

ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ САМОАССОЦИАТЫ N-(6-БРОМЦИКЛОГЕКС-3-ЕН-1-ИЛ)- И N-(7-БРОМБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ИЛ)- N'-(ТРИФЛИЛ)ЭТАНИМИДАМИДА

© 2023 г. Л. П. Ознобихина¹, Н. Н. Чипанина¹, И. В. Стерхова¹, В. В. Астахова¹,
М. Ю. Москалик¹, Б. А. Шанин^{1,*}

¹ 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 17 марта 2023 г.

После доработки 18 апреля 2023 г.

Принято к печати 20 апреля 2023 г.

Проанализирована супрамолекулярная структура N-(6-бромциклогекс-3-ен-1-ил)- и N-(7-бромбицикло[2.2.1]гепт-2-ил)-N'-(трифлил)этанимидамида по данным РСА, ИК спектроскопии в различных состояниях в широком температурном интервале и квантово-химических расчетов. Основу супрамолекулярной структуры исследуемых амидинов составляют линейные димеры *E-син*-конформера с водородными связями N–H $\cdots$ O=S, образующие полимерные цепи. Слоистую структуру N-(6-бромциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-(трифлил)этанимидамида образуют контакты C–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ Br и C–H $\cdots$ F, а в случае N-(7-бромбицикло[2.2.1]гепт-2-ил)-N'-(трифлил)этанимидамида – контакты C–H $\cdots$ O. Получены карты молекулярного электростатического потенциала исследуемых амидинов и показано их соответствие прочности H-связей и укороченных контактов в обоих соединениях. Сравнение экспериментальных и вычисленных частот $\nu(\text{NH})$ в мономерах и димерах N-(6-бромциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-(трифлил)этанимидамида показало наличие конформационных переходов *E-син* $\rightarrow$ *E-анти* с образованием циклических димеров, доля которых увеличивается при понижении температуры.

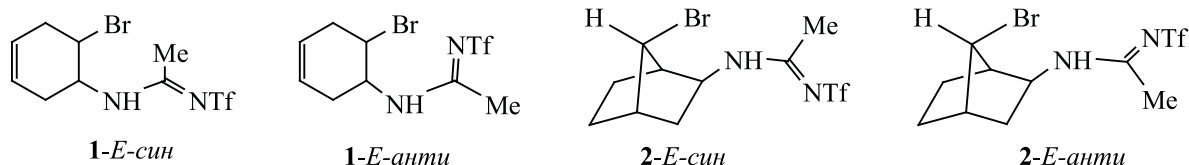
Ключевые слова: N-трифлиламидины, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, супрамолекулярная структура, теоретические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X23050098, **EDN:** DCKHCY

Ранее нами были получены N-(6-бромциклогекс-3-ен-1-ил)- (1) и N-(7-бромбицикло[2.2.1]гепт-2-ил)-N'-(трифлил)этанимидамиды 2 [1, 2] и установлена их молекулярная структура методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Амидины представляют собой биологически активные соединения, активность которых зависит от заместителей у атомов азота, конформационного состава и образования самоассоциатов [3–5]. Последние могут образовываться как за счет связи N–H $\cdots$ N= в димерах, так и благодаря образованию димеров и олигомеров, образующих водородно-связанные

сети [6, 7]. Это могут быть циклические димеры *E-анти*-изомеров, линейные цепи *E-син*-изомеров или комплексы с растворителем или карбоновыми кислотами [8–11]. Основой кристаллических соединений 1 и 2 являются *E-син*-конформеры. Однако, согласно нашим предыдущим исследованиям, в разных фазовых состояниях и растворах N-трифлиламидинов в широком интервале температур присутствуют также *E-анти*-конформеры, концентрация которых зависит от заместителей у атома азота и среды [12–14]. В развитие этих исследований в настоящей работе методами ИК спектроско-

Схема 1.



пии и квантовой химии изучено конформационное строение соединений **1**, **2** и их самоассоциатов, в твердом состоянии, в растворах и в газовой фазе, а также особенности супрамолекулярной структуры в кристаллах.

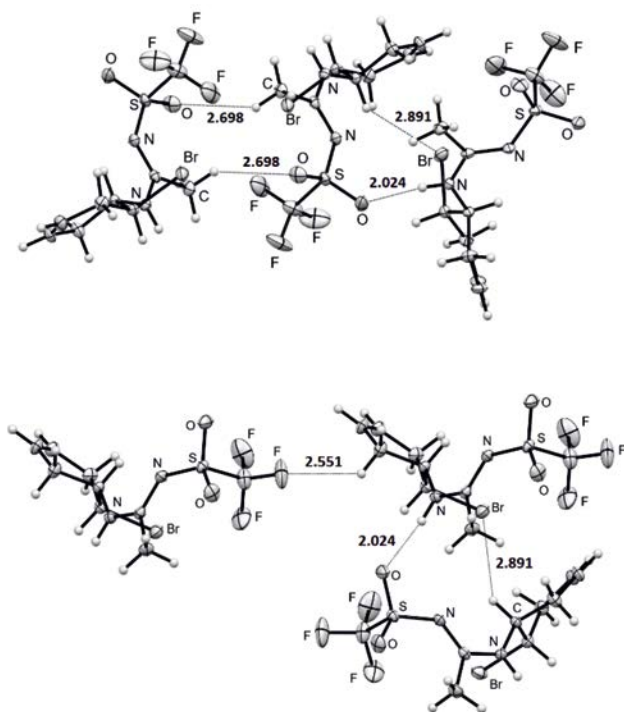
РСА соединений 1 и 2 и зарядовое распределение в их *E*-син и *E*-анти конформерах. Соединения **1** и **2**, по аналогии с ранее исследованными *N*-трифлилацетамидами, могут, в зависимости от среды, существовать в виде *E*-син или *E*-анти-конформеров (схема 1). Строение их молекул по данным РСА было описано [1, 2], однако типы межмолекулярных взаимодействий не рассматри-

