свойства соединений, в том числе энергию связи, основываясь на экспериментальных данных по геометрии молекулярной структуры. Все изучаемые в работе соединения являются потенциально фармакофорными субстанциями и могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения их биологической активности, поэтому предлагаемый подход может быть полезен при использовании даже неспециалистами при проведении молекулярного докинга.

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 квантовохимических 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 квантово-химических 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 «Химия фтора», Москва, 2006; IX 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.

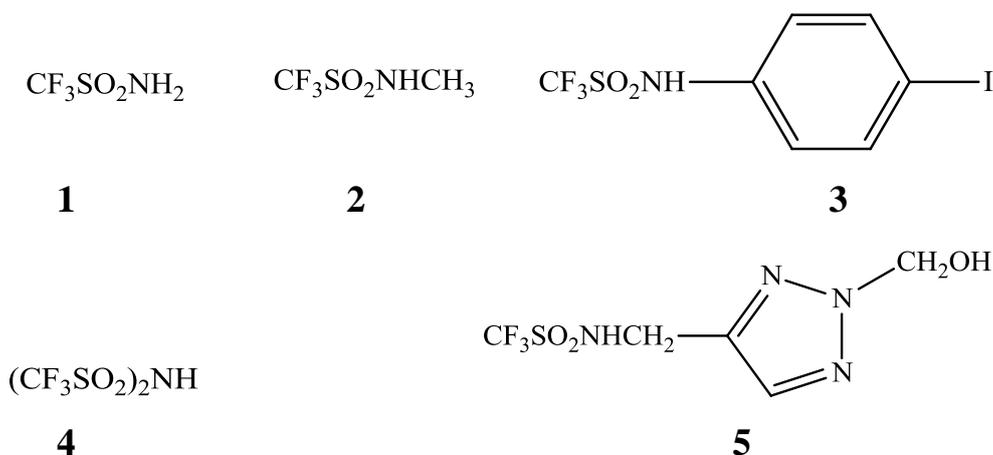
Объем и структура работы. Работа изложена на 351 странице машинописного текста, содержит 96 таблиц и 92 рисунка. Диссертация состоит из шести разделов, в том числе литературного обзора, экспериментальной части и четырех глав, посвященных обсуждению собственных результатов. Список литературы включает 563 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Трифторметансульфонамид и его производные: особенности водородного связывания в кристалле, растворах и газовой фазе

Химия трифторметансульфонамида (трифламида) активно развивается с середины прошлого века. Многочисленные производные трифламида синтезированы в лаборатории элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского на протяжении многих лет. На схеме 1 приведены структуры производных трифламида, особенности водородного связывания которых в газовой фазе, растворе и кристалле изучены нами методами ИК спектроскопии, квантовой химии и рентгеноструктурного анализа (для амидов **1**, **3**, **5**, **13**, **14**, **17–25**). Кроме того, молекулярная и кристаллическая структура новых производных трифламида – амидинов (**18–21**) и норборненов (**22–25**) изучена методом РСА.

Схема 1



$$\Delta E = E_{\text{димер}} - 2E_{\text{мономер}} \quad (1)$$

При проведении AIM анализа ΔE определялась по формулам:

$$\Delta E = 1/2V \quad (2)$$

$$\Delta E = 0.31 \cdot V \quad (3)$$

$$\Delta E = 0.27 \cdot V - 0.45, \quad (4)$$

где V – плотность потенциальной энергии в критической точке связи.

1.1. Молекулярная и надмолекулярная структура трифламида

Впервые спектральные характеристики трифламида были исследованы методами ИК и Рамановской спектроскопии Фернандесом и соавт. в 1997 году. Рентгеноструктурные исследования были проведены для нефторированного аналога трифламида – метансульфонамида $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ и для трифлимида $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$. Что касается самого трифламида, то рентгеновская структура определялась только для его комплексов с тетрагидро-*N*-(2*H*-1,2,4-триазол-4-ил)-2*H*-пиран-2-имином и с 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундеканом. Лишь в 2015 г. нами впервые был выполнен рентгеноструктурный анализ трифламида. По данным РСА, основные отличия молекулярной структуры трифламида и метансульфонамида состоят в существенном удлинении связи S–C (1.834 и 1.750 Å для трифламида **1** и метансульфонамида соответственно) и укорочении связи S–N (1.574 и 1.609 Å) в первом по сравнению со вторым. Мотивы образуемых в кристалле водородных связей – кольцевые $R_2^2(6)$.

Мы рассчитали (PCM/MP2/6-311G**) кластер, состоящий из семи молекул, соответствующий структуре из РСА эксперимента. Разница между расчетной и рентгеновской структурами трифламида обусловлена главным образом эффектами упаковки кристаллов. Расчеты с использованием модели поляризуемого континуума позволили смоделировать эффект кристаллического поля и удовлетворительно воспроизвести экспериментальную геометрию трифламида **1**.

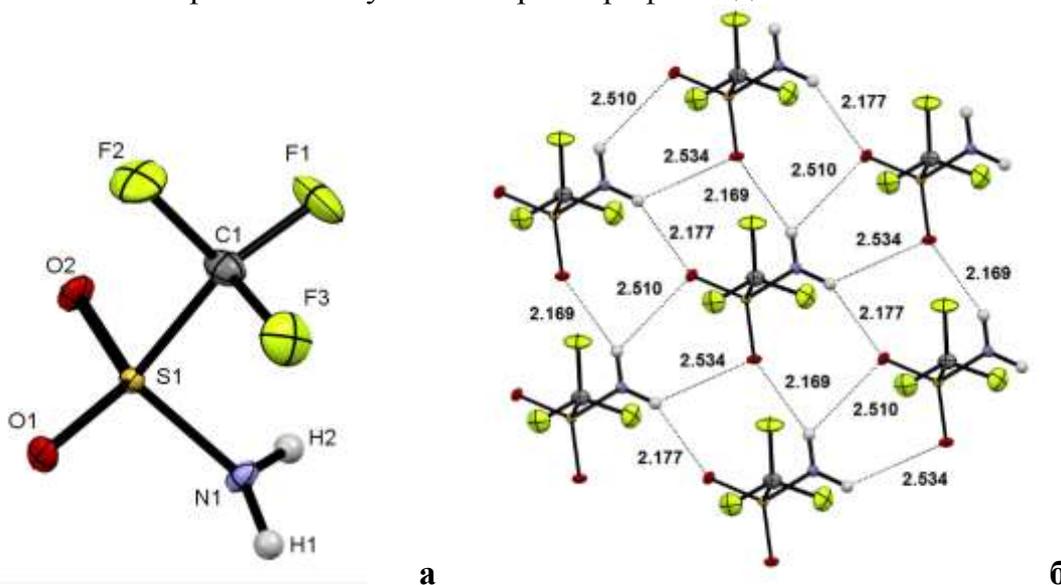


Рис. 1. Молекула трифламида **1** (а), Н-связи в кристалле (б).

На основании анализа данных ИК спектроскопии и квантовохимических расчетов самоассоциатов амида **1** установлено, что в инертных растворителях он существует в виде равновесной смеси мономера и гомоассоциатов, строение которых определяется

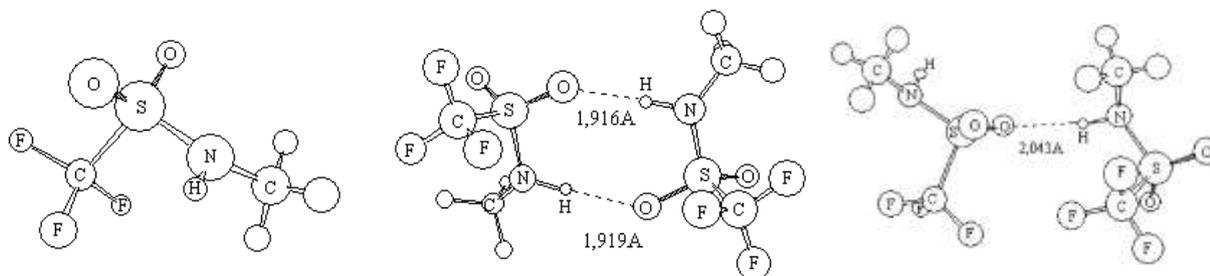
полярностью среды. В малополярных CCl_4 и C_2Cl_4 образуется циклический тетрамер; в промежуточном по полярности CHCl_3 – циклические тримеры с одним свободным атомом водорода группы NH_2 ; в высокополярных C_2HCl_5 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ – цепочечные димеры, стабилизируемые в полярных средах за счет их большого дипольного момента. По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-31G*), энергия водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ слабо зависит от строения этих гомоассоциатов и равна ~ 4.5 ккал/моль в пересчете на одну Н-связь (с учетом суперпозиции базисных наборов), однако их дипольные моменты (μ) существенно отличаются, что влияет на состав равновесной смеси в зависимости от полярности среды.

По данным AIM анализа (проанализирована рентгеновская геометрия трифламида **1**) значения электронной плотности в КТ связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ находятся в пределах 0.0073–0.0132 ат.ед., в КТ связей $\text{F}\cdots\text{F}$ – 0.0017–0.0032 ат.ед., а энергия этих НВ, оцененная по формуле (2), составляет 1.5–2.8 ккал/моль для бифуркационных ВС и 0.4–1 ккал/мол для галогенных связей. Сумма плотностей потенциальной ($V(r_c) \sim -0.009$ ат.ед.) и кинетической энергии ($G(r_c) \sim 0.012$ ат.ед.) в КТ связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ положительна, следовательно, природа водородных связей в соответствии литературным критерием носит характер электростатического взаимодействия и относится к типу «закрытых оболочек».

1.2. N-Метилтрифламид: экспериментальное определение энергии образования самоассоциатов

N-Метилтрифламид – простейшее производное трифламида, в котором один атом водорода NH_2 -группы замещен на метильную группу. Теоретическое изучение процессов его самоассоциации методом B3LYP/6-31G* показало, что условию минимума потенциальной энергии, наряду с мономером **2**, отвечают также циклический **2a** и линейный **2б** димеры (схема 2). Димеры образуются за счет двух или одной ВС $\text{N}\cdots\text{O}$, и процесс ассоциации сопровождается понижением энергии относительно мономера на 12.4 и 6.3 ккал/моль соответственно. В газовой фазе и в малополярном инертном растворителе CCl_4 N-метилтрифламид существует в виде равновесной смеси мономеров и циклических димеров. В более полярном CH_2Cl_2 стабилизируются его высокополярные цепочечные димеры.

Схема 2



2, $-\Delta E = 0$, μ 3.88 Д; **2a**, $-\Delta E = 12.4$ ккал/моль, μ 0.52 Д; **2б**, $-\Delta E = 6.3$ ккал/моль, μ 9.17 Д

Энтальпия образования циклического димера **2a** (ΔH) в CCl_4 оценена путем измерения интегральных интенсивностей полос валентных колебаний ν_{NH} свободных и связанных групп NH при разных концентрациях и температурах раствора. По этим данным, энтальпия образования циклического димера **2a**, вычисленная по уравнению

Вант-Гоффа, составляет 7.3 ± 1.5 ккал/моль. То есть значения $-\Delta H$ в расчете на одну Н-связь в димере **2a** составляют 3.7 ± 0.8 ккал/моль в CCl_4 , что укладывается в диапазон для карбоксамидов 3.5–4.5 ккал/моль (литературные данные).

Повышение полярности среды способствует стабилизации линейного димера **2б**, имеющего высокий дипольный момент. В таких условиях (в CH_2Cl_2) димер **2б** находится в равновесии лишь с мономером **2**. Следовательно, термодинамические параметры гомоассоциации *N*-метилтрифламида в CH_2Cl_2 относятся к образованию одной водородной связи $N-H \cdots O=S$. Энтальпия образования ($-\Delta H$) димера **2б**, 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) и трифторуксусной (4.3 ккал/моль) кислот в CCl_4 .

По данным расчета B3LYP/6-31G* энергия образования линейного димера **2б** превышает найденную экспериментально и составляет 6.3 ккал/моль. Использование расширенного базиса B3LYP/6-311++G** дает для циклического димера **2a** практически тот же результат (12.2 ккал/моль). При расчете в этом базисе линейный димер **2б** оказался неустойчивым и в процессе оптимизации геометрии превращался в циклический димер **2a**. Использование расширенного базиса B3LYP/6-311++G** с учетом BSSE коррекции дает для циклического димера **2a** результат 5.43 ккал/моль в расчете на одну Н-связь. Таким образом, расчетные значения энергии Н-связи даже с учетом суперпозиционной ошибки примерно на 20% превышают экспериментальные.

1.3. *N*-4-Иодфенилтрифламид

N-4-Иодфенилтрифламид **3** – одно из немногих довольно простых по строению (после рассмотренного выше *N*-метилтрифламида **2**) производных трифламида. В кристалле молекулы амида **3** образуют бесконечные цепочки за счет образования водородных связей $NH \cdots O=S$ длиной 2.160 Å. Угол $N-H \cdots O$ равен 142.17° . Мотив образуемых в кристалле водородных связей – цепочечный *C*.

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 CCl_4 наблюдаются две полосы поглощения – при 3372 и 3270 см^{-1} . По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP) образование линейного димера амида **3a** дает энергетический выигрыш в 3.82 ккал/моль с учетом BSSE коррекции. Энергия Н-связей в циклическом димере **3б** составляет 4.86 ккал/моль в расчете на одну водородную связь (с учетом BSSE коррекции), разница частот свободных (3546 см^{-1}) и ассоциированных (3434 см^{-1}) NH-групп составляет 112 см^{-1} , что близко к спектральному сдвигу, наблюдаемому экспериментально в CCl_4 (102 см^{-1}). Таким образом, в кристалле амид **3** образует цепочечные самоассоциаты, тогда как в инертном растворителе более вероятно образование циклических.

1.4. Бис(трифторметансульфонил)имид

Бис(трифторметансульфонил)имид $(CF_3SO_2)_2NH$ **4** характеризуется высокой кислотностью – его pK_a в воде составляет 1.7. В кристалле его молекулы образуют бесконечные цепи посредством симметричных бифуркационных водородных связей группы NH с двумя группами $S=O$ соседней молекулы (рис. 2). По данным ИК спектроскопии молекула бис(трифторметансульфонил)имида **4** в растворах CCl_4 и

CH_2Cl_2 стабилизируется в виде O^+H -катиона. Взаимодействие этого соединения с основаниями приводит к образованию ионных пар с участием его нейтральной молекулы и аниона.

АИМ анализ для самоассоциата, реализуемого в кристалле, показал, что электронная плотность в КТ ВС $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ равна 0.0114 ат.ед., а энергия ВС составляет 3.57 ккал/моль. 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.).

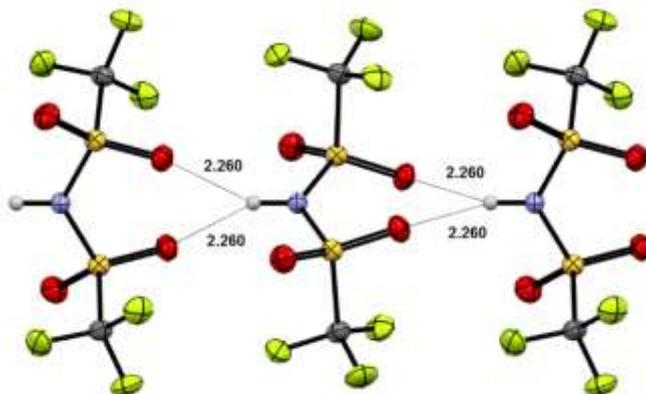


Рис. 2. Кристаллическая структура бис(трифторметансульфон)имида **4**

1.5. N-{{2-(Гидроксиметил)-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил}метил}трифламид

Геометрия трифламидного фрагмента в молекуле N-{{2-(гидроксиметил)-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил}метил}трифламида **5** близка к геометрии рассмотренных выше амидов **1** и **3**, длина 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 протондонорных центра – NH и OH группы, и четыре акцептора атома водорода – атомы кислорода сульфогруппы и атомы азота триазольного кольца. В кристалле молекулы N-{{2-(гидроксиметил)-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил}метил}трифламида **5** соединены друг с другом короткими ВС 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).

