

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ВОДОРОДНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ N,N'-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)АМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. Н. Н. Чипанина^а, Л. Л. Толстикова^а, Б. А. Шаинян^{а,*}

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: bagrat@iriioch.irk.ru

Поступило в редакцию 11 апреля 2022 г.

После доработки 6 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

Квантовохимические расчеты N,N'-бис(трифторметилсульфонил)амидов дикарбонновых кислот TfNHCO(CH₂)_nCONHTf (*n* = 0–3) методом DFT позволили оценить их способность к образованию внутримолекулярных водородных связей NH···O=C и NH···O=S в зависимости от длины углеродной цепочки (CH₂)_n. Самосоциаты, формирующие супрамолекулярную структуру соединений в газовой фазе, представляют собой циклические димеры с межмолекулярными связями NH···O=C и NH···O=S, не содержащие внутримолекулярных H-связей. По данным ИК спектроскопии, соединения с *n* = 3, 4 в твердом состоянии образуют самоассоциаты со связями NH···O=C.

Ключевые слова: сульфонамиды дикарбонновых кислот, супрамолекулярная структура, водородная связь, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты

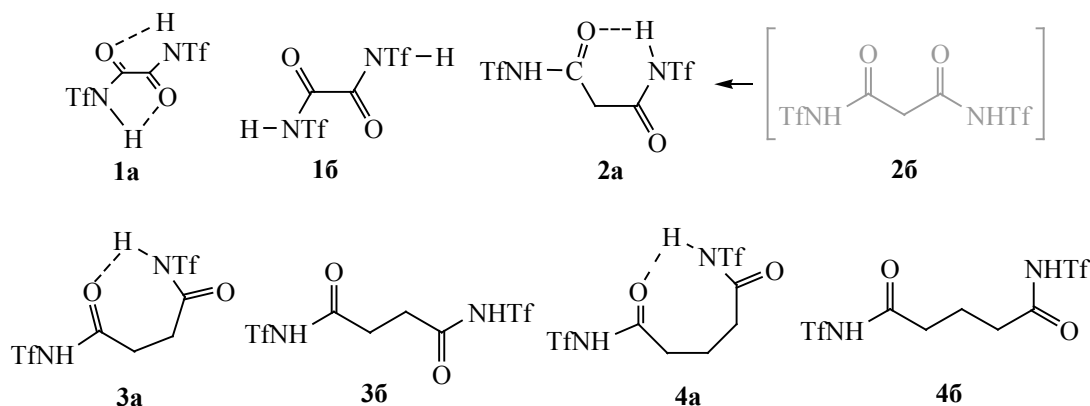
DOI: 10.31857/S0044460X22080108, **EDN:** IPEKUL

Сульфонамиды дикарбонновых кислот и их производные представляют интерес как соединения, содержащие фармакофорные группы [1–5] и способные к образованию хелатных металлокомплексов, которые часто также проявляют биологическую активность [6, 7] и, кроме того, широко используются в каталитических реакциях [8–11]. Наличие в их молекулах центров основности (атомы кислорода SO₂-групп) и кислотности (NH) дает возможность образования супрамолекулярных структур с межмолекулярными связями NH···O=S как в лигандах, так и в комплексах на их основе. Однако, как было показано, при наличии у атома азота сложноэфирной группы (CH₂)₃COOMe в кристалле образуются циклические димеры посредством двух межмолекулярных связей NH···O=C с *транс*-ориентацией атомов в углеродной цепочке

[12]. Наличие в молекуле N-(3-аминопропил)тозил-амида прочных межмолекулярных водородных связей между аминной и сульфонамидной группами стабилизирует конформацию, энергетически невыгодную в комплексе с медью [13]. Это свидетельствует о важной роли межлигандного связывания в супрамолекулярной химии, позволяющего собирать высокоорганизованные ансамбли на основе простых лигандов и осуществлять контроль за селективностью транспорта металла [14].

Наличие перфторированного заместителя у сульфонильной группы повышает кислотность NH-группы [15–17]. У трифламида CF₃SO₂NH₂ и его аналогов этот эффект усиливается внутримолекулярными невалентными взаимодействиями и процессами гомо- и гетероассоциации, определяющими супрамолекулярную структуру соедине-

Схема 1.