вались. На рис. 1 и 2 приведены межмолекулярные связи в тримерах соединений **1** и **2**, представляющих различные фрагменты кристаллической ячейки. В тримерах соединения **1**, кроме межмолекулярной водородной связи $N-H\cdots O=S$ 2.024 Å, есть укороченные контакты $C-H\cdots O=S$ 2.698 Å между водородами метильных групп и вторым атомом кислорода группы SO_2 , замыкающие симметричный 12-членный цикл, а также контакты метиленовых CH групп циклогексенового кольца $C-H\cdots Br$ и $C-H\cdots F$ с невалентным расстоянием 2.891 и 2.551 Å, что меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов 2.72, 3.05 и 2.67 Å [15] (рис. 1). Водородные связи $CH\cdots O$ широко распространены в супрамолекулярном дизайне [16–21], причем короткие контакты с расстояниями более 2.2 Å, согласно квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM), характеризуются как слабые взаимодействия с закрытыми оболочками [22, 23].

Кристаллическая структура тримера амидина **2** формируется за счет межмолекулярной водородной связи $N-H\cdots O=S$ и коротких контактов $C-H\cdots O=S$ метиленовых CH -групп цикла. В формирование слоистой структуры амидина **1** наряду со связями $N-H\cdots O=S$ вносят свой вклад короткие контакты $C-H\cdots O$, $C-H\cdots Br$ и $C-H\cdots F$ (рис. 3)

Кристаллическая структура амидина **2**, как и его тримера, формируется за счет водородных связей $N-H\cdots O=S$ и коротких контактов $C-H\cdots O=S$ метиленовых групп цикла (рис. 4).

Как и в ранее изученных *N*-трифлиламидинах [6–8], в молекулах амидинов **1** и **2** формально двойная связь $N=C$ длиннее формально одинарной связи $N-C$; длины связей $N=C$ и $N-C$ в молекуле **1** равны 1.325 и 1.307 Å, а в молекуле **2** – 1.332 и 1.311 Å (рис. 5).

Рис. 1. Тримеры амидина **1** в кристалле.

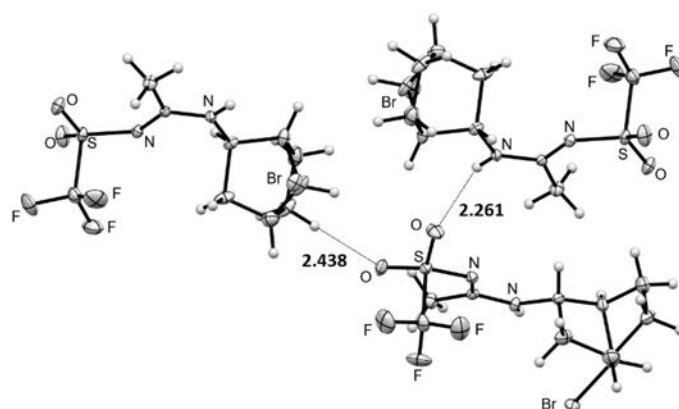


Рис. 2. Тример амидина 2 в кристалле.