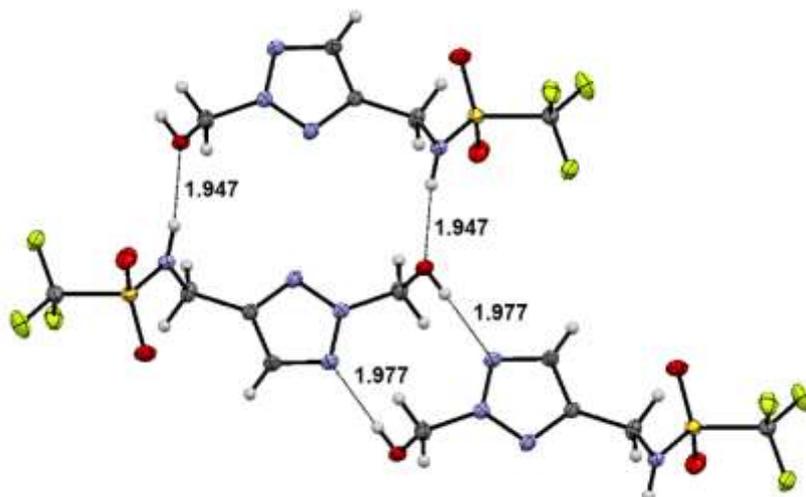
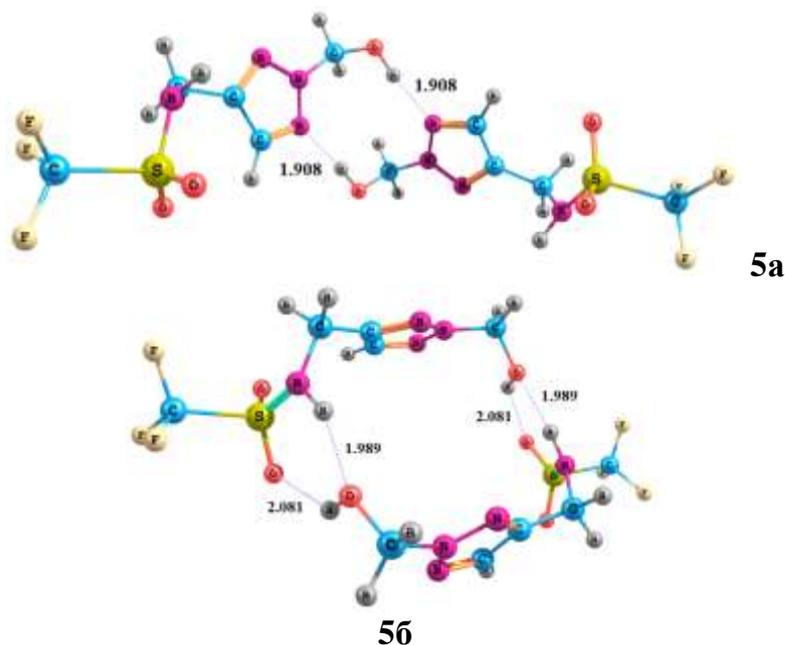


Рис. 3. Н-связи в кристалле амида **5**

В кристалле образуются циклические димеры двух типов – 10-членные, замкнутые двумя водородными связями $\text{OH}\cdots\text{N}$ (**5a**, мотив $\text{BC } R^2_2(10)$) и 16-членные, замкнутые двумя водородными связями $\text{NH}\cdots\text{O}$ (**5b**, мотив $\text{BC } R^2_2(16)$). В газовой фазе образование циклического димера **5b** сопровождается небольшим изменением геометрии – за счет поворота OH -группы димер стабилизируется путем образования дополнительных H -связей $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{S}$. Вследствие этого образование димера **5b** на 3.2 ккал/моль выгоднее по сравнению с димером **5a**. Вычисленные длины межмолекулярных H -связей в димерах **5a** и **5b** составляют 1.908, 1.989 и 2.081 Å.

В ИК спектре амида **5** в KBr наблюдаются две интенсивные полосы поглощения – при 3178 и 3108 cm^{-1} , а также плечо в районе 3350 cm^{-1} . В растворах амида **5** в CH_2Cl_2 наблюдаются три полосы поглощения при 3579, 3412 и 3364 cm^{-1} , которые в соответствии с данными расчетов относятся к OH - и NH -колебаниям мономерных молекул амида **5** и его самоассоциата **5a**. Расчетная энергия H -связей (BSSE коррекция) в димерах **5a** и **5b** составляет 4.62 и 3.07 ккал/моль соответственно.

Схема 4



АИМ анализ структуры, реализуемой в кристалле, показал, что значения электронной плотности в КТ МВС $\text{OH}\cdots\text{N}$ (**5a**, $R^2_2(10)$) и $\text{NH}\cdots\text{O}$ (**5b**, $R^2_2(16)$) равны 0.0266 и 0.0240 ат.ед. соответственно, а энергии, оцененные по формуле (2), близки и составляют 6.53 и 6.12 ккал/моль, соответственно. Эти значения в 1.5–2 раза выше полученных по формуле (1). Близкие значения энергии (4.08 и 3.79 ккал/моль) получены при использовании модифицированной формулы Эспинозы (4). Знак плотности локальной энергии в КТ связей $\text{OH}\cdots\text{N}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}$ положительный, следовательно, характер ВС в димерах **5a** и **5b** электростатический.

1.6. N-[(Трифлил)аминометил]ацетамид 6, бис(трифламино)метан 7, N,N-бис[(трифлил)аминометил]трифламид 8, N-2-(фенилэтил)трифламид 9, N-(5-иодциклопент-2-енил)трифламид 10, N,N'-циклогекс-4-ен-1,2-диилбис(трифламид) 11 и N-(3-формил-2-циклогепт-2-ен-1-ил)трифламид 12

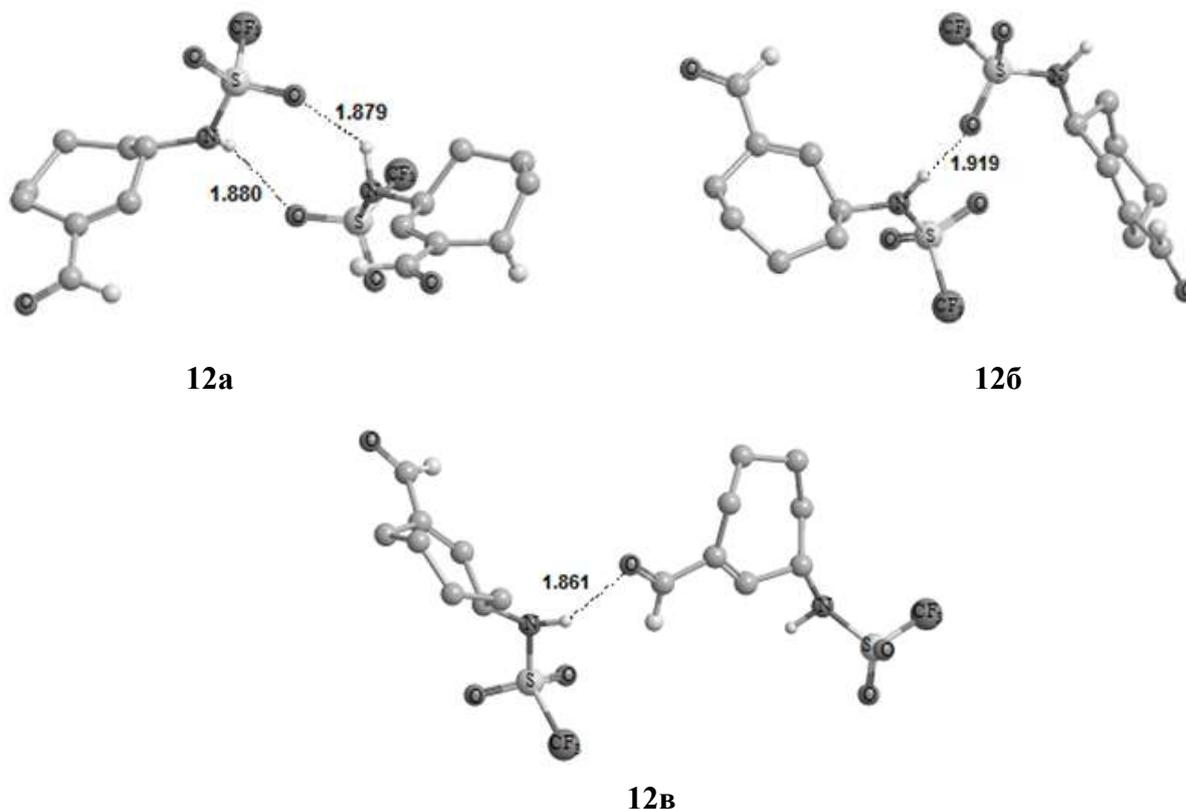
В отличие от трифламида **1** и N -метилтрифламида **2**, N -[(трифлил)аминометил]-ацетамид **6**, бис(трифламино)метан **7** и N,N -бис[(трифлил)аминометил]трифламид **8**

способны образовывать как MBC, так и ВВС. Согласно данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-31G*) и ИК спектроскопии соединения **6–8** в инертных средах существуют в виде мономерных молекул с двумя ВВС.

Согласно данным ИК спектроскопии и квантовой химии, N-2-(фенилэтил)-трифламид **9** в инертной среде CCl₄ существует в виде равновесной смеси мономера и цепочечных ассоциатов. В отличие от этого, N-(5-иодциклопент-2-енил)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 ВВС, его самоассоциаты являются исключительно циклическими: с восьми- и одиннадцатичленным циклами.

Наличие в структуре N-(3-формил-2-циклогептенил)трифламида **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 **12б** и NH···O=C **12в** (схема 4).

Схема 4



Для поиска связевых критических точек (ВСТ) в димерах амида **12** и расчета энергий межмолекулярных водородных связей был использован метод топологического анализа электронной плотности АИМ. Наиболее прочной является водородная связь NH···O=C в димере **12в**. Водородные связи NH···O=S в циклическом димере **12a** из-за синергетического эффекта двух Н-связей короче и прочнее, чем связь NH···O=S в линейном димере **12б**.

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. Расчетная энергия образования самоассоциатов амида **12** по данным АИМ анализа составляет 6-8

ккал/моль, в то время как расчет энергии Н-связи по формуле (1) ($\Delta E = E_{\text{дим}} - 2 E_{\text{моно}}$) дает более высокие значения даже с учетом суперпозиции базисных наборов (7-12 ккал/моль).

Таблица 1. Длины ($l_{\text{H}\dots\text{O}}$, Å) и углы водородных связей ($\angle(\text{NHO})$, град.), электронная плотность ($\rho(r_c)$, $\text{e}/\text{Å}^3$), лапласиан электронной плотности ($\nabla^2\rho(r_c)$, $\text{e}/\text{Å}^5$) в ВСР, энергии водородных связей ($E_{\text{H}\dots\text{O}}$, ккал/моль) в димерах амида **12**

Димер	$l_{\text{H}\dots\text{H}}$	$\angle(\text{NHO})$	$\rho(r_c)$, $\text{e}/\text{Å}^3$	$\nabla^2\rho(r_c)$, $\text{e}/\text{Å}^5$	$\Delta E_{\text{NH}\dots\text{OS}}$, ккал/моль	$-G_c/V_c$
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
12б	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

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

Молекула N,N'-бис(трифторметилсульфонил)глутарамида **13** (рис. 4) имеет ось симметрии, совпадающую с биссектрисой угла Н–С4–Н. Кристаллическая структура амида **13** формируется за счет межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$. Каждая молекула связана с четырьмя соседними молекулами, длины Н-связей равны 1.978 Å, угол $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ составляет 156.2°. Группы $\text{S}=\text{O}$ в формировании надмолекулярной структуры соединения не участвуют. Мотивы образуемых в кристалле водородных связей – цепочечные С.

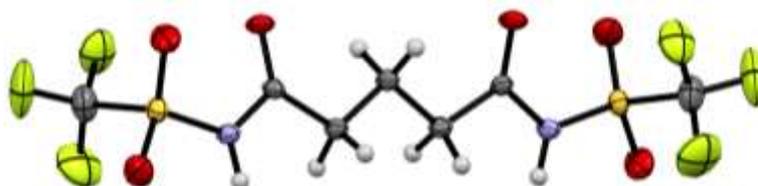


Рис. 4. Молекулярная структура амида **13**.

В ИК спектре амида **13** (KBr) наблюдаются полосы поглощения связанных групп NH и $\text{C}=\text{O}$ при 3153 и 1737 cm^{-1} соответственно. В растворе CCl_4 полоса колебаний свободных групп NH находится при 3357 cm^{-1} , ассоциированных – при 3155 cm^{-1} , спектральный сдвиг $\Delta\nu_{\text{NH}}$ составляет почти 200 cm^{-1} , что близко к значению для N-(3-формил-2-циклогептенил)-трифторметансульфонамида **12** и свидетельствует о достаточной прочности самоассоциатов соединения **13**, как и в случае амида **12**. Данные квантовохимических расчетов (B3LYP/6-311G**) показывают, что энергия образования димера амида **13** составляет 13.8 ккал/моль, или, в пересчете на одну ВС, 6.9 ккал/моль. BSSE коррекция дает более низкие значения этой энергии – 5.95 ккал/моль.

По данным AIM анализа структуры амида **13**, реализуемой в кристалле, значение электронной плотности в КТ ВС $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$ равно 0.0211 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле (2), составляет 6.62 ккал/моль. Это близко к значению энергии, полученной при использовании формулы (1) (5.95 ккал/моль). Плотности потенциальной $V(r_c)$ и кинетической $G(r_c)$ энергии составляют -0.016674 ат.ед. и

0.020939 ат.ед. соответственно, что говорит об электростатическом характере взаимодействия $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$.

1.8. N-[5-(Иодметил)-4-(трифлил)морфолин-3-ил]трифламид **14**, N,N'-(3-этоксипропан-1,2-диил)бис(трифламид) **15** и N,N'-(3-феноксипропан-1,2-диил)бис(трифламид) **16**

В молекуле N-[5-(иодметил)-4-(трифлил)морфолин-3-ил]трифламида **14** имеется одна протонодонорная группа NH и 5 атомов кислорода – акцепторов Н-связи: две группы S=O и морфолиновый цикл. По данным РСА, межмолекулярное связывание посредством образования водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}$ предпочтительнее именно с кислородом морфолинового фрагмента. Мотив образуемых в кристалле водородных связей – цепочечный С. Длина связи $\text{NH}\cdots\text{O}$ равна 2.078 Å (рис. 5б).

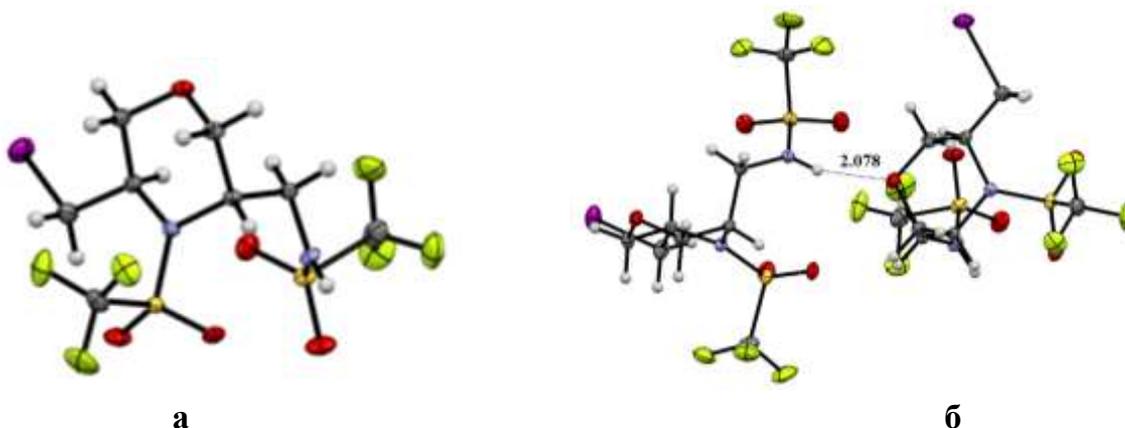
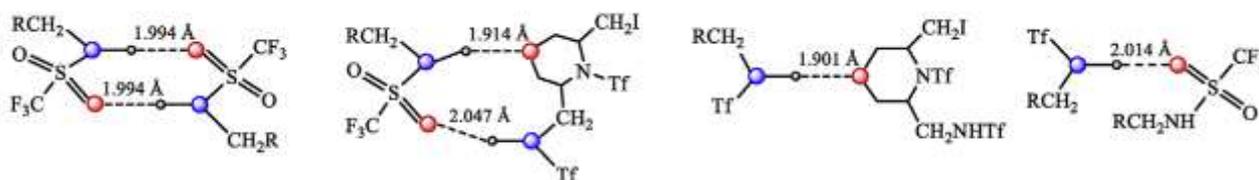


Рис. 5. Молекулярная структура амида **14** (а), межмолекулярная ВС (б).

Наряду с амидом **14**, мы провели 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**, кристаллы которых к сожалению не удалось получить.

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 ВВС. Линейные и циклические димеры этих соединений образуются посредством $\text{NH}\cdots\text{O}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ водородных связей. Так, с помощью квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP) для амида **14** найдены три стабильных конформера с различными типами ВВС и без нее, минимуму энергии соответствует конформер, геометрия которого близка экспериментальной.

Схема 5



Типы самоассоциатов (схема 5), образующихся в различных фазовых состояниях при температурах 298–205 К, определены путем анализа сдвигов частот

ν_{NH} в ИК спектрах соединений **14–16**, обусловленных образованием Н-связи, в сравнении с теоретически рассчитанными значениями. Установлено, что в отличие от кристалла, в растворе CCl_4 амид **14** образует МВС $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$.