ний [16, 18]. Введение к атому азота карбонильной группы еще сильнее повышает NH-кислотность. Так, у смешанного имида трифторметансульфоновой и фенилуксусной кислот $\text{TfNHCO(CH}_2\text{)Ph}$ (здесь и далее $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$) она на 5–7 ед. pK_a выше, чем у производных трифламида [19]. Методами РСА, ЯМР, ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов был выполнен анализ строения ряда бисамидов и показано хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов [20, 21]. Методом РСА была установлена сэндвичевая структура N-(4-диэтиламиноэтоксibenзил)-бензол-1,4-бис(сульфонамида) в кристалле [22]. Квантово-химический расчет этого соединения показал, что в газовой фазе и водном растворе его структура сохраняется, а газофазная кислотность и основность зависят от конформации.

Полученные ранее N,N'-бис(трифторметансульфонил)амиды $\text{TfNHCO(CH}_2\text{)}_n\text{CONHTf}$ ($n = 3, 4$) [5] способны к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ или $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ и, как следствие, супрамолекулярных структур различного строения. Согласно данным РСА, N,N'-бис(трифторметилсульфонил)глутарамид ($n = 3$) имеет линейную структуру (рис. 1), однако это не исключает образования внутримолекулярно Н-связанных структур в инертной среде.

Целью данной работы был теоретический анализ внутримолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в молекулах N,N'-бис(трифторметилсульфонил)амидов дикарбоновых кислот

1–4 ($n = 0–3$, схема 1) на основе геометрических параметров и энергетических характеристиках молекул, и установление строения образуемых ими циклических и цепочечных димеров, формирующих их супрамолекулярную структуру. Основным методом исследования явились квантовохимические расчеты методом DFT, а также ИК спектроскопия в твердом состоянии, в пленке и в растворе.

Учитывая, что изучаемые соединения отличаются длиной цепочки, соединяющей два амидных остатка, стоит отметить предельную длину метиленовой цепочки $(\text{CH}_2)_n$, $n = 5$, недавно установленную на примере водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$, за которой образованием внутримолекулярной Н-связи можно пренебречь [23].

Для сравнения со структурами 1a–4a, содержащими внутримолекулярные Н-связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$, мы попытались рассчитать их конформеры, содержащие аналогичные связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$. Однако, при оптимизации геометрии амида 1 с *s-cis*-ориентацией групп $\text{C}=\text{O}$, подготовленного к замыканию в

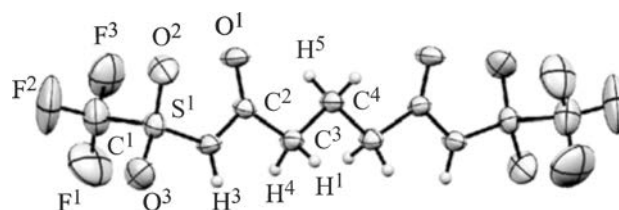


Рис. 1. Общий вид молекулы N,N'-бис(трифторметилсульфонил)глутарамид в кристалле [5].

Таблица 1. Относительные энергии ΔE , свободные энергии ΔG и длины внутримолекулярных водородных связей $d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ в мономерных молекулах амидов **1–4**

Амид	ΔE , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	$d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$, Å
1a	0	0	2.229
1б	5.77	6.40	–
2a			1.948
2б			–
3a	0	0	2.028
3б	0.85	–2.74	–
4a	0	0	2.035
4б	1.22	–0.51	–

7-членный цикл связью $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$, все равно образуется связь $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$, как в структуре **1a**. В аналогичных конформерах амидов **2–4** слабые внутримолекулярные водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ сохраняются (2.147, 2.121 и 2.141 Å соответственно), но они также менее выгодны, чем в случае структур **2a**, **3a** и **4a** на 1.36, 1.16 и 3.28 ккал/моль соответственно. В связи с этим, $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ -связанные мономерные амиды были исключены из рассмотрения. Относительные энергии и длины водородных связей $d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ в конформерах **a** и **б** амидов **1–4** приведены в табл. 1.