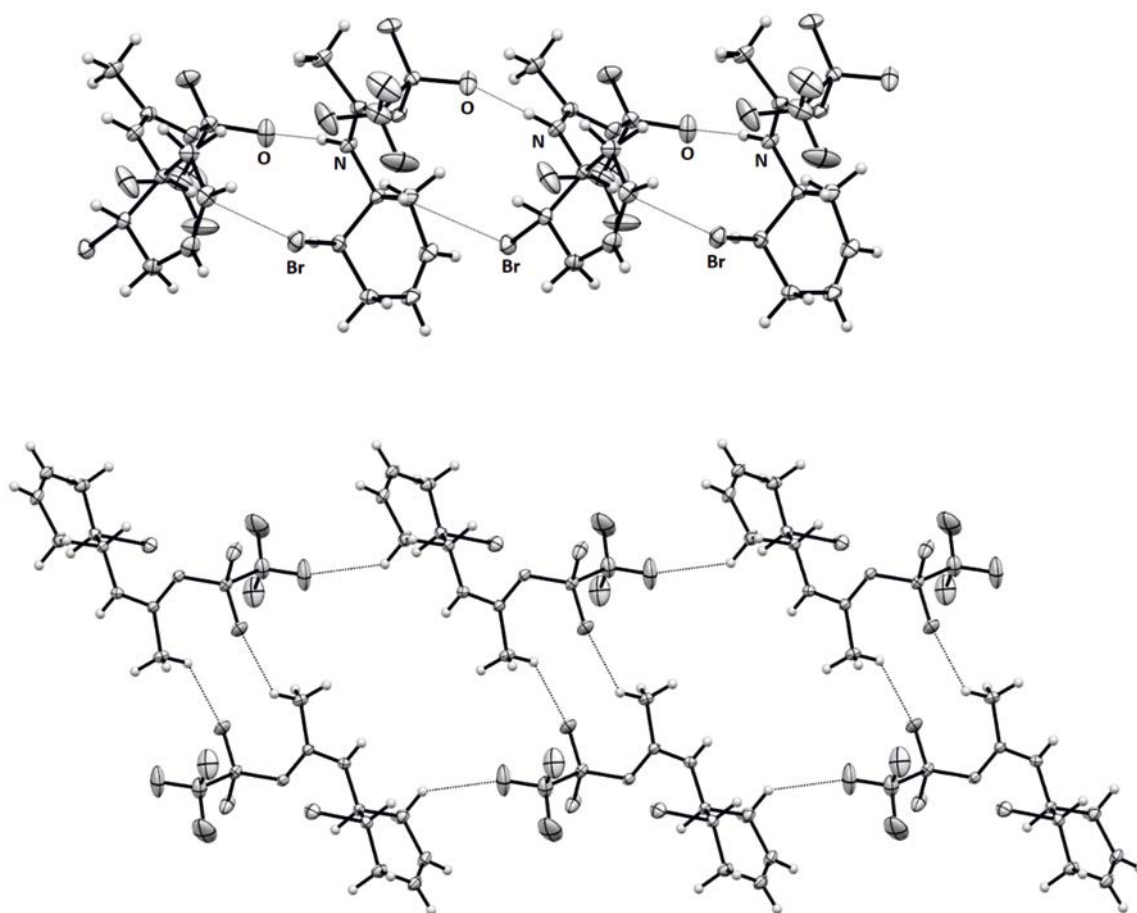
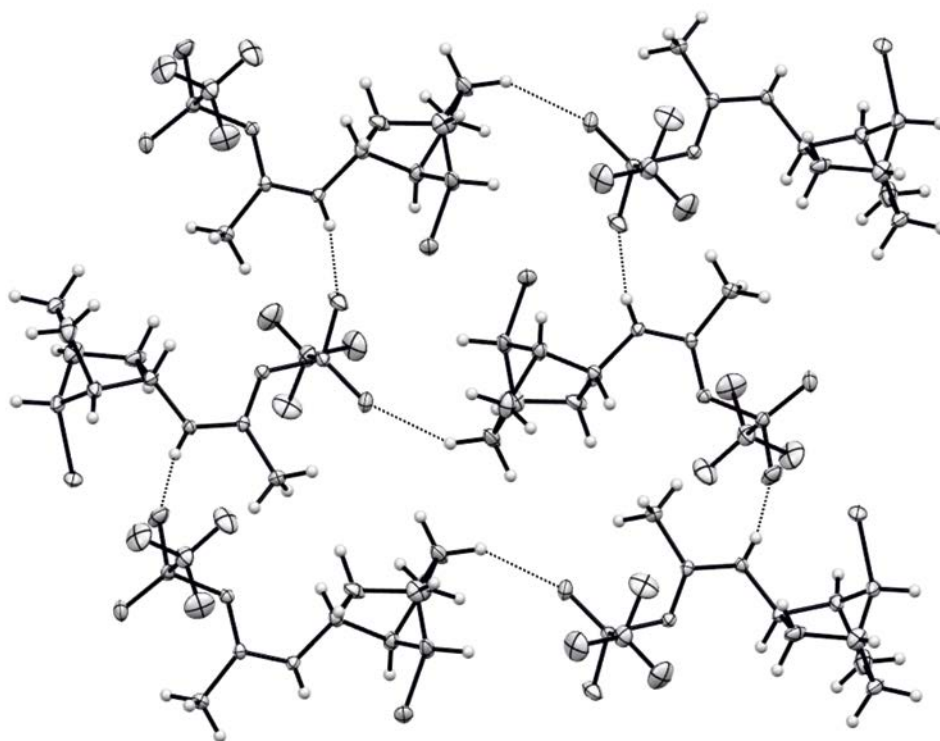


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры амидина 1.

Рис. 4. Фрагменты кристаллической структуры амидина **2**.

Распределение зарядовой плотности в конформерах соединений **1** и **2** представлено на картах их молекулярного электростатического потенциала (рис. 6, табл. 1). Значения молекулярного электростатического потенциала для протондонорных центров ранее изученных N-трифлиламидинов находятся в хорошем соответствии с эксперимен-

тально измеренными (РСА) длинами межмолекулярных Н-связей, а следовательно, и их прочностью [13]. Как и в предыдущей работе [14], максимальный отрицательный молекулярный электростатический потенциал в конформерах **1-Е-син** и **2-Е-син** локализован на атомах кислорода сульфонильной группы и составляет от -38 до -40 эВ, что способствует образованию в конформере **1-Е-син** коротких контактов $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ 2.698 Å с метильными протонами, у которых молекулярный электростатический потенциал равен 22 – 28 эВ, а в конформере **2-Е-син** – образованию межмолекулярной водородной связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ 2.438 Å с метиленовыми протонами норборненового цикла, у которых молекулярный электростатический потенциал составляет 23 – 30 эВ. Однако, несмотря на более отрицательную величину молекулярного электростатического потенциала (-40 эВ), на атоме кислорода конформера **2-Е-син**, межмолекулярная водородная связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ в соединении **2** на 0.24 Å длиннее, чем в соединении **1**. Это может быть обусловлено меньшим значе-

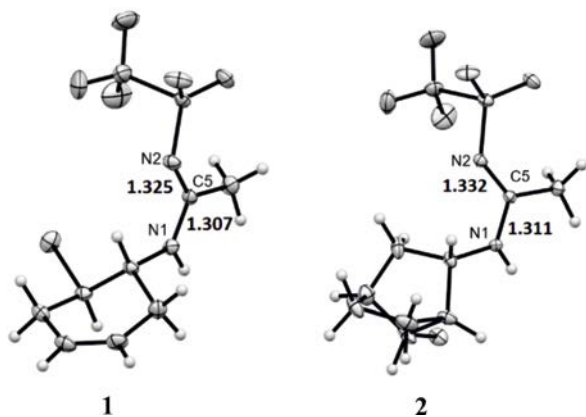
Рис. 5. Длины связей $\text{N}-\text{C}$ и $\text{N}=\text{C}$ в амидинах **1** и **2**.