В растворах амидов **15** и **16** такие ассоциаты также преобладают, хотя присутствует небольшая доля ассоциатов со связью с $\text{NH}\cdots\text{O}$. Энергия МВС в димерах амидов **14–16** по данным AIM анализа зависит от типа самоассоциата и составляет 2.72–6.85 ккал/моль для соединения **14**, 0.8–6.7 ккал/моль для амида **15** и 0.9–5.4 ккал/моль для **16**. Природа ВС в амидах **14–16** электростатическая, взаимодействие относится к типу «закрытых оболочек».

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

Наиболее сложное по строению из исследованных нами производное трифламида – N-{[2,2-диметил-1-циклогексил-4-(циклогексилимино)азетидин-3-илиден]метил}трифламид **17** представлено на рис. 6а.

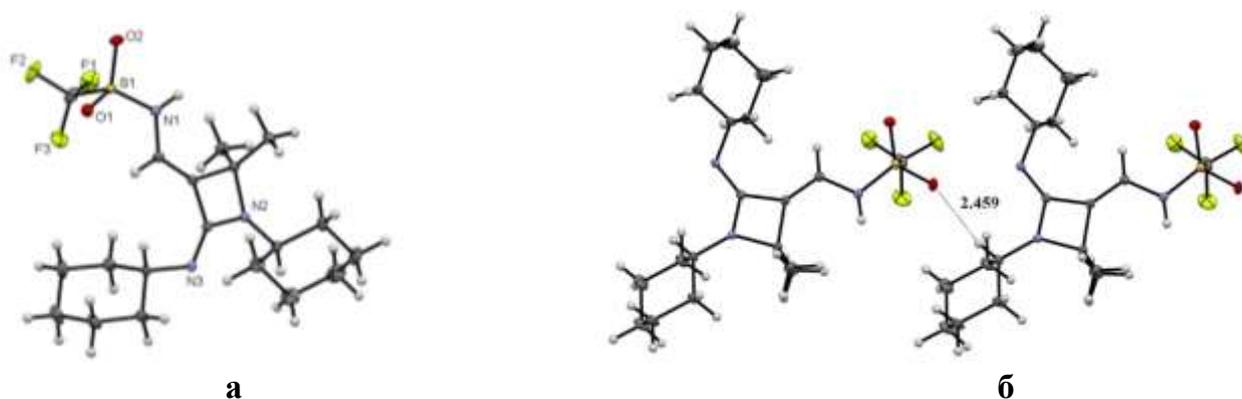


Рис. 6. Молекулярная структура (а) и короткий контакт $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ в кристалле амида **17** (б).

Из анализа данных РСА следует, что в кристалле амид **17** не образует водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$, а только короткие контакты между сульфонильным атомом кислорода одной молекулы и водородными атомами циклогексанового кольца соседней молекулы (Рис. 6б). Очевидно, это связано со стерическими препятствиями, создаваемыми объемными циклогексильными заместителями. Однако в растворе картина может существенно меняться.

В ИК спектре твердого образца наблюдается полоса поглощения NH при 3242 см^{-1} , относящаяся к ассоциированным молекулам амида **17**. В ИК спектрах растворов в CH_2Cl_2 присутствуют полосы поглощения свободных (3391 см^{-1}) и связанных (3257 см^{-1}) NH -групп ($\Delta\nu_{\text{NH}} = 134\text{ см}^{-1}$). Проведена оптимизация геометрии мономерной молекулы (B3LYP/6-311++G**) и расчет его димеров различного строения. Кроме того, получены данные AIM анализа как для димерной структуры, реализуемой в кристалле (**17_{рса}**), так и для димеров **17а** и **17б**.

Сравнение данных ИК спектроскопии и квантовой химии указывает на образование в растворе и в КВг циклических димеров **17б** с МВС $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$. Согласно полученным данным, энергетический выигрыш при образовании линейного димера гораздо ниже (3.14 ккал/моль), а энергия образования циклического димера составляет 10.89 ккал/моль, что равно 5.44 ккал/моль на одну Н-связь (с учетом суперпозиционной ошибки перекрывания базисных наборов). Такое же значение

энергии ВС в димере **176** получено по данным AIM анализа (5.44 ккал/моль). ВС в амиде **17** носит характер электростатического взаимодействия и относится к типу «закрытых оболочек».

1.10. N-Трифторметансульфониламидины

Молекулярные структуры N-[бис(метиламино)метилен]трифламида **18**, N-[бис(изопропиламино)метилен]трифламида **19**, N-(пиперидин-1-илметилен)трифламида **20** и N-(морфолин-4-илметилен)трифламида **21** приведены на рис. 7. Двойная связь C=N в структурах **18–21** имеет *транс*-конфигурацию. Методом РСА доказано очень сильное сопряжение фрагмента N–CH=N в соединениях **18–21**. Фактически двойная связь C=N в этих соединениях 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 (таблица 2), тогда как в нефторированных амидинах эти длины связей либо близки, либо наблюдается обратная зависимость.

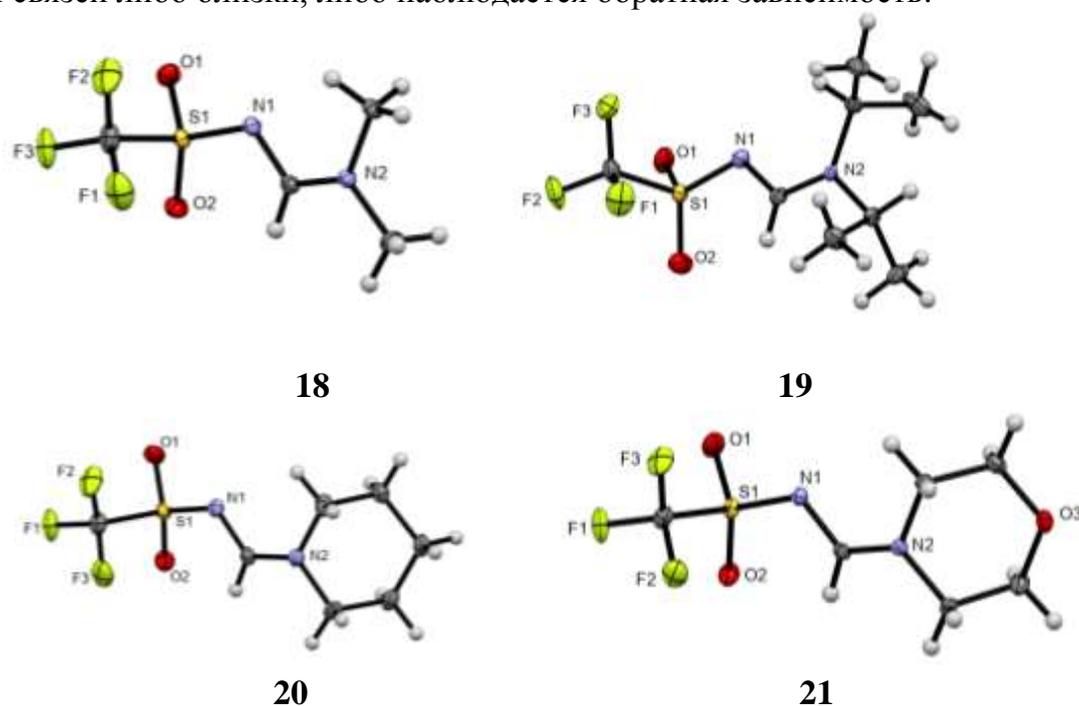


Рис. 7. Молекулярные структуры амидинов **18–21**.

Таблица 2. Геометрические характеристики фрагмента >N–CH=N– в амидинах R₂N–CH=N–X.

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

Кристаллическая структура соединений **18–20** формируется за счет коротких контактов $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{S}$ между атомом водорода сопряженного фрагмента $\text{N}-\text{CH}=\text{N}$ и атомом кислорода SO_2 -группы длиной 2.5–2.6 Å. В кристалле амидина **21** более предпочтительным является межмолекулярное связывание посредством коротких контактов $\text{CH}\cdots\text{O}$ между атомом водорода сопряженного фрагмента $\text{N}-\text{CH}=\text{N}$ и атомом кислорода фуранового кольца, длиной 2.38 Å.

1.11. Трифторметансульфонилзамещенные галогенсодержащие норборнены

Молекулярные структуры $[\text{N}-(7\text{-галогенобисцикло}[2.2.1]\text{гептан-2-ил})-\text{N}'\text{-(трифлил)ацетимидамидов}]$ **22–25** приведены на рис. 8. Особенностью этих соединений является наличие эимеров, которые удалось выделить и охарактеризовать методом РСА. 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 $\text{H14A}:\text{H14B}$ 0.80:0.20. В молекуле **23** наблюдается подобная картина, заселенность позиций $\text{H2}:\text{H12}$ составляет 0.87:0.13. Так же как и в изученных ранее амидинах **18–21**, в фрагменте $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ ($\text{N}-(7\text{-галогенобисцикло}[2.2.1]\text{гептан-2-ил})-\text{N}'\text{-(трифлил)ацетимидамидов}$ **22–25** формально двойная связь $\text{C}=\text{N}$ длиннее одинарной связи $\text{C}-\text{N}$ за счет сильного электроноакцепторного эффекта трифлильной группы.

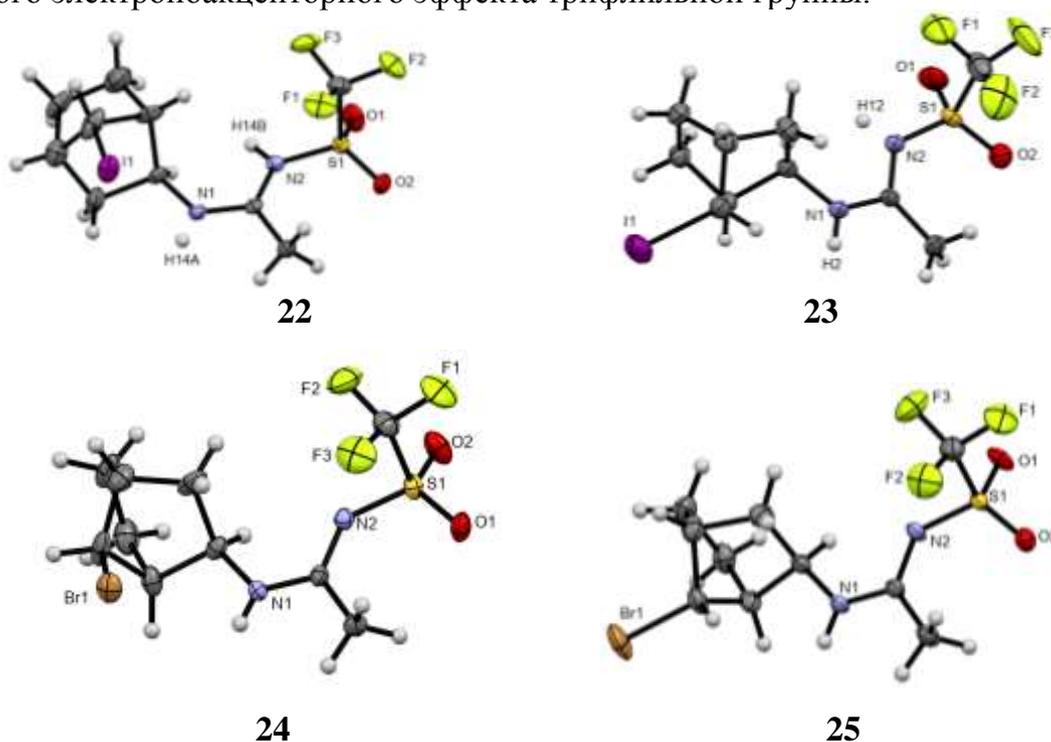


Рис. 8. Молекулярные структуры соединений **22–25**.

Молекулы соединений **22** и **24** кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $\text{P2}_1/\text{c}$, а параметры их кристаллической упаковки близки, тогда как молекулы соединений **23** и **25** кристаллизуются в триклинной пространственной группе $\text{P}-1$. Основные различия в молекулярных структурах **22–25** связаны с взаимным расположением норборненовых и трифламиндных фрагментов.

Образование и выделение как стереоизомеров ($2\text{S},7\text{R}$), так и ($2\text{S},7\text{S}$) соединений **22–25** в паре с соответствующими энантиомерами, а также наличие двух таутомеров,

выявленных методом рентгеноструктурного анализа, побудили нас исследовать их относительную устойчивость путем расчета каждого стереоизомера каждого из двух таутомеров соединения **22** на уровне B3LYP/DGDZVP (таблица 3). Установлено, что наиболее стабильным является (7*R*)-стереоизомер амида RNH-C(Me)=NTf , что прекрасно согласуется с его преобладанием в кристалле (4:1). Согласно данным PCA, кристаллическая структура соединений **22–25** формируется за счет ВС $\text{RNH}\cdots\text{O=S}$, а не $\text{TfNH}\cdots\text{O=S}$.

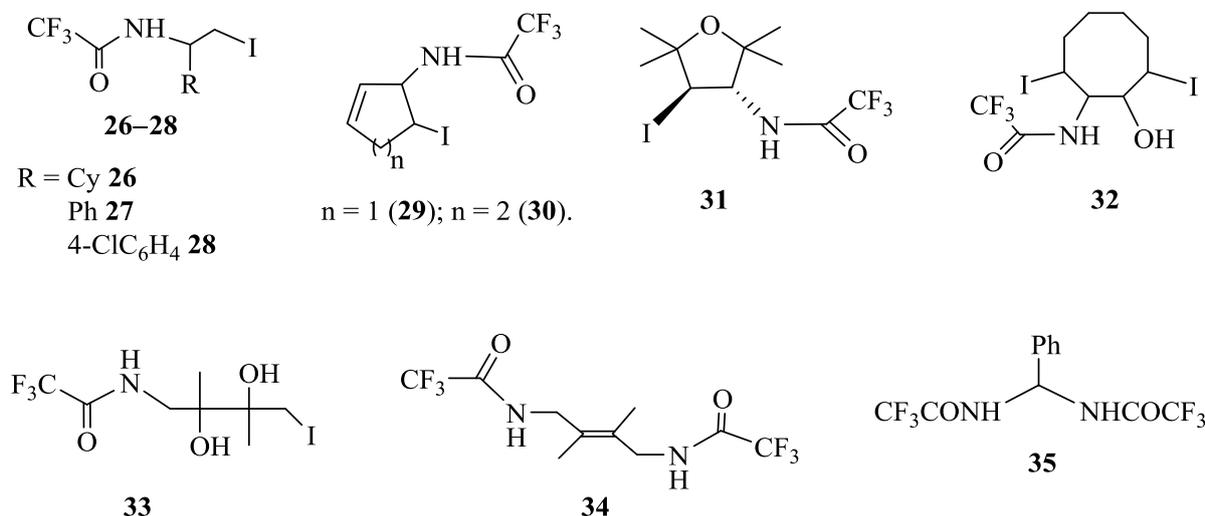
Таблица 3. Относительные (*E*) и свободные энергии (ΔG , ккал/моль) стереоизомеров таутомеров соединения **22** ($\text{R} = 7\text{-iod-2-norbornyl, C}_7\text{H}_{10}\text{I}$).

Стереоизомер, таутомер	<i>E</i>	ΔG
(7 <i>R</i>), R-NH-C(Me)=NTf	0	0
(7 <i>S</i>), R-NH-C(Me)=NTf	1.1	1.2
(7 <i>S</i>), R-N=C(Me)-NHTf	14.3	13.3
(7 <i>R</i>), R-N=C(Me)-NHTf	17.3	17.2

2. Особенности формирования внутри- и межмолекулярных водородных связей в новых производных трифторацетамида

В отличие от трифламида, производные трифторацетамида имеют только один основной центр для водородного связывания – C=O -группу. На схеме 6 приведены структурные формулы впервые полученных производных трифторацетамида, способных к самоассоциации посредством водородного связывания. Структуры некоторых из них (**26, 27, 29–31, 33–35**) были доказаны методом PCA.

Схема 6



2.1. N-(1-Циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамид, N-(1-фенил-2-иодэтил)трифторацетамид **26** и N-(1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил)трифторацетамид **27**

Молекулярные структуры N-(1-циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамида (**26**) и N-(1-фенил-2-иодэтил)трифторацетамида (**27**) приведены на рис. 9. К сожалению, нам не удалось получить пригодные для PCA кристаллы N-(1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил)трифторацетамида **28**. Амиды **26** и **27** кристаллизуются в триклинной

пространственной группе, в независимой части ячеек содержится по одной молекуле. Мотивы образуемых в кристалле амидов **26** и **27** водородных связей – цепочечные С.

Соединения **26–28** структурно очень близки, и их спектроскопическое поведение в твердом состоянии и в растворе также сходно. Так, в ИК спектрах разбавленных растворов в CCl_4 и гептане наблюдаются две высокочастотные полосы поглощения. Интенсивности полос поглощения свободных групп NH амидов **26–28** уменьшаются с увеличением концентрации в CCl_4 и понижением температуры в растворах гептана. При охлаждении низкочастотная полоса поглощения появляется для **26** при 3355 (в CCl_4) или 3323 см^{-1} (в гептане) и растет с понижением температуры до 203 К. Аналогичные спектральные изменения наблюдаются для соединений **27** и **28**. Таким образом, высокочастотная двойная полоса поглощения имеет конформационную природу, тогда как низкочастотная полоса может быть отнесена к ассоциатам этих конформеров в растворе.