Структура с двумя внутримолекулярными водородными связями возможна только при $n = 0$ (**1a**), при этом она практически плоская, тогда как в структуре **1б** амидные фрагменты почти ортогональны друг к другу. Структура **2б** была выбрана как фрагмент, способный к образованию межмолекулярных водородных связей (схема 2), но в мономерной форме она должна дестабилизироваться отталкиванием однонаправленных диполей карбонильных групп. Действительно, она не отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии и в ходе оптимизации геометрии за счет вращения вокруг связи $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ превращается в H -связанный конформер **2a** с наиболее короткой водородной связью. Оптимизация геометрии с учетом влияния полярности среды методом РСМ (в ДМСО) приводит к структуре без водородных связей и с близким к ортогональному расположением карбонильных групп. В структурах **3** и **4** выигрыш в энергии за счет образования H -связи мал, ~ 1 ккал/моль, а за счет напряжений, возникающих

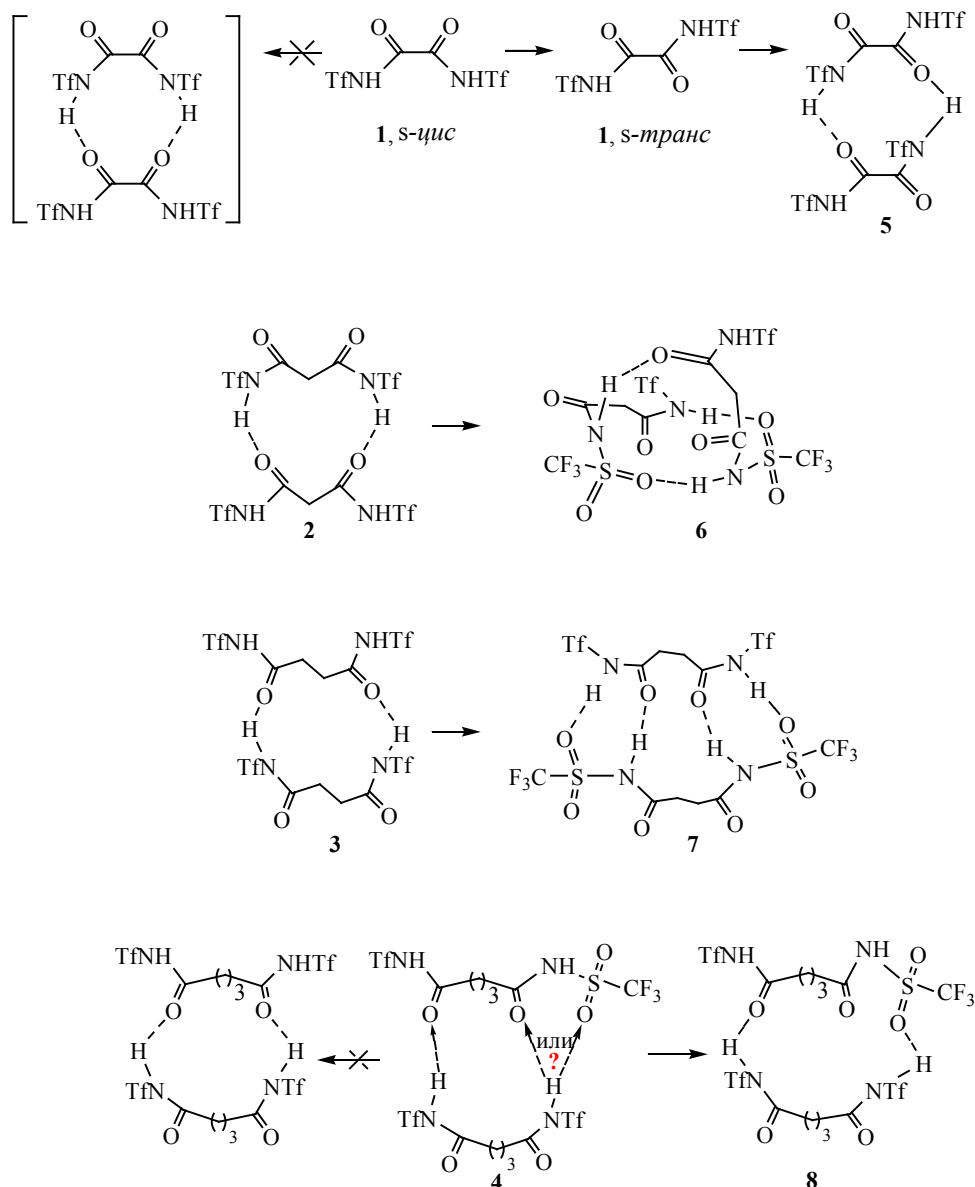
в цикле, замкнутом H -связью, потери энтропии перекрывают этот выигрыш и с точки зрения свободной энергии образование внутримолекулярной водородной связи невыгодно. Это наводит на мысль о целесообразности рассмотрения альтернативного пути взаимодействия кислотного NH и основного $\text{C}=\text{O}$ центров за счет образования межмолекулярных ассоциатов на примере димеров соединений **1–4**.