Таблица 1. Некоторые значения молекулярного электростатического потенциала (эВ) для конформеров соединений **1** и **2**

Конформер	O ¹	O ²	=N	F	Br	NH	CH ₃	CH ₂
1-<i>E-син</i>	–38.55	–37.89		–18.31 –18.25	–7.31	55.98	27.63 25.27 22.17	
1-<i>E-анти</i>	–50.82	–49.72	–23.88 –21.02	–23.53 –22.45 –20.48		57.69		42.21
2-<i>E-син</i>	–40.28	–38.79		–19.92 –19.79	–6.68 –6.17	47.09	25.98	30.53 23.86 23.22 22.89 22.73
2-<i>E-анти</i>	–40.79	–40.54	–21.57 –21.10	–21.73 –21.73	–9.37 –7.16	30.52		38.07 36.96 32.35

нием молекулярного электростатического потенциала у NH группы в конформере **2-*E-син*** (47 эВ), чем в конформере **1-*E-син*** (56 эВ). Короткие контакты C–H $\cdots$ O=S метильных групп, замыкающие 12-членный цикл в соединении **1**, в соединении **2** отсутствуют, но второй атом кислорода группы SO₂ образует межмолекулярную водородную связь C–H $\cdots$ O=S длиной 2.438 Å с группой CH₂ норборненового цикла, у которой молекулярный электростатический потенциал равен 30 эВ.

Распределение молекулярного электростатического потенциала в *E-анти*-конформерах **1** и **2** заметно отличается от такового в их *E-син*-конформерах. Так, в конформере **1-*E-анти*** молекулярный электростатический потенциал на атомах кислорода на 10 эВ больше, чем в конформере *E-син* и составляет –50 эВ. У иминного атома азота и на атомах фтора он понижается до –24 эВ. Почти в два раза молекулярный электростатический потенциал ниже на атомах фтора и иминном атоме азота *E-анти*-конформеров **1** и **2** (от –18 до –22 эВ). У конформера **1-*E-син*** молекулярный электростатический потенциал на иминном атоме азота уменьшается до –8.18, а в случае конформера **2-*E-син*** даже меняет знак (7.44 эВ). Отрицательный молекулярный электростатический потенциал на атоме брома (–7.31 эВ) способствует образованию короткого контакта C–H $\cdots$ Br в кристалле.

ИК спектры и квантово-химический расчет мономеров и самоассоциатов амидинов **1** и **2**.

ИК спектры соединения **1** получены для твердого состояния, растворов в четыреххлористом углероде и хлористом метиле в интервале температур 298–153 К и проанализированы при сопоставлении с результатами квантово-химических расчетов частот колебаний конформеров и димеров, являющихся основой супрамолекулярной структуры (табл. 2, 3). Расчеты выполнены в газе и в полярной среде ДМСО, наиболее приближающей геометрические параметры молекул к их кристаллическому или твердому состоянию [24, 25]. В ИК спектрах амидина **1** в KBr и в пленке, полученной испарением из раствора ацетонитрила, наблюдаются интенсивные полосы $\nu(\text{NH})$ при 3290 и 3313 см^{–1} соответственно с низкочастотным плечом при 3233 см^{–1}, характеризующие межмолекулярные водородные связи N–H $\cdots$ O=S полиассоциатов *E-син*-конформеров. При понижении температуры пленки до 153 К относительная интенсивность низкочастотной компоненты в виде плеча увеличивается, и полоса $\nu(\text{NH})$ становится дублетной с максимумами при 3297 и 3233 см^{–1} одинаковой интенсивности. Это указывает на принадлежность низкочастотной компоненты более стабильному циклическому димеру с двумя межмолекулярными водородными связями N–H $\cdots$ O=S, образованному конформерами **1-*E-анти***.

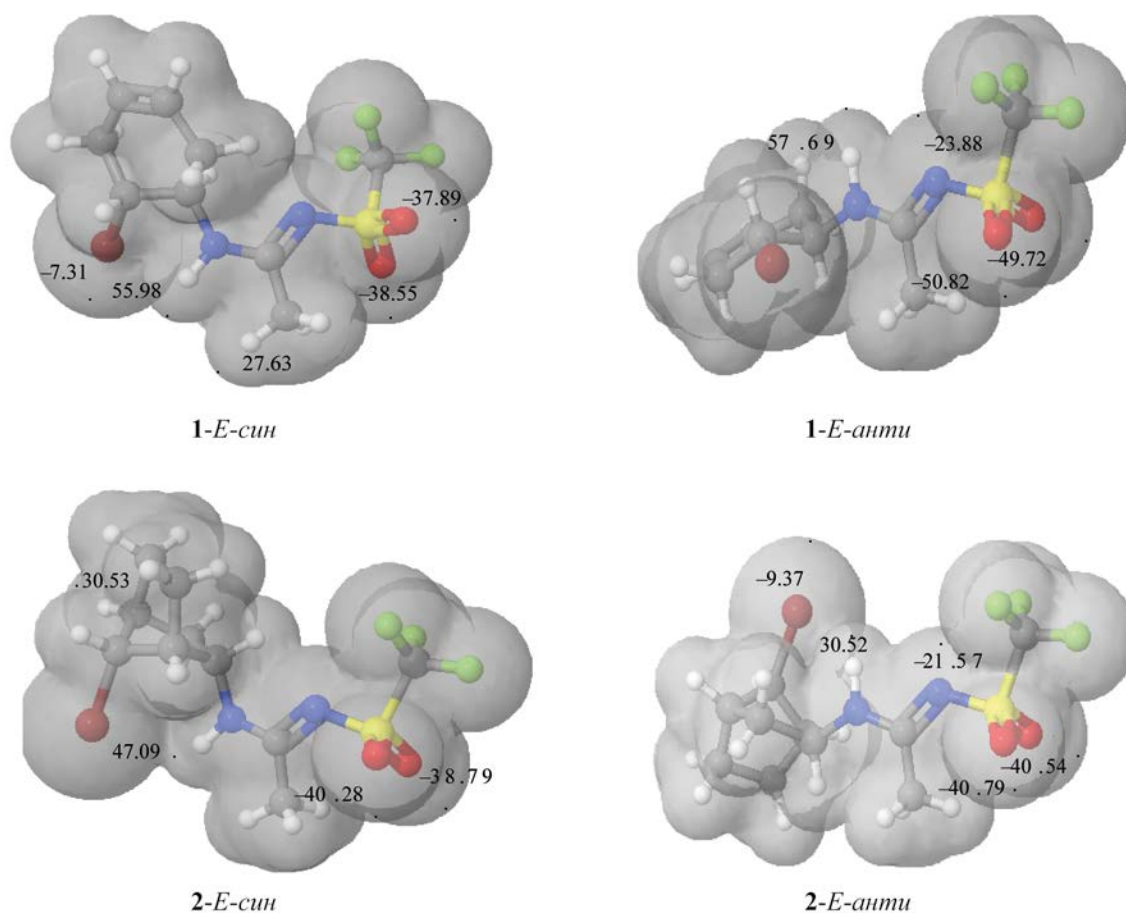


Рис. 6. Максимумы и минимумы на картах молекулярного электростатического потенциала в конформерах **1** и **2**.