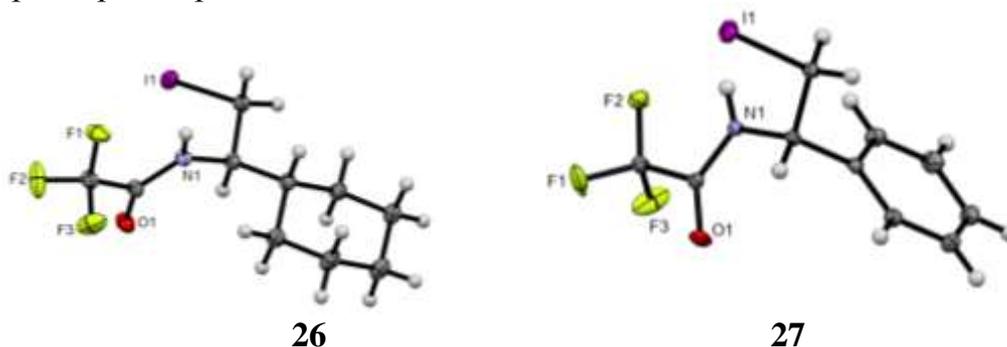
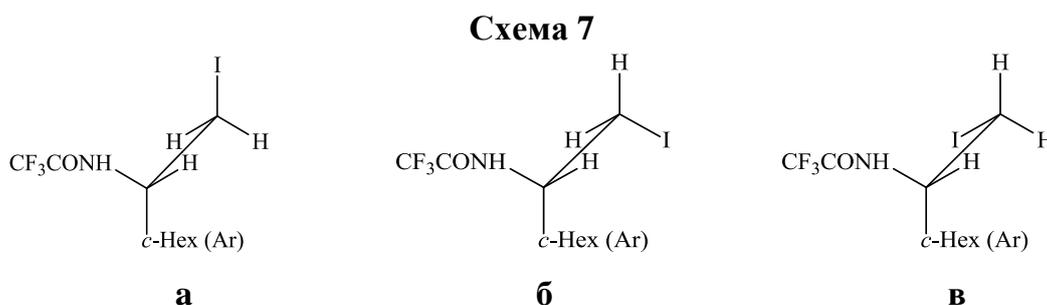


Рис. 9. Молекулярные структуры амидов **26** и **27**.

Согласно данным квантовохимических расчетов (B3LYP/DGDZVP), на поверхности потенциальной энергии соединений **26–28** присутствуют три минимума, соответствующие конформациям с торсионным углом N–C–C–I, равным 60° (**а**), 180° (**б**) и -60° (**в**) соответственно (схема 7). Рентгеновская структура для амидов **26** и **27** имеет самую низкую (для **26**) или близкую к самой низкой (для **27**) энергию. Конформеры **в** для всех соединений, как и предполагалось, являются наименее стабильными, поскольку они имеют три наиболее объемные группы (CF_3CONH , R и I) в непосредственной близости (схема 7). В концентрированных растворах, а также в кристаллах амиды **26–28** образуют линейные самоассоциаты. По данным квантовохимических расчетов, энергия образования цепочечных самоассоциатов амидов **26–28** составляет ~ 6 ккал/моль (с учётом BSSE коррекции).



2.2. N-(5-Иодциклопент-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**

Молекулярные структуры N-(5-иодциклопент-2-ен-1-ил)трифторацетамида **29** и N-(6-иодциклогекс-2-ен-1-ил)трифторацетамида **30** приведены на рис. 10. В кристалле молекулы амидов **29–31** связаны в бесконечные ленты межмолекулярными Н-связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ длиной 2.011, 2.000 и 2.119 Å соответственно. Мотивы образуемых в кристалле амидов **29–31** водородных связей – цепочечные С.

В ИК спектрах амидов **29–31** в КВг полосы валентных колебаний групп NH проявляются при 3242–3307 см^{-1} . Спектральный сдвиг между частотами свободных и связанных групп NH амидов **29–31** близок и составляет 130–150 см^{-1} . Расчетная энергия Н-связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в линейных димерах амидов **29** и **30** с учетом коррекции BSSE составляет порядка 4–6 ккал/моль. Молекулы амида **31** могут образовывать два типа ассоциатов – с участием атома кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ (**31a**) или атома кислорода фуранового цикла (**31б**) (схема 8).

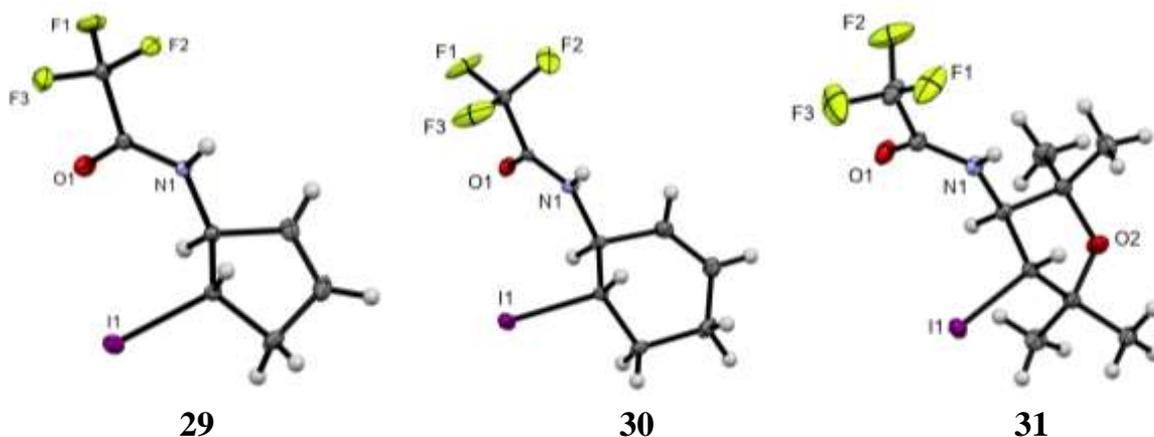
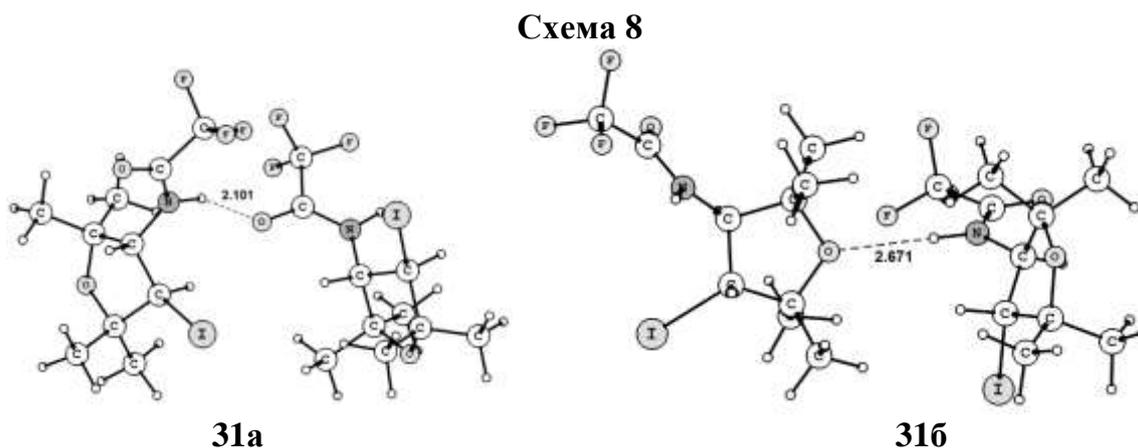


Рис. 10. Молекулярные структуры амидов **29–31**.



По данным расчетов, длина ВС в димере **31a** составляет 2.101 Å, и близка к таковой в кристалле (2.119 Å). Теоретическое найденное значение энергии образования димера **31a** составляет 6.27 ккал/моль. Энергия образования димера **31б** на 4.34 ккал/моль меньше чем у **31a**, за счет слабой Н-связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, образуемой с атомом кислорода фуранового кольца (2.671 Å), очевидно, за счет гораздо меньшей основности эфирного атома кислорода по сравнению с ацетильным, а также за счет

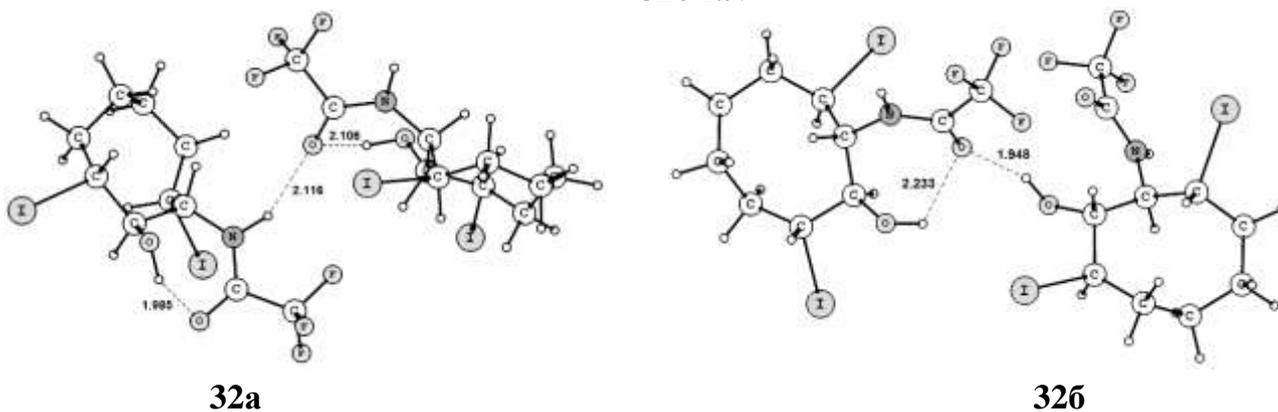
стерического отталкивания между четырьмя метильными группами в молекуле-акцепторе Н-связи и атомом иода и группой CF₃ в молекуле-доноре Н-связи в димере **31б**. С большой разностью энергий образования димеров **31а** и **31б** согласуются и данные ИК спектроскопии, свидетельствующие об образовании амидом **31** в растворе CCl₄ только одного вида самоассоциатов. Очевидно, этим самоассоциатом является более стабильный димер **31а**.

АИМ анализ структур амидов **29–31**, реализуемых в кристалле по данным РСА, показал, что значения электронной плотности в КТ ВС NH \cdots O=C равно 0.0152–0.0216 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле (2), составляет 3.82–5.78 ккал/моль. Эти значения коррелируют с экспериментальными длинами ВС и хорошо согласуются с экспериментальными спектральными сдвигами. По данным АИМ анализа, водородные связи в амидах **29–31** имеют электростатическую природу.

2.3. *N*-(2-Гидрокси-3,8-диiodциклооктил)трифторацетамид **32** и *N*-(2,3-дигидрокси-4-iod-2,3-диметилбутил)трифторацетамид **33**

За счет наличия в молекулах *N*-(2-гидрокси-3,8-диiodциклооктил)трифторацетамида **32** не только NH, но и OH групп, он способен образовывать водородосвязанные ассоциаты посредством обеих этих групп. По данным ИК спектроскопии, в разбавленном растворе соединение **32** существует в виде мономерных молекул – в области валентных колебаний OH и NH групп наблюдаются две полосы поглощения при 3545 и 3435 см⁻¹. Полоса поглощения, отвечающая колебаниям OH группы (3545 см⁻¹), не меняет своего положения и интенсивности при смене среды (KBr, CCl₄) и варьировании концентрации раствора, что свидетельствует об участии OH группы в образовании ВВС. По данным расчетов длина ВВС OH \cdots O=C составляет 2.020 Å.

Схема 9



Структуры димеров, образуемых молекулами амида **32** (**32а** с МВС NH \cdots O=C и **32б** с МВС OH \cdots O=C) приведены на схеме 9. При образовании димера **32а** формируется трехцентровая ВС с бифуркацией на карбонильном атоме кислорода. При этом ВВС OH \cdots 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 ВС приводит к ослаблению другой. ВВС OH \cdots O=C второй молекулы, не участвующая в межмолекулярном взаимодействии, напротив, укорачивается (1.985 Å). Расчетная энергия образования димера **32а** равна 5.84 ккал/моль, димера **32б** – 2.64 ккал/моль.

В молекуле *N*-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамида **33** (рис. 11а) присутствует несколько протонодонорных и -акцепторных центров – группы NH, C=O, и две группы OH, что может приводить к образованию различных Н-связанных структур как в изолированной молекуле амида **33**, так и в его самоассоциатах в кристалле и растворах.

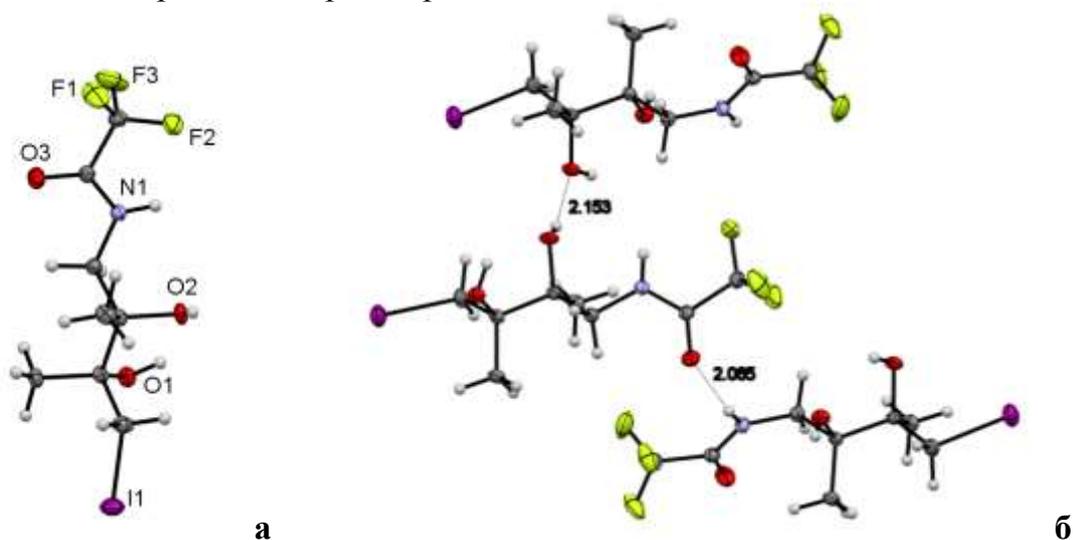


Рис. 11. Молекулярная структура амида **33** (а), ВС в кристалле (б).

Гидроксильные группы амида **33** участвуют в образовании внутримолекулярной водородной связи Н–О \cdots Н–О (ВВС), длина которой составляет 2.104 Å. В кристалле молекулы связаны между собой МВС NH \cdots O=C и OH \cdots OH длиной 2.065 и 2.153 Å, соответственно (рис.11б). Мотивы этих водородных связей – цепочечные С.

Согласно данным РСА, ИК спектроскопии и квантовохимических расчетов, димеры амида **33** как в кристалле (РСА), так и в растворе (ИК спектроскопия) и в газовой фазе (DFT расчеты) образуются за счет межмолекулярных водородных связей NH \cdots O=C и OH \cdots O при сохранении ВВС OH \cdots OH. AIM анализ рентгеновской структуры амида **33** показал, что значения электронной плотности в КТ ВС NH \cdots O=C равно 0.0176 ат.ед., в КТ ВС OH \cdots O – 0.0152 ат.ед., а энергии составляют 4.48 и 4.19 ккал/моль, соответственно. Расчетные энергии МВС (с учетом BSSE коррекции, формула (1)) составляют 4-5.5 ккал/моль.

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

На рис. 12 приведены молекулярные структуры симметричных *N,N'*-[(2*E*)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамида) **34** и *N,N'*-(фенилметандиил)бис-(трифторацетамида) **35**. Наличие двух амидных фрагментов делает эти соединения интересными для исследования стереоэлектронного строения и 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.

В кристалле молекулы амида **34** образуют водородсвязанные цепочки, элементарным звеном которых является симметричный циклический димер, длины Н-связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в котором равны 2.068 Å. Длина межмолекулярных Н-связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в кристалле амида **35** составляет 1.985 Å. Мотивы образуемых в кристалле амидов **34** и **35** водородных связей одновременно и цепочечные C_n , и кольцевые – $R^2_2(18)$ и $R^2_2(14)$ для **34** и **35** соответственно.

Ближние спектральные сдвиги $\Delta\nu_{\text{NH}}$ наблюдается для амидов **34** и **35** в растворах в CCl_4 (110 cm^{-1} и 107 cm^{-1} соответственно).