Строение димеров **5–8**, приведенных на схеме 2, определяется балансом между числом и относительной энергией внутри- и межмолекулярных водородных связей, потерями энтропии за счет ассоциации и изменением конформации мономеров. Последний эффект проявляется при попытке сформировать C_S -симметричный димер из *s-цис*-конформера амида **1**, в котором доноры (NH) и акцепторы ($\text{C}=\text{O}$) водородных связей, на первый взгляд, ориентированы наиболее подходящим образом; однако в ходе оптимизации геометрии образуется *s-транс*-конформер, приводя к образованию димера **5**, имеющего ось симметрии C_2 , а не плоскость симметрии C_S .

Еще более ярким примером является амид **2**, который в ходе оптимизации геометрии полностью перестраивается, образуя бициклический димер **6** с двумя $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ и одной несколько более короткой $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ межмолекулярными водородными связями.

Формирование межмолекулярных водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ наблюдается и при оптимизации геометрии димера амида **3** с сульфонильными атомами кислорода и NH протонами, изначально уда-

Схема 2.

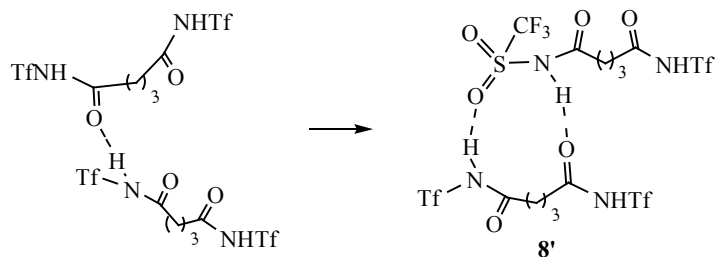


ленными на $\sim 4 \text{ \AA}$, но в оптимизированной структуре образующими димер **7** с двумя $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{S}$ и двумя $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ водородными связями.

Наконец, амид **4** образует димер **8** с одной $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ и одной $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ водородными связями (схема 2). Очевидно, это связано с геометрическим фактором, а именно, с большим расстоянием между NH-протонами, чем между карбонильными

группами в молекуле мономера, и, как следствие, смещением NH-протона к сульфонильному атому кислорода при ассоциации. Однако, оказалось, что если взять в качестве стартовой геометрии димерного фрагмента амида **4** из данных РСА, в котором линейные мономеры связаны одной $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ водородной связью и ориентированы почти перпендикулярно друг к другу, то при оптимизации

Схема 3.



образуется более стабильный циклический димер **8'**, который также содержит одну $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ и одну $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ водородные связи, но, в отличие от структуры **8**, в одном из мономеров Н-донорный (NH) и Н-акцепторный центры ($\text{S}=\text{O}$) принадлежат одному трифламидному фрагменту (схема 3). Энергии димеризации, вычисленные как $\Delta E(\Delta G) = E(G)_{\text{димер}} - 2E(G)_{\text{мономер}}$, приведены в табл. 2.