В спектре раствора соединения **1** в CCl_4 присутствует одиночная полоса $\nu(\text{NH})$ свободных групп NH при 3422 см^{-1} и дублетная полоса $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}-\text{C})$ с максимумами при 1581 и 1543 см^{-1} , характеризующая *E*-син-конформер. В полярном CH_2Cl_2 полоса $\nu(\text{NH})$ понижается до 3401 см^{-1} , а полоса $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}-\text{C})$ – до 1562 , 1549 см^{-1} .

В спектре амидина **1** в КВг полоса колебаний амидинового фрагмента $\text{NH}-\text{CMe}=\text{N}$ имеет вид двух хорошо разрешенных интенсивных полос при 1614 и 1544 см^{-1} , но в спектре пленки при комнатной температуре является триплетной с максимумами при 1589 и 1548 см^{-1} и плечом при 1564 см^{-1} . Согласно расчету, полосы в интервале $1560\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ обусловлены антисимметричными колебаниями фрагмента $\text{NH}-\text{CMe}=\text{N}$. У конформера **1a-E-син** – это высокочастотное колебание 1611 см^{-1} с большим вкладом $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}-\text{N})$ и $\delta(\text{NH})$

и низкочастотное при 1563 см^{-1} с преимущественным вкладом $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N}-\text{C})$ и $\delta(\text{NH})$ (табл. 2). При расчете в газе и в ДМСО разница частот этих колебаний у **1-E-син**-конформера составляет 48 и 30 см^{-1} соответственно, и согласуется с расстоянием между максимумами дублетной полосы в спектре раствора амидина **1** в неполярном CCl_4 , равным 38 см^{-1} , которое понижается в полярном CH_2Cl_2 до 13 см^{-1} . При понижении температуры раствора в CH_2Cl_2 до 215 К полоса $\nu(\text{NH})$ уширяется, смещаясь до 3392 см^{-1} и, вероятно, представляет собой суперпозицию полос свободных групп NH мономеров **1-E-син** и **1-E-анти**. Оба максимума дублетной полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}-\text{C})$ при этом сдвигаются к низким частотам до 1566 и 1555 см^{-1} .

По данным расчета, линейный и циклический димеры **1-E-син**- D_{lin} и **1-E-анти**- D_{cycl} формируются за счет межмолекулярных водородных связей

Таблица 2. Полные (E_{ZPE}) и относительные энергии (ΔE_{ZPE}), длины связей и частоты^a конформеров соединений **1** и **2** в газе и ДМСО

Конформер	$-E_{\text{ZPE}}$, а. е.	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	$l_{\text{C=N}}$, Å	$l_{\text{C-N}}$, Å	$\nu_{\text{as}}(\text{C=N-C})$, см ⁻¹	$\nu(\text{NH})$, см ⁻¹
1-E-син	3881.996311	0	1.308	1.345	1611, 1563	3617
1-E-син ^b	3882.015009	0	1.322	1.333	1594, 1564	3602
1-E-анти	3881.989732	4.13	1.306	1.352	1636	3568
1-E-анти ^b	3882.010369	2.91	1.323	1.335	1612, 1511	3558
2-E-син	3921.295037	0	1.310	1.344	1606, 1569	3599
2-E-син ^b	3921.312160	0	1.325	1.331	1589, 1563	3590
2-E-анти	3921.287252	4.88	1.308	1.349	1629, 1519	3558
2-E-анти ^b	3921.307397	2.99	1.327	1.332	1600, 1511	3544

^a Нешкалированные частоты.^b IEF-PCM, растворитель – ДМСО.**Таблица 3.** Энергии димеризации, длины связей и частоты^a димеров соединений **1** и **2** в газе и ДМСО^b и тримера **1-E-син-T** в газе

Димер	$-E_{\text{dim}}$, ккал/моль	$l_{\text{C=N}}/l_{\text{C-N}}$, Å	Связь	l_{HB} , Å	$\nu_{\text{as}}(\text{C=N-C})$, см ⁻¹	$\nu(\text{NH})_{\text{acc}}$, см ⁻¹
1-E-син-D_{lin}	7.9	1.313/1.339	NH...O=S	1.955	1599	3496
			CH...O=S	2.667	1571	
	4.0 ^b	1.325/1.330	NH...O=S	1.943	1569	3454
			CH...O=S	2.676	1556	
1-E-син-D_{cycl}	6.5	1.314/1.342	CH...O=S	2.243	1608	
			CH...O=S	2.581	1564	
			CH...O=S	2.633		
	1.2 ^b	1.322/1.333	CH...O=S	2.457	1593	
1-E-анти-D_{cycl}	16.8	1.337/1.329	CH...O=S	2.457	1563	
			NH...O=S	2.049	1629	3445
	3.6 ^b	1.335/1.327	NH...O=S	2.049		
			NH...O=S	2.004	1623	3420
1-E-син-T			NH...O=S	2.007		
			NH...O=S ¹	1.949	1626	3545
			CH...O=S ¹	2.296		
			CH...O=S ²	2.241		
2-E-син-D_{lin}	5.9	1.318/1.338	NH...O=S ¹	1.975	1597	3510
		1.317/1.335	NH...Br	2.640	1578	3576
			CH...O=S ¹	2.407		
			CH...O=S	2.473		
2-E-анти-D_{lin}	1.8 ^b	1.327/1.329	NH...O ¹ =S	2.014	1567	3508
			CH...O ¹ =S	2.655	1561	
	11.4	1.333/1.330	NH...O=S	1.983	1621	3429
			CH ₂ ...O=S	2.368		
2-E-анти-D_{cycl}			CH...O=S	2.505		
			CH ₃ ...N	2.525		
	2.3 ^b	1.331/1.329	NH...O=S	2.065	1606, 1602	3487

^a Нешкалированные частоты.^b IEF-PCM, растворитель – ДМСО.