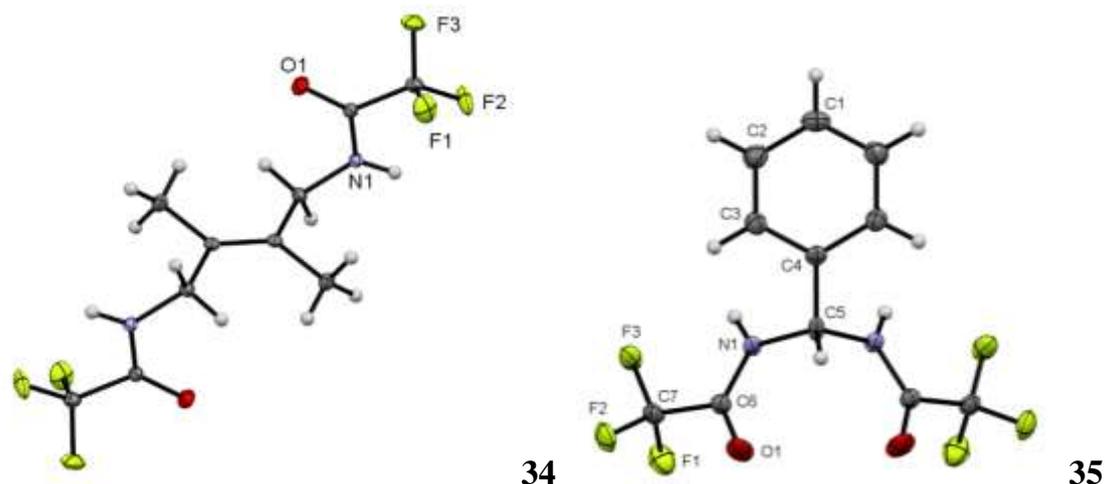


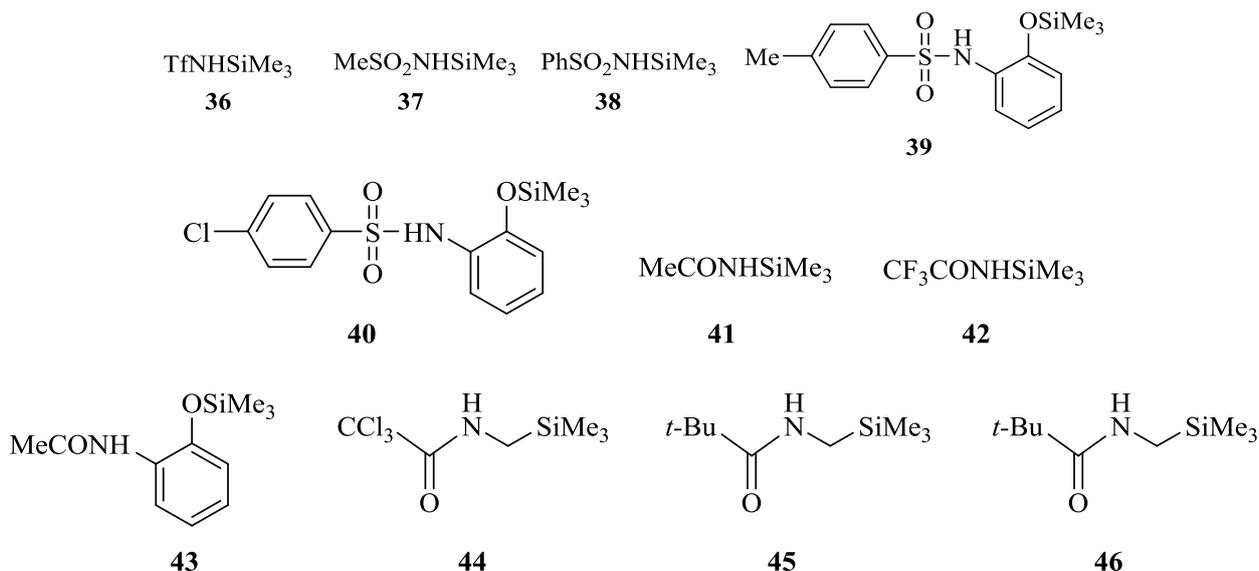
Рис. 12. Молекулярные структуры амидов **34** и **35**

По данным квантовохимических расчетов (B3LYP/6-311++G**, BSSE коррекция) энергия димеризации 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. Вычисленные значения длин связей в димерах амидов **34** и **35** коррелируют с экспериментальными. AIM анализ структур, реализуемых в кристалле амидами **34** и **35** по данным РСА, показал, что значения электронной плотности в КТ МВС $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ равны 0.0175 и 0.0194 ат.ед. соответственно, а энергии близки между собой и составляют 4.07 и 4.78 ккал/моль. Плотности потенциальной ($V(\text{rc})$) и кинетической ($G(\text{rc})$) энергий в КТ связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 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 ВС электростатическая, взаимодействие $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ относится к типу «закрытых оболочек».

3. Кремнийсодержащие сульфонамиды и ацетамидамы – влияние триметилсилильного заместителя на спектральные и энергетические характеристики водородной связи

Силилированные производные амидов представляют особый интерес из-за влияния гетероатома кремния на кислотно-основные свойства соединения, и как следствие, на NH-кислотность и способность к образованию водородных связей. На схеме 12 приведены структуры силилированных сульфонамидов и ацетамидамы, полученных нами для изучения их протонодонорных свойств и особенностей самоассоциации в различных средах. Рентгеноструктурный анализ был выполнен для соединений **39–45**.

Схема 12



3.1. N-Триметилсилилсульфонамиды

Согласно данным ИК спектроскопии, N-триметилсилилметансульфонамид **37** в кристалле (KBr) полностью ассоциирован, в то время как у амидов **36** и **38** даже в микрослое существует равновесие между мономерными и связанными формами. Спектральный сдвиг $\Delta\nu_{\text{NH}}$ для амида **36** в KBr/чистой жидкости и в растворе CCl_4 практически совпадают, что свидетельствует о формировании одного типа ассоциатов. Исходя из данных квантовохимических расчетов, такому спектральному сдвигу соответствует цепочечный самоассоциат, реализуемый и в кристалле согласно данным РСА (рис. 12). N-Триметилсилилсульфонамиды **37** и **38** отличаются большими спектральными сдвигами валентных колебаний NH групп самоассоциатов относительно мономерных молекул ($\Delta\nu_{\text{NH}} \sim 150 \text{ см}^{-1}$). При расчете их цепочечные димеры преобразуются в циклические, которые, вероятно, и существуют в растворе CCl_4 . Расчетные энергии МВС (с учетом BSSE коррекции) составляют 5–6 ккал/моль.

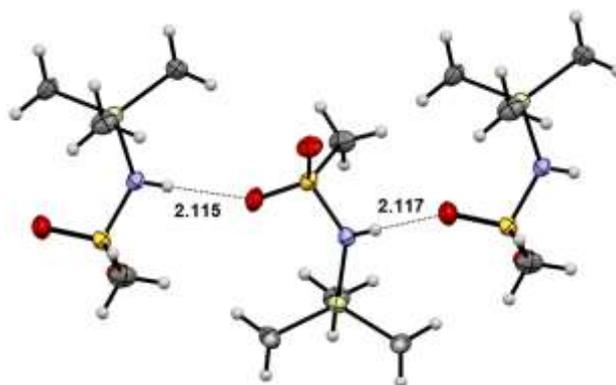


Рис.13. Н-связи в кристалле амида **37** по данным РСА

Были рассчитаны полные энергии нейтральных молекул **36–38** и изоструктурных N-трет-бутилсульфонамидов *t-Bu-36y-t-Bu-38*, их O- и N-протонированных форм (E), разность энергий O- и N-протонированных форм ($\Delta E = E_{\text{O}} - E_{\text{N}}$), сродство к протону (РА) и энергии диссоциации связи N–H. Протонирование

N-триметилсилилсульфонамидов **36–38** по атому азота предпочтительнее на 4–6 ккал/моль, чем по атому кислорода (таблица 4). Для изоструктурных органических аналогов *t*-Bu-**36y-t**-Bu-**38** протонирование по атому азота предпочтительнее на 10–16 ккал/моль, чем по атому кислорода. Атом кремния увеличивает сродство к протону (РА) NH-группы N-триметилсилилсульфонамидов **36** и **37** на 6 и 10 ккал/моль соответственно по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами. Для N-триметилсилилбензолсульфонамида **38** это увеличение не так существенно и составляет примерно 2 ккал/моль. Наличие CF₃-группы либо фенильного заместителя увеличивает кислотность NH-группы как в силилированных, так и в несилилированных сульфонамидах.

Таблица 4. 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	$-E$, ат.ед.	$\Delta E = E_O - E_N$, ккал/моль	РА, ккал/моль	$-E$ ион, ккал/моль	D(N–H), 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		

3.2. N-[(2-(Триметилсилил)окси)фенил]аренсульфонамиды **39, 40**

Молекулярные структуры N-[(2-(триметилсилил)окси)фенил]-4-метилбензолсульфонамида **39** и N-[(2-(триметилсилил)окси)фенил]-4-хлорбензолсульфонамида **40** приведены на рис. 14. 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. 14). Так, торсионный угол Si1–O1–C2–C3 в **39a** равен 134.0°, а угол O1–C2–C3–N1 составляет 4.2°. В конформере **39б**, 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 **39б** и **39в**, соединенными Н-связями длиной 2.187 и 2.426 Å (рис.15).

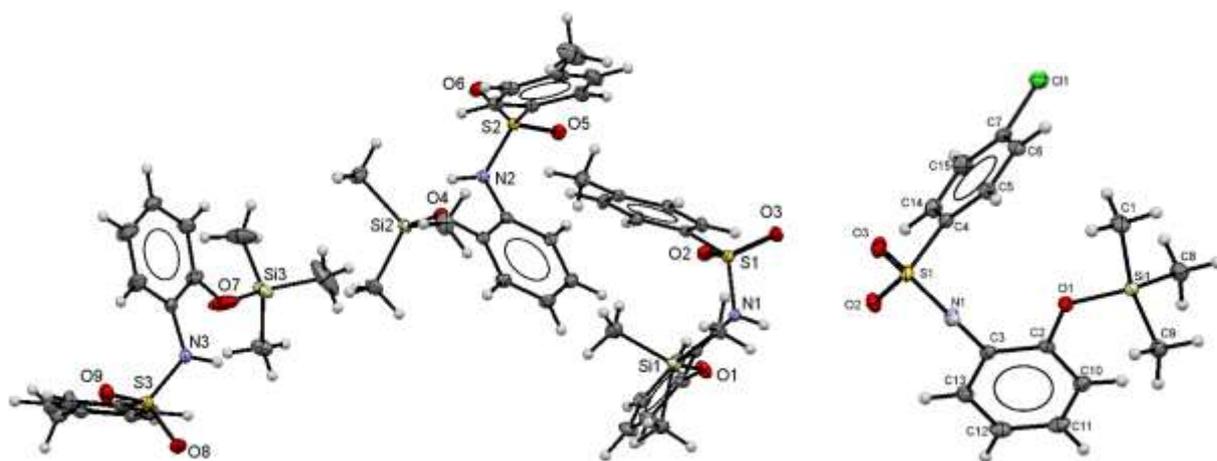


Рис. 14. Молекулярные структуры амидов **39** и **40**.

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 Н-связью длиной 2.294 Å (рис. 14). 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 **39в**. Мотивы образуемых в кристалле водородных связей амидами **39** и **40** одинаковые – кольцевые $R^2_2(8)$.

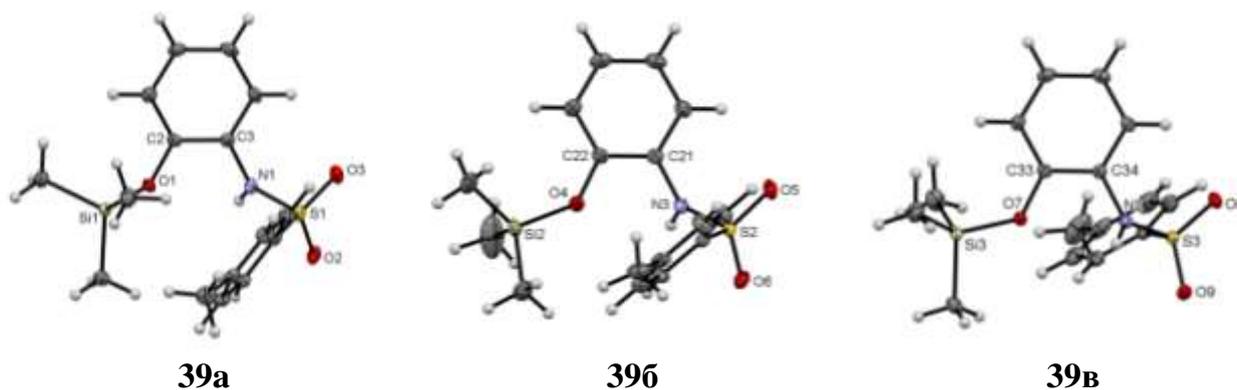


Рис. 15. Конформеры амида **39** в кристалле.

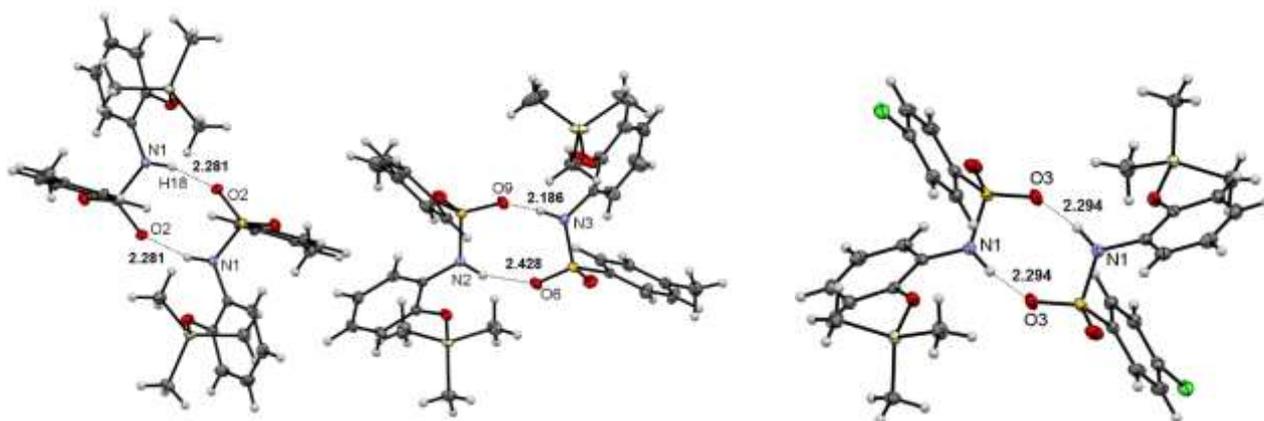


Рис. 16. Н-связанные димеры соединения **39** и **40** в кристалле.

Несмотря на заметные различия в кристаллической структуре соединений **39** и **39**, их ИК спектры схожи. В ИК спектрах амида **39** и в твердом состоянии (KBr), и в

растворе отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям свободных групп NH. Это позволяет сделать заключение, 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. 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).

Оценка относительной стабильности конформеров амида **39**, существующих в элементарной ячейке, позволили определить локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. Исходная геометрия была взята из кристаллографических данных и оптимизирована на уровне теории M062X/6-311+G** с фиксированными положениями тяжелых атомов и свободных протонов. Для сравнения проведена также полная оптимизация геометрии. Полученные данные приведены в таблице 5.

Согласно расчетам, конформер **39в** является наиболее энергетически стабильным, тогда как конформеры **39а** и **39б** менее предпочтительны на 5.0 и 3.1 ккал/моль, соответственно. Рассчитанная энергия ВС по данным AIM-анализа коррелирует с длинами ВС в димерах амидов **39** и **40**, а также со значениями электронной плотности и лапласиана электронной плотности. Значения энергий образования димеров варьируются от 2 до 3 ккал/моль.

Таблица 5. Расчетная энергия конформеров амида **39** (M062X/6-311+G**).

Структура	39а	39б	39в	39опт
-E, ат.ед.	1590.324983	1590.321986	1590.31709	1590.330756
ΔE (39опт – 39х), ккал/моль	3.62	5.50	8.58	0

3.3. N-Триметилсилилкарбоксамиды

В независимой части ячейки амида **41** находятся две молекулы, расположенные голова-к-хвосту (рис.16). Молекулы отличаются друг от друга длиной связей в диапазоне 0.05 Å и значениями углов в диапазоне 1–2°. В асимметричной элементарной ячейке соединения **42** находятся также две кристаллографически независимые молекулы, но они расположены голова-к-голове. В отличие от этого. Напротив, асимметричная элементарная ячейка в кристалле N-триметилсилилбензамида **43** содержит только одну молекулу. Для N-триметилсилиламинов **41–43** характерна слоистая кристаллическая структура, образованная посредством ВС. 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. Каждая молекула N-триметилсилилтрифторацетамида **42** связана с соседними молекулами чередующимися ВС разной длины 2.103 и 2.123 Å. Длины ВС между молекулами N-триметилсилилбензамида **43** равны 2.130 Å. Мотивы образуемых в кристалле амидов **41–43** водородных связей – цепочечные C.