ИК спектры были получены для диамида **4** и его гомолога $\text{TfNHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONHTf}$ **9** в KBr, в пленке, полученной испарением раствора ацетонитрила на крышках из KBr, и в растворе ацетонитрила. Полосы $\nu(\text{NH})$ в спектрах пленки наблюдаются при 3149 (**4**) и 3172 cm^{-1} (**9**) и имеют высокочастотное плечо при 3218 и 3210 cm^{-1} , соответственно. Низкие значения частот свидетельствуют об участии групп NH в образовании самоассоциатов с межмолекулярными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ более прочными у соединения **4**. При образовании связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в спектрах производных трифламида полосы $\nu(\text{NH})$ наблюдаются в более высокочастотном интервале 3280–3320 cm^{-1} [24]. Нужно отме-

тить, что в спектре соединения **4** в таблетке KBr, соотношение интенсивностей основной полосы и ее плеча меняется на обратное при сохранении их частот, тогда как спектр соединения **9** остается неизменным. Дублетный характер полос в спектрах соединения **4** может быть связан с образованием Н-связей одного типа, но отличающихся прочностью при различной ориентации компонентов ассоциата. Интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах обоих соединений имеет практически одинаковую частоту, 1732 и 1734 cm^{-1} , а в растворах MeCN наблюдается ее высокочастотный сдвиг до 1756 cm^{-1} за счет разрыва межмолекулярной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ под действием основного растворителя. При этом полосы $\nu(\text{NH})$, наблюдаемые в спектрах твердых образцов, в спектрах растворов исчезают. Таким образом, данные ИК спектроскопии согласуются с данными РСА для соединения **4**, а также свидетельствуют о наличии межмолекулярных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в ассоциатах соединения **9** в твердом состоянии.

Таблица 2. Энергии ΔE , свободные энергии ΔG димеризации и длины водородных связей $d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ в молекулах димеров **5–8**

Димер	ΔE , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	$d_{\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}}$, Å	$d_{\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}}$, Å
5	-7.06	-4.14	1.928	-
			1.993	
6	-9.03	-5.42	1.863	1.944
				1.981
7	-19.25	1.11	1.862	1.861
			1.898	1.832
8	-14.72	-0.93	1.892	1.986
8'	-15.58	0.38	1.877	1.974

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре FTIR Varian 3100. Квантово-химические расчеты мономеров и димеров всех диамидов выполнены с полной оптимизацией геометрии и решением колебательной задачи на уровне теории DFT и гибридным функционалом B3LYP/6-311++G(d,p) с использованием программы Gaussian 09 [25].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чипанина Нина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6073-1786>

Толстикова Людмила Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0530-7429>