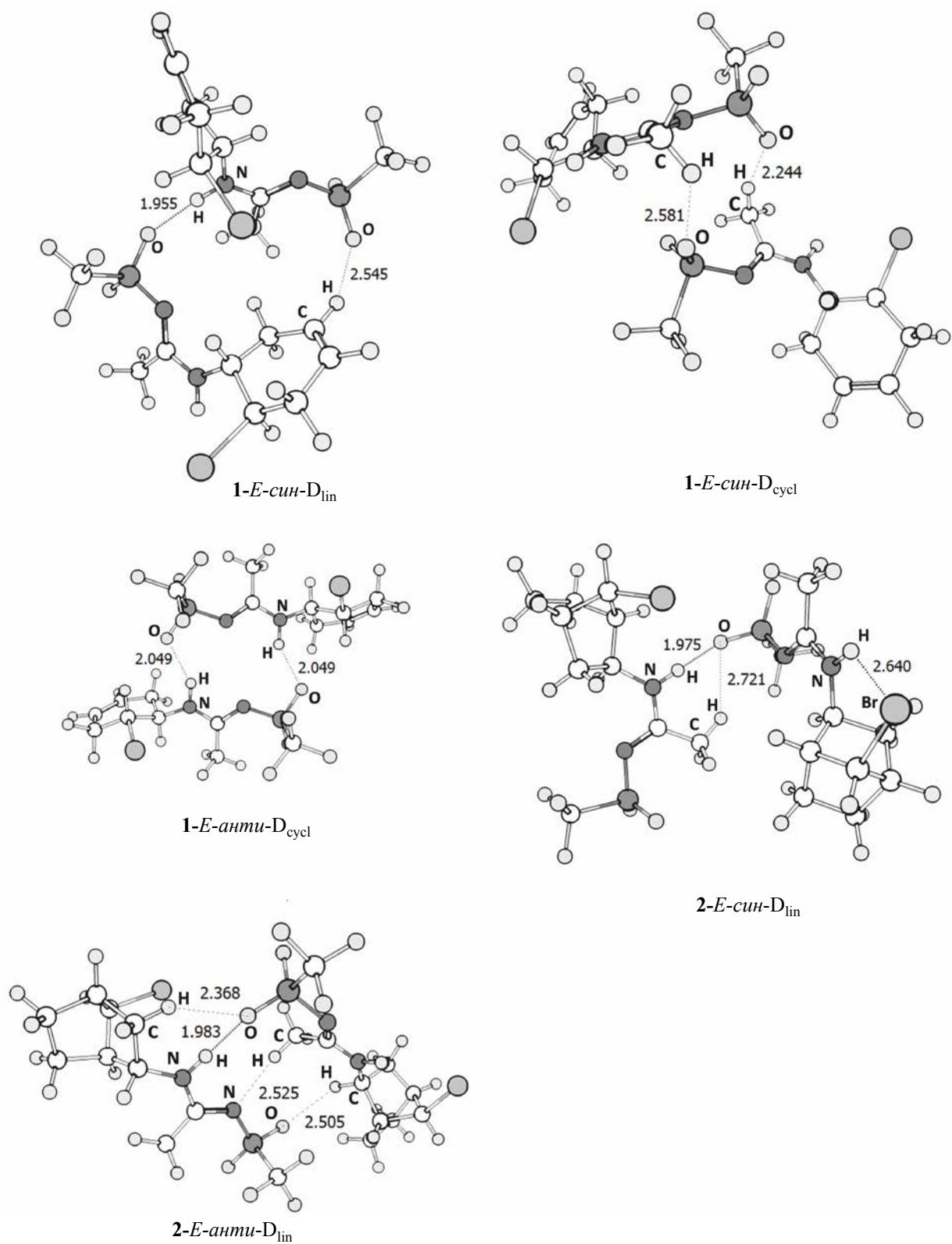


Рис. 7. Рассчитанные структуры димеров соединений 1 и 2.

$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$, являясь основой супрамолекулярной структуры соединения **1** (рис. 7). Циклический димер **1-E-анти**- D_{cycl} лишь на 0.6 ккал/моль стабильнее линейного, а вычисленная его Н-связей 2.049 Å на 0.094 Å превышает таковую у линейного (табл. 3). В димере **1-E-син**- D_{lin} длина внутримолекулярная водородная связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ короче экспериментальной (2.024 Å) на 0.069 Å и появляется короткий контакт $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ 2.667 Å того же атома кислорода с атомом водорода метильной группы. В циклическом димере **1-E-син**- D_{cycl} , менее стабильном на 2 ккал/моль, связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ 2.243 и 2.581 Å с участием метильных групп замыкают 12-членный цикл, при этом второй атом кислорода образует укороченный контакт $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ с СН-группой кольца. В ДМСО линейный димер **1-E-син**- D_{lin} становится стабильнее, а его межмолекулярная водородная связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ укорачивается до 1.943 Å, что на 0.061 Å короче межмолекулярных водородных связей в циклическом димере, которые в ДМСО укорачиваются до 2.004 и 2.007 Å. Различие вычисленных в газе частот $\Delta\nu(\text{NH})$ ассоциированных групп NH димеров **1-E-син**- D_{lin} и **1-E-анти**- D_{cycl} составляет 51 cm^{-1} и отвечает экспериментальному значению $\Delta\nu(\text{NH}) = 64 \text{ cm}^{-1}$ в спектре пленки амидина **1** при 153 К. Линейный димер **1-E-анти** при оптимизации геометрии переходит в циклический.