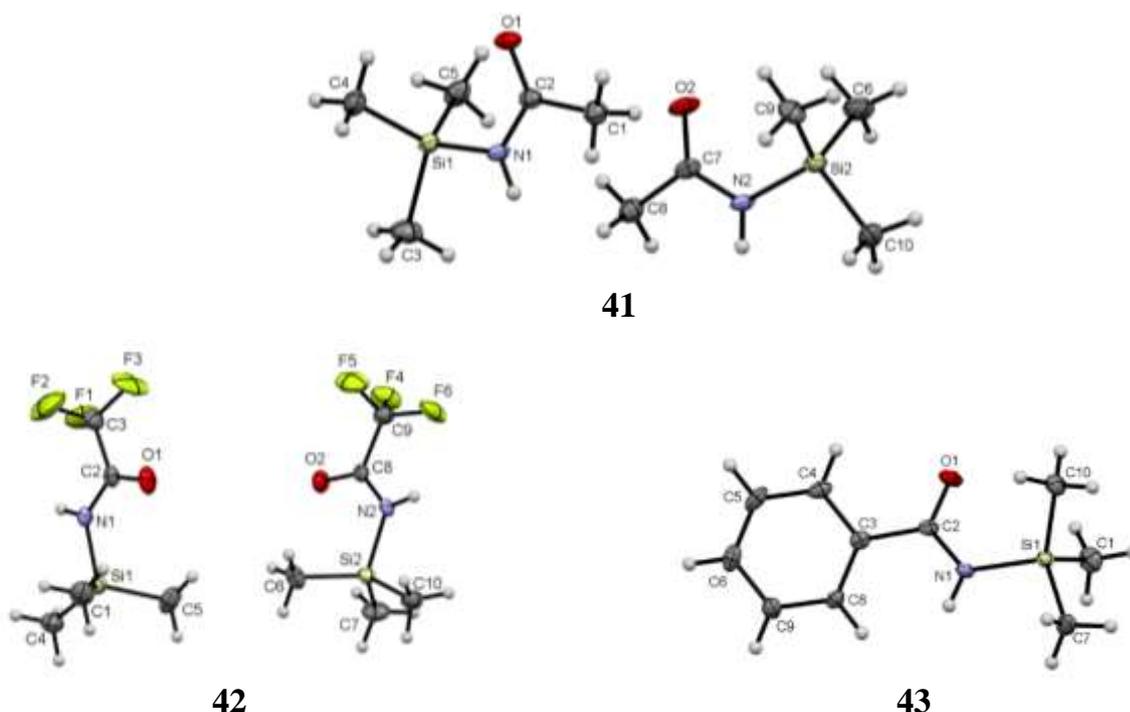


Рис. 16. Независимые части ячеек амидов 41–43.

Спектральные сдвиги $\Delta\nu_{\text{NH}}$ для амида **41** в растворе KBr и в CCl_4 практически совпадают, что указывает на образование одних и тех же ассоциатов. Сравнение экспериментальных и теоретических спектральных сдвигов с расчетными энергиями свидетельствует о наличии в растворах амидов **41–43** смеси мономерных молекул и их цепочечных димеров. Рассчитанные длины межмолекулярных связей в димерах амидов **41–43** достаточно близки к средним расстояниям величинам связей $\text{N}\cdots\text{O}=\text{C}$ в кристалле. Энергия МВС для амида **41–43** составляет примерно 5 ккал/моль (таблица 6).

Таблица 6. Рассчитанные характеристики димеров амидов **41–43**: полная энергия ($-E$), относительная энергия формирования димеров (ΔE), дипольный момент (μ), спектральный сдвиг $\Delta\nu_{\text{NH}}$, длина Н-связи (l).

Димер	$-E$, ат.ед.	ΔE , ккал/моль	μ , Д	$\Delta\nu_{\text{NH}}$, cm^{-1}	l , Å
41	1236.110311	5.40	7.67	80	2.093
42	1831.7340148	4.83	7.78	90	2.091
43	1619.6737089	5.08	7.74	75	2.152

3.4. N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид **44**, 2,2,2-трихлор-N-[(триметилсилл)метил]ацетамид **45** и 2,2,2-триметил-N-[(триметилсилл)метил]ацетамид **46**

N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид **44** (рис. 17) – первое силилированное производное N-(2-гидроксифенил)ацетамида, который является структурным изомером широко известного N-(4-гидроксифенил)ацетамида (парацетамол). Согласно данным РСА, амидный фрагмент молекулы амида **44** находится в *транс*-положении, торсионный угол N1-C3-C4-O1 равен 3.52° , атомы N и O лежат вблизи

плоскости бензольного кольца для всех этих структур. Длина МВС $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в кристалле амида **44** составляет 2.111 Å. Мотив ВС цепочечный С.

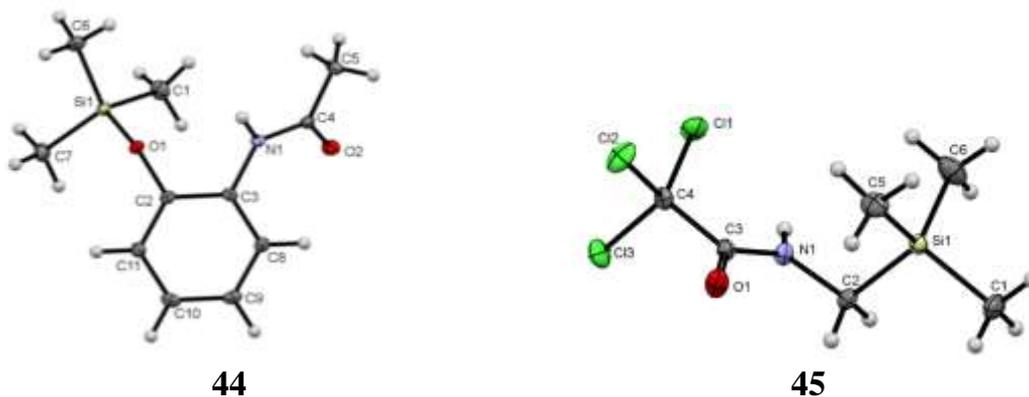


Рис. 17. Молекулярная структура амидов **44** и **45**.

Данные ИК спектроскопии показывают, что в кристалле (KBr) молекулы соединения **44** полностью ассоциированы ($\nu_{\text{NH}} = 3290 \text{ см}^{-1}$), тогда как в разбавленных растворах в инертных средах (CCl_4) он существует в виде мономерных молекул, характеризующихся высокочастотной полосой поглощения ν_{NH} при 3434 см^{-1} . Расчеты DFT (B3LYP/6-311+G**) димера соединения **44** показывают, что образование этого простейшего ассоциата дает энергетический выигрыш в 3.18 ккал/моль, что также значительно меньше в сравнение с димерами N-триметилсилиламидами **41–43**. Расчетная длина Н-связи в димере соединения **44** составляет в 2.110 Å, что очень близко к экспериментальным данным. Значение электронной плотности в КТ МВС $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ по данным AIM анализа кристаллической структуры амида **44**, составляет 0.0158 ат.ед., а энергия, оцененная по формуле (2), равна 3.46 ккал/моль, что близко значению, полученному по формуле (1) (3.90 ккал/моль). Знак плотности локальной энергии в КТ МВС $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ положительный, следовательно, характер ВС в димере амида **44** электростатический.

Согласно данным РСА, в элементарной ячейке имеется одна кристаллографически независимая молекула амида **45** (рис. 17). В кристалле молекулы амида **45** связаны друг с другом в бесконечные ленты межмолекулярными водородными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ длиной 2.106 Å. Мотив ВС цепочечный С.

Сравнение поведения амида **45** и 2,2,2-триметил-N-[(триметилсилил)метил]-ацетамида **46** в растворе CCl_4 с ранее изученными N-триметилсилилацетамидом **41**, N-триметилсилилтрифторацетамидом **42** и N-триметилсилбензамидом **43** свидетельствует о наличии синего (гипсохромного) сдвига частот валентных колебаний свободных и связанных NH-групп амидов **45** и **46** по сравнению с частотами ν_{NH} вышеупомянутых амидов (3425, 3415 и 3430 см^{-1} соответственно). Этот сдвиг составляет почти 50 см^{-1} для амида **46** (3477 см^{-1}) по отношению к N-триметилсилилацетамиду **41** (3425 см^{-1}), которые отличаются только наличием группы CH_2 между атомами Si и N в структуре первого. Кроме того, частота ν_{NH} амида **46** практически совпадает с частотой для N-метилацетамида (3476 см^{-1}). Эти данные свидетельствуют о незначительном влиянии триметилсилильного заместителя на спектроскопическую NH-кислотность амидов, содержащих геминальный фрагмент Si-C-N. Наличие электроноакцепторного заместителя CCl_3 в соединении **45** оказывает существенное влияние на его спектроскопическую NH-кислотность.

Результаты квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311++G**) показывают, что амид **45** в газовой фазе характеризуется образованием более сильных водородных

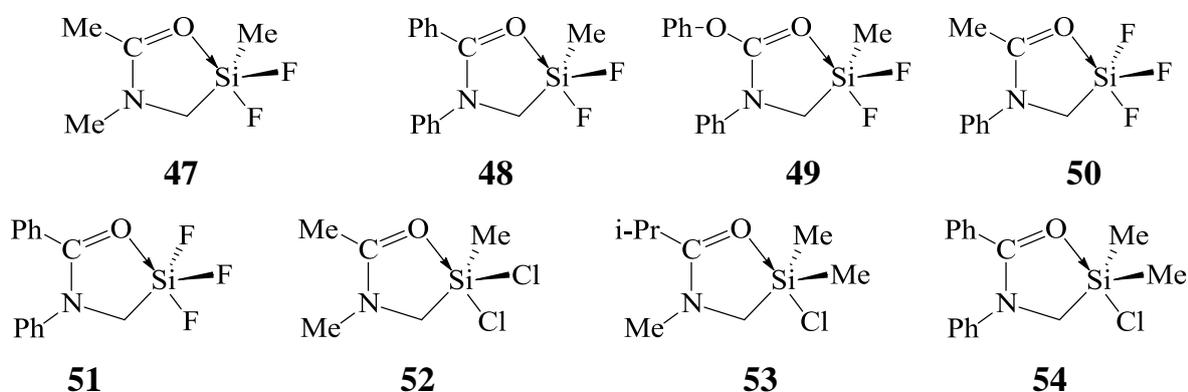
связей по сравнению с амидом **46**: энергия образования димеров амидов **45** и **46** составляют -6.22 и -4.72 ккал/моль, соответственно. Согласно данным NBO-анализа, на величину $E^{(2)}$ взаимодействия $n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$ в амидах **45** и **46** существенное влияние оказывает как наличие геминального фрагмента Si–C–N, так и группы CCl_3 . Анализ МО показывает увеличение протофильности и реакционной способности амидов **45** и **46** по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами.

4. Соединения гипервалентного кремния с дативной связью Si←O и Si←N

4.1. N-[(Галогенсиллил)метил]карбоксамиды

Изучены структурные особенности ряда новых (O–Si) хелатных N-(силлилметил)амидов **47–54** (Схема 13), методом AIM анализа определены значения энергии координационной связи $C=O \rightarrow Si$.

Схема 13



Атомы кремния в молекулах **47–49** (рис. 18) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами O 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.

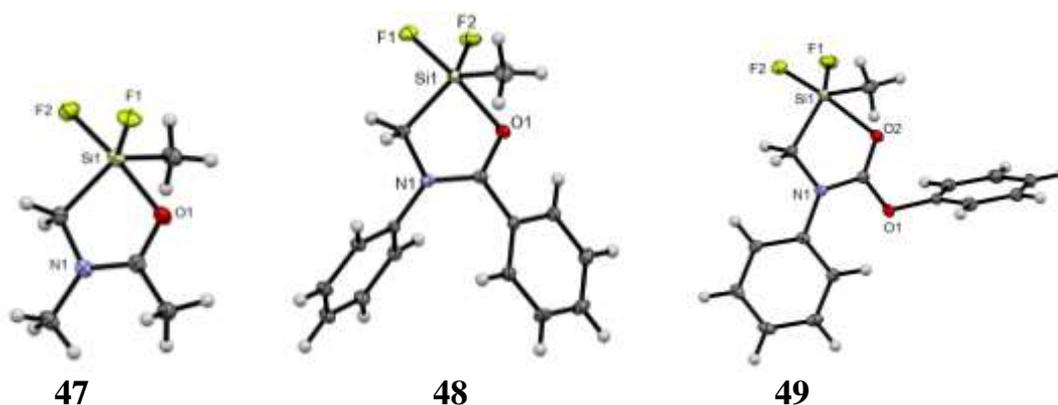


Рис. 18. Молекулярные структуры амидов **47–49**

Степень тригональной бипирамидальности (%), рассчитанная по формуле Тамао, составляет 76, 74 и 61% для соединений **47–49**, соответственно. Средние значения экваториальных углов вокруг атома кремния составляют 119.4 , 119.2 и 118.3° для соединений **47–49**. 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 говорит о влиянии на

длину координационной связи заместителей при азоте и карбонильном углероде. Амид **50** отличается от вышерассмотренного амида **48** только наличием третьего атома фтора вместо метильной группы. Однако геометрические параметры этих соединений существенно отличаются. Координационная связь $C=O \rightarrow Si$ в соединении **50** значительно короче (на 0.085 \AA).

Молекулярные структуры N-(трифторметил)силил-N-фенилацетамида **50** и N-[(трифторметил)силил]ацетанилида **51** приведены на рис. 19. Длина внутримолекулярной дативной связи $C=O \rightarrow Si$ составляет 1.893 и 1.915 \AA в амидах **50** и **51** соответственно.

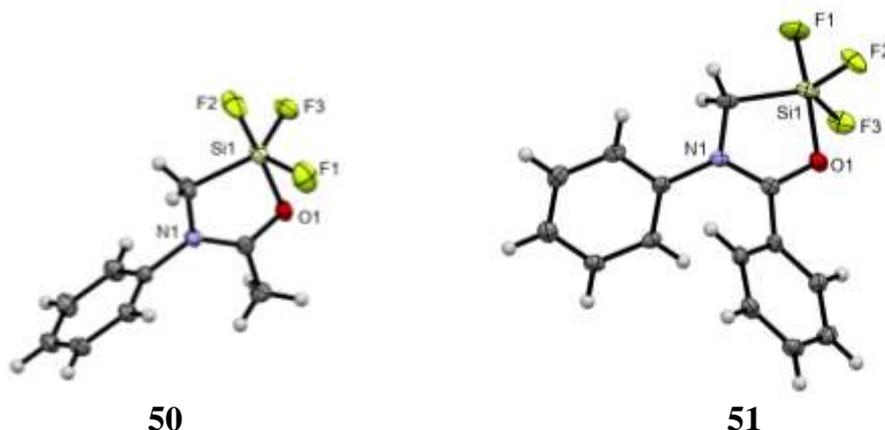


Рис. 19. Молекулярная структура силианов **50** и **51**

Степень бипирамидальности тригональной бипирамиды кремния, составляет 79 и 76% (η_{ax} , %) и 96 и 94% (η_e , %) для соединений **50** и **51** соответственно. Значения η_{ax} выше определенных нами для N-[дифтор(метил)силил]карбоксамидов ($61\text{--}76 \%$). Кристаллическая структура амидов **50** и **51** формируется за счет коротких контактов между атомами фтора и водорода бензольных колец соседних молекул.

В литературе практически отсутствуют данные о кристаллической структуре аналогов N-[дихлор(метил)силил]метил-N-метилацетамид **52** с двумя атомами хлора при атоме кремния. Нам удалось обнаружить только одну работу, в которой описаны молекулярные и кристаллические структуры (O–Si)-хелатных (лактамо-N-метил)-дихлорсилианов. Связь Si–O в амиде **52** на 0.07 \AA короче по сравнению с дифторзамещенным амидом **47**.

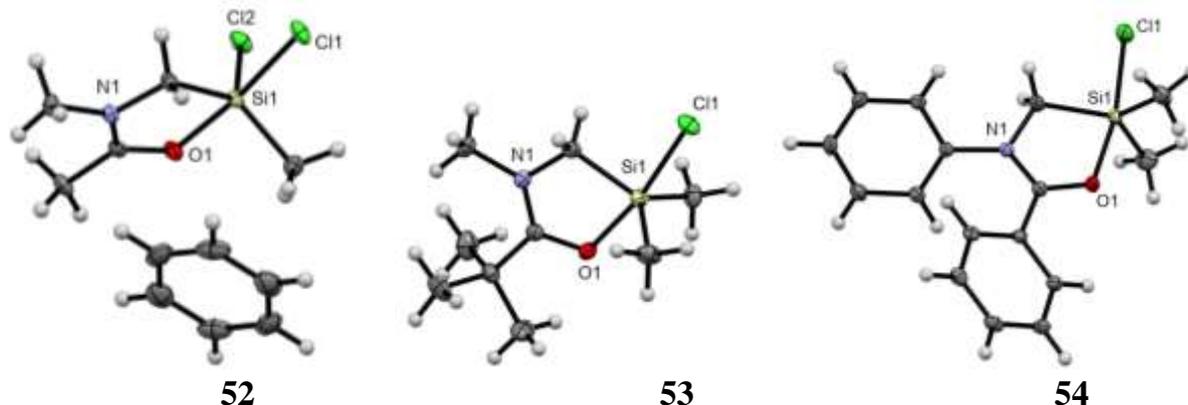


Рис. 20. Молекулярные структуры амидов **52–54**.