Шаинян Баграт Арменович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4296-7899>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00036, спектральные исследования) с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Б.А. Шаинян является членом редколлегии Журнала Общей Химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Санталова А.А. // ЖОрХ. 2021. Т. 57. С. 532; Konovalova S.A., Avdeenko A.P., Santalova A.A. // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. P. 551. doi 10.1134/S1070428021040084
2. Nagalakshamma V., Varalakshmi M., Utapriya K., Venkataswamy M., Venkataramaiah C., Raju K.T., Chalapathi P.V., Raju C. // J. Chin. Chem. Soc. 2020. Vol. 67. P. 1289. doi 10.1002/jccs.201900434
3. Shafique M., Hameed S., Naseer M.M., Al-Masoudi N.A. // Mol. Divers. 2018. Vol. 22. P. 957. doi 10.1007/s11030-018-985
4. Saha T., Hossain M.S., Saha D., Lahiri M., Talukdar P. // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. P. 7558. doi 10.1021/jacs.6b01723
5. Толстикова Л.Л., Шаинян Б.А., Стерхова И.В., Беловежец Л.А. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. С. 83; Tolstikova L.L., Shainyan B.A., Sterkhova I.V., Belovezhets L.A. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 63. doi 10.1134/S107042802001011X
6. Ghosh K., Sarkar T., Samadder A., Khuda-Bukhsh A.R. // New J. Chem. 2012. Vol. 36. P. 2121. doi 10.1039/C2NJ40391A
7. Kelly J.K., Henderson W., Nicholson B.K. // Polyhedron. 2007. Vol. 26. P. 434. doi 10.1016/j.poly.2006.06.036
8. Bisai A., Prasad B.A.B., Singh V.K. // Arkivoc. 2007. P. 20. doi 10.3998/ark.5550190.0008.503
9. Corey E.J., Sarshar S., Lee D.-H. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 12089. doi 10.1021/ja00105a074
10. Corey E.J., Letaric M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. P. 9616. doi 10.1021/ja00142a051
11. Cortez N.A., Aguirre G., Parra-Hake M., Somanathan R. // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. P. 2228. doi 10.1016/j.tetlet.2009.02.183
12. Chanawanno K., Holstrom C., Crandall L.A., Dodge H., Nemykin V.N., Herrick R.S., Ziegler C.J. // Dalton Transactions 2016. Vol. 45. P. 14320. doi 10.1039/C6DT02669A
13. White D.J., Cronin L., Parsons S., Robertson N., Tasker P.A., Bisson A.P. // Chem. Commun. 1999. P. 1107. doi 10.1039/A902196E
14. Squires C., Baxter C.W., Campbell J., Lindoy L.F., McNab H., Parkin A., Parsons S., Tasker P.A., Wei G., White D.J. // Dalton Transactions. 2006. P. 2026. doi 10.1039/B515650P
15. Trepka R.D., Harrington J.K., Belisle J.W. // J. Org. Chem. 1974. Vol. 39. P. 1094. doi 10.1021/jo00922a017
16. Shainyan B.A., Tolstikova L.L. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 699. doi 10.1021/cr300220h
17. Haas A., Klare C., Betz P., Bruckmann J., Krüger C., Tsay Y.-H., Aubke F. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 1918. doi 10.1021/ic9507934
18. Стерхова И.В., Мецержаков В.И., Чипанина Н.Н., Кухарева В.А., Аксаментова Т.Н., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. // ЖОХ. 2006. Т. 76. С. 613; Sterkhova I.V., Mescheryakov V.I., Chipanina N.N., Kukhareva V.A., Aksamentova T.N., Turchaninov V.K., Shainyan B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. P. 583. doi 10.1134/S1070363206040165
19. Ознобихина Л.П., Чипанина Н.Н., Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Кухарева В.А., Шаинян Б.А. // ЖОХ. 2009. Т. 79. С. 446; Oznobikhina L.P., Chipanina N.N., Tolstikova L.L., Bel'skikh A.V., Kukhareva V.A., Shainyan B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. P. 435. doi 10.1134/S1070363209030165
20. Fatima M., Liaqat F., Shabbir M., Ahmad I., Akhter Z., Fatima R., Yousaf S. // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1239. P. 130471. doi 10.1016/j.molstruc.2021.130471
21. Żabiński J., Maciejewska D., Kaźmierczak P. // J. Mol. Struct. 2009. Vol. 923. P. 132. doi 10.1016/j.molstruc.2009.02.015

22. Remko M., Herich P., Gregán F., Kožisek J. // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1059. P. 124. doi 10.1016/j.molstruc.2013.11.047
23. Hubbard T.A., Brown A.J., Bell I.A.W., Cockroft S.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138. P. 15114. doi 10.1021/jacs.6b09130
24. Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Sterkhova I.V., Ganin A.S., Shainyan B.A. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1219. P. 128534. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128534
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross T., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.

Supramolecular Structure and Hydrogen Bonding of *N,N'*-Bis(trifluoromethylsulfonyl)amides of Dicarboxylic Acids

N. N. Chipanina^a, L. L. Tolstikova^a, and B. A. Shainyan^{a,*}

^a A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia
*e-mail: bagrat@irioc.irk.ru

Received April 11, 2022; revised May 6, 2022; accepted May 10, 2022

Quantum chemical DFT calculations of dicarboxylic acids *N,N'*-bis(trifluoromethylsulfonyl)amides TfNHCO(CH₂)_nCONHTf (*n* = 0–3) allowed to evaluate their ability to form intramolecular NH···O=C or NH···O=S hydrogen bonds depending on the length of the carbon chain (CH₂)_n. Self-associates forming the supramolecular structure in the gas phase are cyclic dimers with intermolecular NH···O=C or NH···O=S hydrogen bonds, which do not contain intramolecular H-bonds. According to IR spectroscopy data, compounds with *n* = 3, 4 in the solid state form self-associates with NH···O=C bonds.

Keywords: dicarboxylic acids sulfonamides, supramolecular structure, hydrogen bonding, IR spectroscopy, quantum chemical calculations