Следует отметить отсутствие межмолекулярных контактов между атомами водорода метильных групп и кольца и атомами брома и фтора в димерах амидина **1**, рассчитанных в газе и ДМСО. Для выяснения особенностей супрамолекулярной структуры амидина **1** был рассчитан его тример **1-E-син**-Т в газовой фазе. Структура тримера в газе заметно отличается от экспериментально установленной в кристалле. Наряду с Н-связью $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$, которая укорачивается до 1.949 против 2.024 Å в кристалле, имеющиеся укороченные контакты $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ становятся еще короче и переходят в межмолекулярные Н-связи (2.241 и 2.296 Å). Однако, как и в димерах, короткие контакты $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ в тримере отсутствуют.

В ИК спектре твердого соединения **2** в КВг и в пленке наблюдаются одиночные полосы $\nu(\text{NH})$ ассоциированных групп NH амидинового фрагмента при 3306 и 3322 cm^{-1} соответственно, и дублетная полоса $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}-\text{C})$ с максимумами при 1594,

1539, 1577 и 1554 cm^{-1} . В спектре раствора в CCl_4 ($c \sim 0.1$ моль/л) относительная интенсивность высокочастотной компоненты дублетной полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}, \text{C}-\text{N})$ снижается, и она проявляется в виде плеча при 1576 cm^{-1} на высокочастотном крыле полосы при 1550 cm^{-1} . В области колебаний $\nu(\text{NH})$ наблюдается полоса свободных групп NH с максимумом при 3434 cm^{-1} и очень интенсивная полоса ассоциированных групп NH при 3318 cm^{-1} . Это свидетельствует о присутствии в растворе, наряду с мономером **2-E-син**, его линейного димера **2-E-син**- D_{lin} , о чем свидетельствует концентрационная зависимость их относительных интенсивностей и разница частот между свободными и ассоциированными группами NH в ИК спектре, равная 116 cm^{-1} и близкая к расчетной 89 cm^{-1} (табл. 2, 3). В растворе в CH_2Cl_2 максимум полосы свободных групп NH смещается до 3412 cm^{-1} , а колебания амидинового фрагмента проявляются в виде интенсивной полосы при 1551 cm^{-1} с высокочастотным плечом при 1605 cm^{-1} . Таким образом, ИК спектр хорошо согласуется с рассчитанным для **2-E-син** конформера.

Согласно расчету, в линейном димере **2-E-син**- D_{lin} длина межмолекулярной водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ равна 1.975 Å, что на 0.287 Å короче, чем в кристалле. Второй атом кислорода этой сульфонильной группы участвует в образовании короткого внутримолекулярного контакта с водородом метильной группы $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ 2.407 Å. Аналогичный контакт с расстоянием 2.473 Å присутствует и во второй субъединице этого димера. Линейный димер **2-E-анти**- D_{lin} со связью $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ 1.983 Å менее стабилен чем **2-E-син**- D_{lin} на 4.3 ккал/моль.

Таким образом, супрамолекулярная структура кристаллических N-(6-бромциклогекс-3-ен-1-ил)- и N-(7-бромбицикло[2.2.1]гепт-2-ил)-N'-(трифлил)этанимида представляет собой полимерные цепи, образованные межмолекулярными водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ между линейными димерами их *E-син* конформеров. В кристаллах N-(6-бромциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-(трифлил)этанимида существуют также укороченные контакты $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$, а в кристаллах N-(7-бромбицикло[2.2.1]гепт-2-ил)-N'-(трифлил)этанимида – контакты $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, формирующие слоистую структуру. Вычисленные значения молекулярного электростатического по-

тенциала согласуются с участием атомов водорода метильных и метиленовых групп в формировании ассоциатов. Максимальный положительный молекулярного электростатического потенциала вычислен у NH-группы *E*-син-конформеров обеих молекул, максимальный отрицательный локализован на сульфонильных атомах кислорода. Методом ИК спектроскопии в различных состояниях при разных температурах и в сочетании с расчетом колебательных частот в молекулах N-(6-бромциклогекс-3-ен-1-ил)- и N-(7-бромбицикло[2.2.1]-гепт-2-ил)-N'-(трифлил)этанимида и их самоассоциатах установлено наличие циклических димеров с межмолекулярной связью N-H...O=S конформеров *E*-анти, содержание которых существенно увеличивается при понижении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амидины **1**, **2** синтезированы по реакции трифламида с 1,4-циклогексадиеном и норборнадиеном в присутствии N-бромсукцинимидов [1, 2]. Диастереомеры **2**-(2*S*,7*S*) и **2**-(2*S*,7*R*) разделены колоночной хроматографией. Анализ молекулярной и кристаллической структуры соединений **1** и **2** выполнен по данным работ [1] и [2] соответственно.

ИК спектры сняты в таблетках KBr, в пленке в интервале 298–153 K, полученной упариванием раствора в ацетонитриле, а также в растворах в CCl₄ и CH₂Cl₂.