Атомы кремния в молекулах соединений **53** и **54** (рис. 20) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, типичную для подобных структур. 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. Степень бипирамидальности составляет 89.9 и 88.7 % в соединениях **53** и **54**. 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 **53** обуславливает укорочение связи Si–Cl и удлинение связи Si–O. Степень бипирамидальности снижается в ряду **52–54**, как и для рассмотренных выше дихлорсиланов.

4.2. Теоретическая оценка энергии координационной связи Si←O в N-[(галогенсил)метил]карбоксамиде

Энергия дативного взаимодействия в амидах **44–54** проанализирована с помощью квантово-топологической теории QTAIM. В таблице 7 суммированы топологические параметры критических точек связи (BCP): электронная плотность $\rho(\mathbf{r}_c)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ и потенциальная энергия $V(\mathbf{r}_c)$ (а.е.). Энергии координационных связей (E , ккал/моль) рассчитывали по формулам (2), (3), (4). Из данных таблицы ($l_{Si\leftarrow O}$) видно увеличение длины координационной связи в ряду фторсиланов **47–51** и ряду хлорсиланов **52–54**, очевидно обусловленное влиянием заместителей, а именно, отрицательным индуктивным эффектом при переходе от метильного заместителя (**47**, **50**) к фенильному (**48**, **51**) 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 **52** близка к длине этой связи в трифторсилане **50**. В этом случае основную роль играет не электроотрицательность галогена, а его нуклеофугность. Экспериментальные данные подтверждаются данными AIM анализа: максимальные значения электронной плотности в критической точке связи Si←O $\rho(r_c)$ и энергии $E_{Si\leftarrow O}$ соответствуют наименьшим значениям длины этой связи. На основе данных таблицы 7 получена экспоненциальная зависимость энергии координационной связи Si←O, оценённой теоретически, от экспериментальной длины связи (рис. 21).

Таблица 7. Топологические свойства BCP $\rho(\mathbf{r}_c)$, $\Delta^2\rho(\mathbf{r}_c)$ и $V(\mathbf{r}_c)$ (ат.ед.), и энергия координационной связи (E , ккал/моль) в амидах **47–54**.

Соединение	$l_{Si\leftarrow O}$, Å	$\rho(\mathbf{r}_c)$, ат.ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, ат.ед.	$-V(\mathbf{r}_c)$, ат.ед.	E , ккал/моль		
					(2)	(3)	(4)
47	1.969	0.066	0.2016	0.0979	30.69	19.04	16.56
48	2.000	0.061	0.1697	0.0877	27.49	17.05	14.79
49	2.176	0.045	0.0609	0.0465	14.58	9.04	7.63
50	1.893	0.077	0.2976	0.1293	40.55	25.15	22.02
51	1.915	0.074	0.2626	0.1202	37.68	23.38	20.44
52	1.903	0.075	0.2818	0.1213	38.03	23.59	20.63
53	1.943	0.068	0.2413	0.1040	32.60	20.23	17.63
54	1.976	0.063	0.2009	0.0927	29.06	18.03	15.66

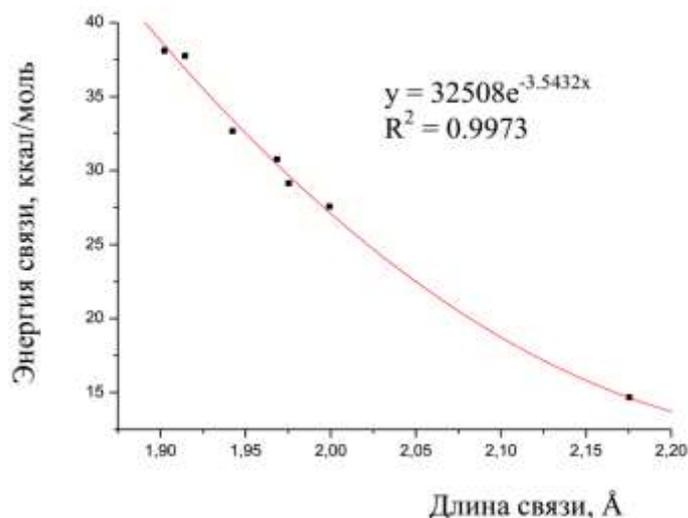


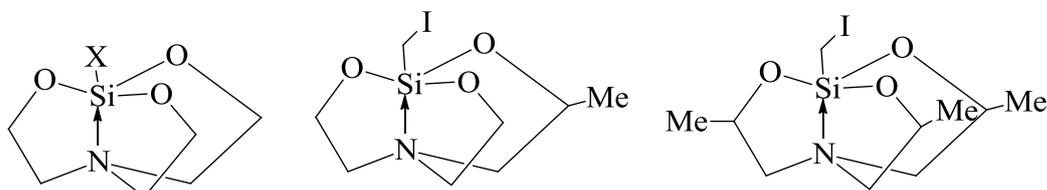
Рис. 21 Зависимость энергии координационной связи Si←O от длины связи в ряду амидов **47–54**.

Значения $\rho(r)$ в КТ связи Si←O для амидов **47–54** составляют 0.04–0.07 $e/\text{Å}^3$. Значения энергии КС в соединениях **47–54**, оцененной по формулам (3) и (4), значительно ниже значений, полученных по классическому уравнению Эспинозы (2), однако характер зависимости $E_{\text{КС}}$ от $l_{\text{Si}\leftarrow\text{O}}$ не меняется. Природа КС Si←O в (O–Si) хелатных N-силлилметиламидах **47–54** по данным АИМ анализа, помимо электростатического, имеет частичный ковалентный характер (значение плотности локальной энергии отрицательно, таблица 7) и, в соответствии с литературными критериями, относится к «промежуточному» типу.

4.3. 1-(Иодметил)- и 1-(иодпропил)-силатраны

Нами описаны структурные особенности 8 новых производных силатранов: четырех иод- и четырех аминометилзамещенных (Схема 14). Дана теоретическая оценка энергии КС в этих соединениях.

Схема 14



X = CH₂I (**55**, **57**, **58**), (CH₂)₃I (**56**), CH₂NHMe (**59**), CH₂NHMe·HCl (**60**), CH₂NHPh (**61**), CH₂NMeCPh₃ (**62**)

Расшифровка структуры двух производных иод(алкил)силатрана методом РСА проведена с целью изучения геометрии молекул 1-(иодметил)- и 1-(иодпропил)силатранов **55** и **56** и установления зависимости индуктивного влияния атома иода на длину донорно-акцепторной связи N→Si через –CH₂– и –(CH₂)₃– мостики. Координационный полиэдр атома кремния в молекулах **55** и **56**, как и во всех силатранах – тригональная бипирамида. Геометрические характеристики

молекул **55** и **56** практически совпадают или близки к таковым в молекулах 1-(хлорметил)силатрана, 1-(хлорпропил)силатрана и метилсилатрана.

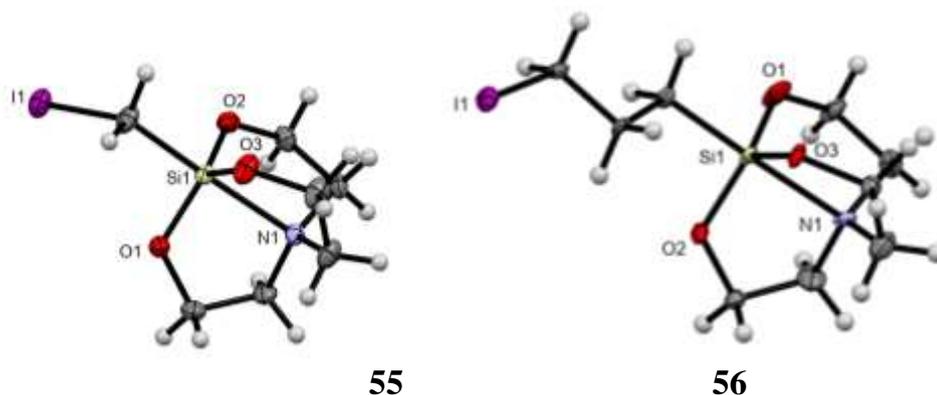


Рис. 22. Молекулы 1-(иодметил)- (**55**) и 1-(иодпропил)силатранов (**56**)

Таблица 8. Геометрические параметры молекул 1-(иодметил)-, 1-(иодпропил)-силатранов **55** и **56** и родственных им структур

Соединение	Длины связей, Å						Угол, °
	Si–N	Si–C	Si–O	N–C _α	C _α –C _β	C _β –O	
55	2.118	1.897	1.655	1.474	1.515	1.419	176.0
56	2.162	1.882	1.668	1.470	1.521	1.417	178.0
R = CH₂Cl	2.120	1.912	1.675	1.485	1.533	1.434	176.1
R = (CH₂)₃Cl	2.180	1.880	1.663	1.473	1.510	1.410	178.0
R = CH₃	2.160	1.880	1.679	1.473	1.525	1.421	180.0

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 взаимодействие атомов кремний–азот несколько ослаблено, как и в хлорзамещенных аналогах. Очевидно, происходит затухание индукционного эффекта атома иода, которое проявляется в удлинении координационной связи N→Si на 0.05 Å в молекуле **56** по сравнению с **55**. Основные длины связей и валентные углы **55**, **56** и родственных им структур 1-(хлорметил)силатрана (R = CH₂Cl), 1-(хлорпропил)силатрана (R = (CH₂)₃Cl) и, для сравнения, самого метилсилатрана (R = CH₃) приведены в таблица 8.

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

Молекулярные структуры соединений **57** и **58** представлены на рис. 23. Атомы углерода C2, C3 и C6 в силатранильном фрагменте соединения **58** разупорядочены, заселенность позиций составляет 0.58:0.42. Для анализа геометрических характеристик силатранов **57** и **58** мы сравнили их с другими аналогичными соединениями: 1-(иодметил)силатраном **55**, 1-(хлорметил)силатраном (R = CH₂Cl), 1-(дихлорметил)силатраном (R = CHCl₂), 1-(трифторметил)силатраном (R = CF₃), 1-метилсилатраном (R = CH₃), 1-фенил-3,7,10-триметилсилатраном (R = 1-Ph-3,7,10-CH₃) и тетраметилсилатраном (R = 1-Ph-3,7,10-CH₃) (таблица 9).

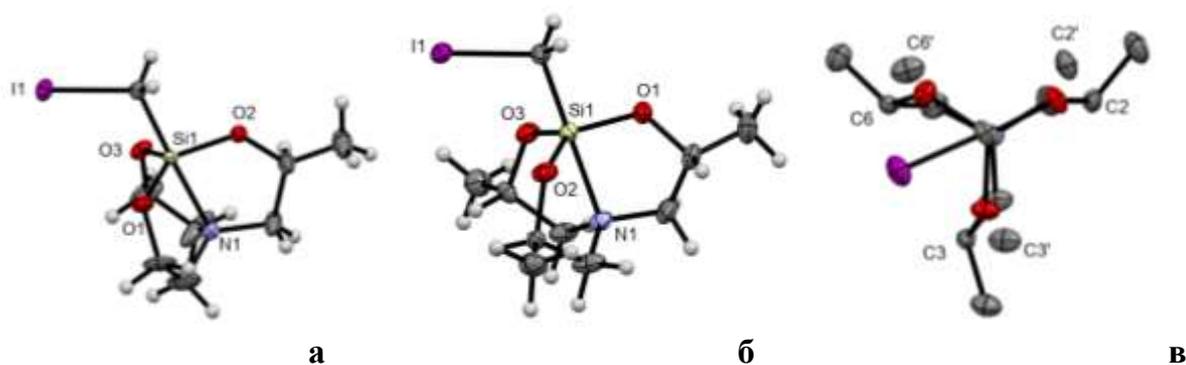


Рис. 23. Молекулярные структуры силатранов **57** (а) и **58** (б, в).

Из данных таблицы 9 видно, что введение галогена в аксиальное положение силатрана снижает длину координационной связи Si←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. Длина связи Si–C также чувствительна к заместителю у атома кремния: так, в галонензамещенных силатранах эта связь на 0.007–0.074 Å длиннее.

Таблица 9. Геометрические характеристики силатранов

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 = CH₂Cl	2.111	1.921	176.16
R = CHCl₂	2.063	1.926	176.38
R = CF₃	2.024	1.946	179.53
R = CH₃	2.160	1.880	179.99
R = 1-Ph-3,7,10- CH₃	2.164	1.890	178.73
R = 1- CH₃-3,7,10- CH₃	2.325	1.872	178.45

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. Их геометрические характеристики очень близки, несмотря на различия в заместителе при атоме кремния. Наличие метильной группы в α-положении более существенно влияет на длину связи Si←N, чем в β-положении.

4.5. 1-(Метиламинометил)силатран, 1-[N-фенил(аминометил)]силатран и 1-[(N-метил-N-третиламино)метил]силатран

1-(Метиламинометил)силатран **59** в кристалле существует в виде сольватного комплекса с бензолом. Кроме того, был получен гидрохлорид 1-(метиламинометил)силатрана **60** (рис. 24). 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. Расстояния N…Si в соединениях **59** и **60**

(2.159 и 2.078 Å) лежат в типичном для силатранов диапазоне 1.964–2.420 Å, что четко указывает на существование КС Si←N. Протонирование аминогруппы (NHMe) приводит к значительному усилению её электроотрицательности (σ^* 0.69 и 3.76 для –NHMe и –N(Me)H₂⁺ соответственно), что сказывается и на длине КС.

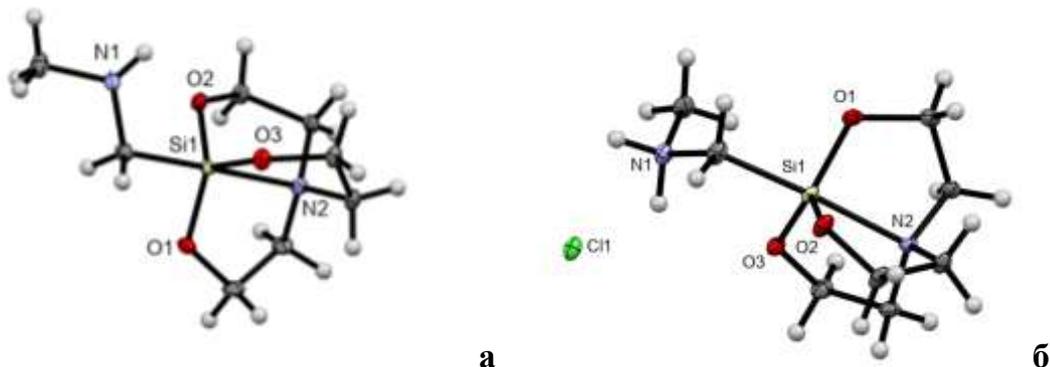


Рис. 24. Молекулярные структуры силатрана **59** (а) и его гидрохлорида **60** (б).

В независимой части ячейки 1-N-фенил(аминометил)силатрана **61** находятся две молекулы, отличающиеся осевой хиральностью силатранового фрагмента и, соответственно, длиной КС N→Si и значением торсионного угла Si–C–N–C (рис. 25).

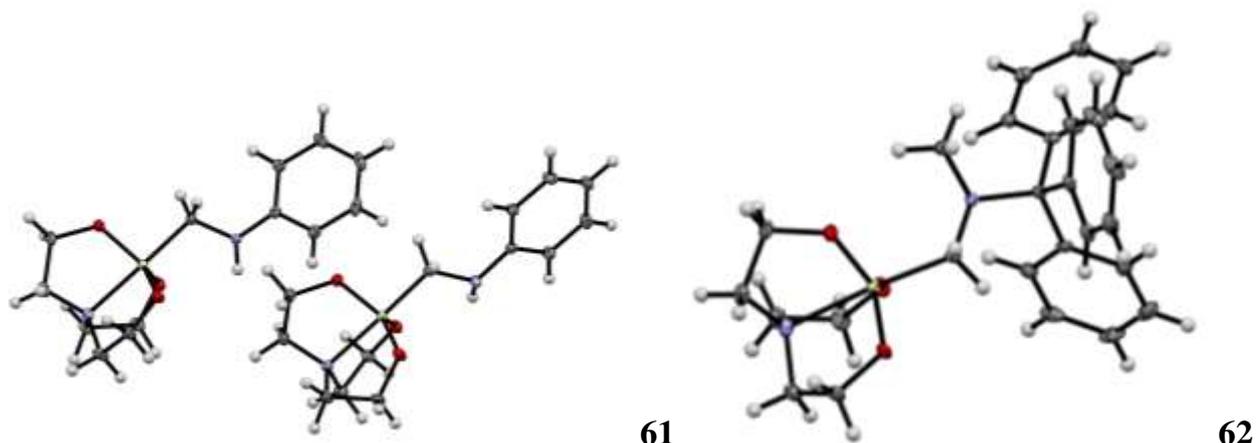


Рис. 25. Молекулярная структура соединений **61** и **62**

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 1-[N-метил(аминометил)]силатране **58** (2.159 Å) и в 1-[N-метил-N-тримил(аминометил)]силатране (2.179 Å) **62**. Смещения атомов Si относительно экваториальных плоскостей, определяемых тремя атомами кислорода, в направлении апикального заместителя в конформерах соединения **62** составляют 0.173 и 0.170 Å. Отклонения эндоциклических атомов азота от плоскости соседних атомов углерода (ΔN) 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).

Угол N→Si–C в молекуле силатрана **62** почти линейный (176.09°). Выход атома кремния из экваториальной плоскости в направлении аксиального заместителя (ΔSi) составляет 0.20 Å. Отклонение эндоциклического атома азота ΔN составляет 0.37 Å, длина КС N→Si – 2.179 Å. Фенильные кольца имеют пропеллерную конфигурацию.

4.6. Энергия КС Si←N в силатранах по данным AIM-анализа

Энергия координационных связей в силатранах **55–62** была проанализирована с помощью квантовой теории QТАИМ (таблица 10). Экспериментальные данные свидетельствуют о более короткой координационной связи Si←N в иодсилатранах **55**, **57**, содержащих атом галогена при атоме кремния, по сравнению с незамещенными. Удлинение углеродной цепи, либо наличие метильных заместителей в силатранильном остове приводит к удлинению этой связи. Для силатранов с геминальным фрагментом Si–C–N длина координационной связи колеблется в пределах 2.130–2.179Å. Наименьшее значение длины связи Si←N (2.078 Å) наблюдается в солевой форме **60**; 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 ВСП (3,–1). Для получения зависимости между экспериментально определенной длиной КС и ее рассчитаной энергией мы расширили ряд силатранов, включив данные для 1-фторсилатрана **63**, тетраметилсилатрана **64** и (3*R*,6*S*,8*R*)-9-аза-3-метил-6-(1-метилэтенил)-1-фенилсилатрана **65** (структуры из КБСД, схема 15, AIM анализ).

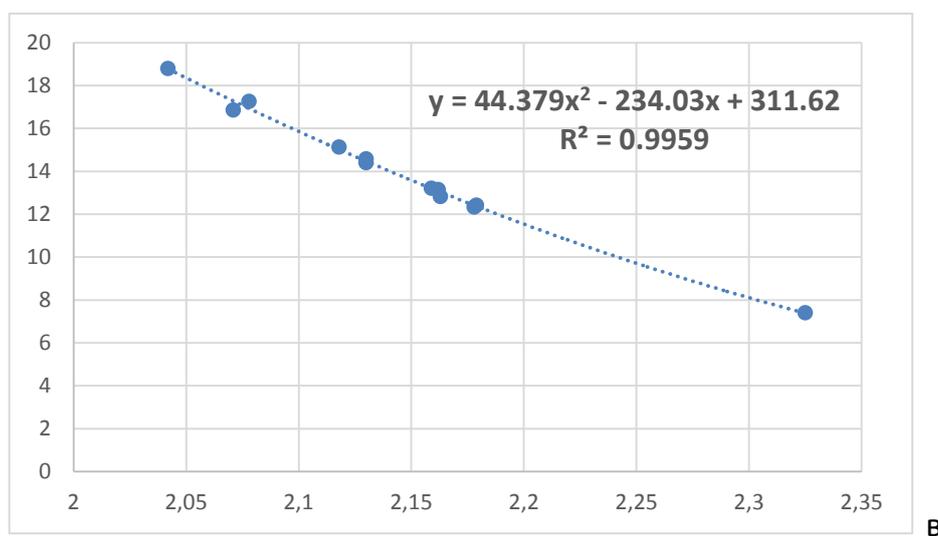


Рис. 26. Зависимость энергии координационной связи Si←N от ее длины в силатранах **55–65**.

Схема 15

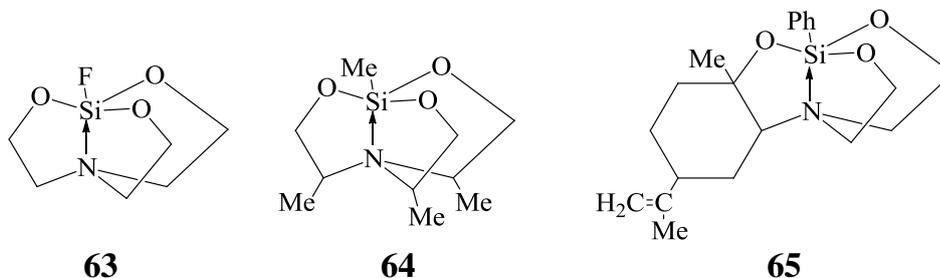


Таблица 10. Топологические свойства КТ $\rho(\mathbf{rc})$, $\Delta^2\rho(\mathbf{rc})$ и $V(\mathbf{rc})$ (ат.ед.), и энергия координационной связи Si←N (E , ккал/моль) в соединениях **54–64**.

Соединение	$l_{\text{Si}\leftarrow\text{N}}$, Å	$\rho(\mathbf{rc})$, ат.ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{rc})$, ат.ед.	$-V(\mathbf{rc})$, ат.ед.	E , ккал/моль		
					(2)	(3)	(4)
55	2.118(2)	0.064	0.11624	0.089681	28.13	17.44	15.14
56	2.162(7)	0.059	0.09155	0.078280	24.56	15.22	13.16
57	2.130(3)	0.062	0.10937	0.085514	26.83	16.63	14.41
58	2.163(3)	0.057	0.10083	0.076360	23.95	14.85	12.82
59	2.159(2)	0.059	0.09351	0.078690	24.69	15.31	13.22
60	2.078(2)	0.069	0.13389	0.101923	31.98	19.82	17.27
61	2.130(2)	0.063	0.10688	0.086555	27.61	16.84	14.59
62	2.179(2)	0.058	0.08324	0.074025	23.23	14.40	12.42
63	2.042(2)	0.072	0.17272	0.110747	34.72	21.54	18.80
64	2.325(1)	0.046	0.03025	0.045161	14.15	8.78	7.40
65	2.241(1)	0.052	0.04658	0.059825	18.77	11.63	9.95

Значения электронной плотности в КТ связи Si←N изученных силатранов **55–65** составляют 0.059–0.069 е/Å³, что близко к верхней границе значений электронной плотности для широкого ряда соединений пентакоординированного кремния с дативной связью Si←N (0.012–0.069 е/Å³). Для расширенного ряда силатранов **55–65** характер зависимости является полиномиальным (Рис. 26). Энергия рассчитана по формуле (4). 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 10) и в соответствии с литературными критериями относится к «промежуточному» типу.

ВЫВОДЫ

1. Реализован комплексный подход, заключающийся в одновременном применении 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 сульфонидами 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. Методами ИК спектроскопии и квантовой химии показано значительное увеличение спектроскопической NH-кислотности у трифламидного и

трифторацетамидного фрагмента 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 $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в производных трифламида составляет 5.1–9.2 ккал/моль, длина связи равна 1.9–2.2 Å. Рассчитанная энергия межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в производных трифторацетида 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 ΔNH 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 $\text{C}=\text{N}$ длиннее, чем обычная связь $\text{C}-\text{N}$ в результате сопряжения в триаде $\text{NH}-\text{C}=\text{NTf}$, обусловленного очень сильным электроноакцепторным эффектом трифлильной группы.

9. Показана экспоненциальная зависимость энергии дативной связи в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах со связью $\text{Si}\leftarrow\text{O}$, оцененной методом AIM-анализа, от ее длины. Аналогичная зависимость у силатранов с дативной связью $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ является полиномиальной. Получены уравнения для оценки энергий координационных связей $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ и $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ 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 $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ и $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах и силатранах, помимо электростатического, имеет характер частичного ковалентного связывания и относится к «промежуточному» типу.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. 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.
2. 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.
3. Чипанина Н. Н. Энергетика образования ациклического димера N-метилтрифторметансульфонамида / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, И. В. Стерхова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – 2005. – Т. 75. – № 2. – С. 295-299.
4. Стерхова И. В. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис(трифторметансульфониламино)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.
5. Стерхова И. В. Молекулярное строение комплексов с бифуркационной водородной связью. IV. Сольватные Н-комплексы N-метилтрифторметансульфонамида в апротонных протофильных средах / И. В. Стерхова, Н. Н. Чипанина, Б. А. Шаинян, В. К. Турчанинов // ЖОХ. – 2007 – Т. 77 – № 1 – С. 79-89.
6. Стерхова И. В. Сольватохромия гетероароматических соединений. XXX. N-Метилтрифторметансульфонамид как донор водородной связи / И. В. Стерхова, Н. Н. Чипанина, Б. А. Шаинян, В. К. Турчанинов // ЖОХ. – 2007 – Т. 77 – № 1 – С. 90-96.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Стерхова И. В. Конформационное строение и самоассоциация N-(3-формил-2-циклопент-2-ен-1-ил)трифторметансульфонамида / И. В. Стерхова, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2014 – Т. 50 – № 3 – С. 349-352.
11. 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.
12. 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.

13. Sterkhova I. V. N-trimethylsilyl 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. Struct.* – 2015 – V. 1098 – P. 408-415.
14. Стерхова И. В. Стереoeлектронное 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. 1138-1145.
15. 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.
16. 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. Struct.* – 2016 – V. 1122 – P. 10–17.
17. Шаинян Б. А. Циклизация N-пропаргилтрифламинов в N-гидроксиметил-1,2,3-триазолы / Б. А. Шаинян, В. И. Мещеряков, И. В. Стерхова // *ЖОрХ* – 2016 – Т. 52, № 7 – С. 1037-1040.
18. Shainyan B. A. Unusual [2+2]-cycloaddition of carbodiimides to N-alkenylidene-triflamides / B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova, I. V. Sterkhova // *Tetr. Letters* – 2016 – V. 57 – P. 4440-4442.
19. Стерхова И. В. Кристаллическая и молекулярная структура 1-(иодметил) и 1-(иодпропил)силатранов / И. В. Стерхова, В. И. Смирнов, Г. А. Кузнецова, Э. А. Зельбст // *ЖСХ*, 2016, Т. 57, №1, с. 244-247.
20. 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.
21. Lazareva N. F. Silylation of N-(2-hydroxyphenyl)acetamide by methyl(organyl)-dichlorosilanes: structure and properties of resulting heterocycles / N. F. Lazareva, A. Yu. Nikonov, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov // *J. Organomet. Chem.* – 2017 – V. 846 – P. 88-99.
22. 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. Struct.* – 2017 – V. 1141 – P. 351-356.
23. Стерхова И. В. Внутри- и межмолекулярное водородное связывание в растворах N-(2-гидрокси-3,8-диодциклооктил) трифторацетамида и N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетра-гидрофуран-3-ил)трифторацетамида / И. В. Стерхова, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // *ЖОХ* – 2017 – Т. 87 – № 8 – С. 1266-1270.
24. Smirnov V. I. Crystal and molecular structures of Si-(iodomethyl)silatrane with methyl substituents in β-position relative to the nitrogen atom / V. I. Smirnov, E. A. Zeltst, G. A. Kuznetzova, I. V. Sterkhova // *Mendeleev Commun.* – 2018 – V. 28 – P. 278-280.
25. Lazareva N. F. N-[Chloro(dimethyl)silyl]methyl-N,N-diphenylurea: Synthesis and structure / N. F. Lazareva, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov // *J. Organomet. Chem.* – 2018 – V. 867 – P. 62-66.
26. Стерхова И. В. N-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамид: водородные связи в кристалле и растворе / И. В. Стерхова, И. М. Лазарев, Б. А. Шаинян // *ЖОХ*. – 2019 – Т. 89 – № 8 – С. 1169-1175.
27. 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. Struct.* – 2019 – V. 1184 – P. 200-206.

28. 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. Struct.* – 2019 – V.1198 – № 126782.
29. Lazareva N. F. 1-(Phenylaminomethyl)silatrane: synthesis, structure and reactivity / N. F. Lazareva, I. V. Sterkhova // *J. Organomet. Chem.* – 2019 – V. 898 – P. 1-7.
30. 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 – № 131018.
31. 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. Struct.* – 2020 – V. 1219 – № 128534.
32. 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. 55 – № 2 – С. 227-233.
33. 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. Struct.* – 2021 – V. 1225 – № 129130.
34. Soldatenko A. S. N-[(trifluorosilyl)methyl]carboxanilides: synthesis and structural features / A. S. Soldatenko, I. V. Sterkhova, N. F. Lazareva // *J. Organomet. Chem.* – 2021 – V. 940 – № 121788.
35. Стерхова И. В. Конформационный анализ и изучение водородных связей иодбициклогептанил-N'-(трифторметансульфонил)ацетимидамидов / И. В. Стерхова, Т. Е. Федорова, М. Ю. Москалик, // *ЖОХ.* – 2021 – Т. 91 – № 5 – С. 720-727.
36. Стерхова И. В. N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)добензенсульфонамид 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.
37. 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. Struct.* – 2022 – V. 1250 – № 131676.
38. Sterkhova I. V. Triflic amides: molecular and supramolecular structure / I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, V. K. Turchaninov // *Abstracts of 17th Int. Symp. Fluorine Chem.* – Shanghai – China – 2005 – P. 206.
39. Стерхова И. В. Надмолекулярная структура N-метилтрифторметансульфонамида в протофильных средах / И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян, Н. Н. Чипанина, В. К. Турчанинов // 7-я Всеросс. Конф. «Химия фтора» – Москва – 2006 – P. 32.
40. Стерхова И. В. Энергетика водородной связи N-метилтрифторметансульфонамида с простыми эфирами / И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян // IX Научная школа-конф. по орг. химии – Москва – 2006 – С. 340.
41. Sterkhova I. V. H-Bonding in N-(trimethylsilyl)amides: IR spectroscopy and DFT calculations / I. V. Sterkhova, A. Yu. Nikonov, M. Yu. Moskalik, N. F. Lazareva // *Abstracts of the 17th International Symposium on Silicon Chemistry* – Berlin – Germany – 2014 – P. 262.

42. Sterkhova I. V. The structure of new electron-deficient amidines / I. V. Sterkhova, V. I. Meshcheryakov, B. A. Shainyan, European Symp. Org. Reactivity (ESOR2015) Kiel – Germany – 2015 – Book of Abstracts.
43. Стерхова И. В. Особенности молекулярной и кристаллической структуры иодалкилсилатранов / И. В. Стерхова, В. И. Смирнов // Школа-конф. мол. ученых с междунар. участием «V Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» – Иркутск – 2017 – Сборник тезисов – С. 104.
44. Никонов А. Ю. Кремнийсодержащие гетероциклические производные N-(2-гидроксифенил)ацетамида / А. Ю. Никонов, Н. Ф. Лазарева, Н. Н. Чипанина, Л. П. Ознобихина, И. В. Стерхова, А. И. Албанов // Школа-конф. мол. ученых с междунар. участием «V Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» – Иркутск – 2017 – Сборник тезисов – С. 88.
45. Стерхова И. В. 2,2,2-Трихлор- и 2,2,2-триметил-N-[(триметилсилил)метил]-ацетамида: синтез, структура, самоассоциация в растворе / И. В. Стерхова, Н. Ф. Лазарева // Международная объединенная конференция по органической химии "Байкальские чтения - 2017" – Иркутск – 2017 – Сборник тезисов.
46. Nikonov A. Features of the molecular structure of N-[(2-(trimethylsilyl)oxy)phenyl]-4-methylbenzenesulfonamide / A. Nikonov, I. Sterkhova, N. Lazareva, V. Serykh, N. Kolyvanov // 14th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging – Bari – Italy – 2018 – P. 154.
47. Зельбст Э. А. Кристаллическая структура (иод-метил)силатранов / Э. А. Зельбст, И. В. Стерхова, В. И. Смирнов // X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации» – Суздаль – 2018 – Сборник тезисов.
48. Стерхова И. В. N-[(Галогенсилил)метил]-карбоксамиды: структурные особенности и теоретическая оценка энергии дативной связи Si←O / И. В. Стерхова, Н. Ф. Лазарева, А. В. Ващенко // Школа-конф. мол. ученых с междунар. участием «VI Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» – Иркутск – 2020 – Сборник тезисов – С. 51.
49. Стерхова И. В. Энергия координационной связи Si←N в силатранах по данным АИМ-анализа / И. В. Стерхова, Н. Ф. Лазарева, А. В. Ващенко // Школа-конф. мол. ученых с междунар. участием «VI Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» – Иркутск – 2020 – Сборник тезисов – С. 52.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН. Расчеты выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН».

Автор искренне признателна своим коллегам, принимавшим непосредственное участие в работе: д.х.н., профессору 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.