Расчеты соединений **1**, **2** и их самоассоциатов, включая колебательные, выполнены с помощью программы Gaussian09 [26] при использовании гибридного функционала B3LYP [27, 28] и базисного набора 6-311++G(d,p) [29] с полной оптимизацией геометрии. Принадлежность стационарных точек к минимумам доказана положительными значениями гессиана. Относительные энергии с ZPE коррекцией (ΔE_{ZPE}) вычислены относительно наиболее стабильной формы. Энергия димеризации E_{dim} молекул **1** и **2** вычислена как разность между полной энергией E_{ZPE} их димеров и суммарной энергией мономеров. Влияние растворителя оценивалось в рамках модели поляризуемого континуума IEF-PCM с ДМСО как растворителем. Молекулярные электростатические потенциалы рассчитаны на уровне теории MP2/aug-cc-pVDZ и проанализированы с использованием Multiwfn 3.3.5 программы [30] на 0.001 а. е. изоповерхности электронной плотности.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стерхова Ирина Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9660-915X>

Москалик Михаил Юрьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9460-3413>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00036) с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moskalik M.Yu., Garagan I.A., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // *Tetrahedron*. 2021. Vol. 88. N 12. 132145. doi 10.1016/j.tet.2021.132145
2. Moskalik M.Yu., Shainyan B.A., Ushakov I.A., Sterkhova I.V., Astakhova V.V. // *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76. N 11. 131018. doi 10.1016/j.tet.2020.131018
3. Patai S. *The Chemistry of Amidines and Imidates*. London: John Wiley & Sons, 1975.
4. Patai S, Rappoport Z. *The Chemistry of Amidines and Imidates*. Chichester: John Wiley & Sons, 1991. Vol. 2.
5. Kalz K.F., Hausmann A., Dechert S., Meyer S., John M., Meyer F. // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. N 50. P. 18190. doi.org/10.1002/chem.201603850
6. Raczyńska E., Laurence C. // *Analyst*. 1992. Vol. 117. N 3. P. 375. doi 10.1039/an9921700375
7. Raczyńska E., Laurence C., Berthelot M. // *Analyst*. 1994. Vol. 119. N 4. P. 683. doi 10.1039/AN9941900683
8. Bureiko S.F., Golubev N.S., Kucherov S.Y., Shurukhina A.V. // *J. Mol. Struct.* 2007. Vol. 844–845. P. 70. doi 10.1016/j.molstruc.2007.02.041
9. Ren T., Radak S., Ni Y., Xu G., Lin C., Shaffer K.L., DeSilva V.J. // *Chem. Crystallogr.* 2002. Vol. 32. N 7. P. 197. doi 10.1023/A:1020244020581
10. Anulewicz R., Wawer I., Krygowski T.M., Männle F., Limbach H.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. N 50. P. 12223. doi 10.1021/ja970699h
11. Kraft A., Peters L., Powell H. // *Tetrahedron*. 2002. Vol. 58. N 18. P. 3499. doi 10.1016/S0040-4020(02)00301-0

12. Sterkhova I.V., Fedorova T.E., Moskalik M.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. No 5. P. 807. doi.org/10.1134/S107036322105008X
13. Shainyan B.A., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Sterkhova I.V., Moskalik M.Y., Astakhova V.V., Ganin A.S. // Struct. Chem. 2023. Vol. 34. No 1. P.139. doi 10.1007/s11224-022-02032-9
14. Shainyan B.A., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Sterkhova I.V., Astakhova V.V., Moskalik M.Y. // Struct. Chem. 2023. Vol. 34. doi 10.1007/s11224-023-02127-x
15. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. No 3. P. 441. doi.org/10.1021/j100785a001
16. Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. 1996. Vol. 29. N 9. P. 441. doi 10.1021/ar950135n
17. Perras F.A., Marion D., Boishouvier J., Bryce D.L., Plevin M.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. N 26. P. 7564. doi 10.1002/anie.201702626
18. Bartlett G.J., Woolfson D.N. // Protein Sci. 2016. Vol. 25. N 4. P. 887. doi 10.1002/pro.2896
19. Grzesiek S., Cordier F., Jaravine V., Barfield M. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2004. Vol. 45. N 3–4. P. 275. doi 10.1016/j.pnmrs.2004.08.01
20. Subha M.A., Narahari S.G. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. N 5. P. 2775. doi 10.1021/cr500344e
21. Nelyubina Y.V., Antipin M. Y., Cherepanov I.A., Lyssenko K.A. // Cryst. Eng. Comm. 2010. Vol. 12. N 1. P. 77. doi 10.1039/B912147A
22. Bader R.F.W. // Acc. Chem. Res. 1985. Vol. 18. N 1. P. 9. doi 10.1021/ar00109a003
23. Grabowski S.J. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. N 4. P. 2597. doi 10.1021/cr800346f
24. Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // J. Phys. Org. Chem. 2015. Vol. 28. N 7. P. 485. doi 10.1002/poc.3441
25. Belogolova E.F., Doronina E.P., Sidorkin V.F., Belogolov M.A. // Comp. Theor. Chem. 2010. Vol. 950. P. 72. doi 10.1016/j.theochem.2010.03.026
26. Frish M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peral-ta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
27. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
28. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. P. 785. N 2. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
29. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 650. N 1. doi 10.1063/1.438955
30. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. Vol. 33. No 5. P. 580. doi 10.1002/jcc.22885

Hydrogen Bound Self-Associates *N*-(6-Bromocyclohex-3-yn-1-yl)- and *N*-(7-Bromobicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-*N'*-(triflyl)ethanimidamide

L. P. Oznobikhina^a, N. N. Chipanina^a, and I. V. Sterkhova^a,
V. V. Astakhova^a, M. Yu. Moskalik^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 March 17, 2023; revised April 18, 2023; accepted April 20, 2023

The supramolecular structure of *N*-(6-bromocyclohex-3-en-1-yl)- and *N*-(7-bromobicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-*N'*-(triflyl)ethanimidamide was analyzed according to XRD and IR spectroscopy in various states in a wide temperature range and quantum chemical calculations. The supramolecular structure of the studied amidines is based on linear dimers of the *E-syn*-conformer with N–H···O=S hydrogen bonds, which form polymer chains. The layered structure of *N*-(6-bromocyclohex-3-en-1-yl)-*N'*-(triflyl)ethanimidamide is formed by C–H···O, C–H···Br, and C–H···F contacts, and in the case of *N*-(7-bromobicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-*N'*-(triflyl)ethanimidamide by C–H···O contacts. The molecular electrostatic potential maps of the studied amidines were obtained and their correspondence between the strengths of H-bonds and shortened contacts in both compounds was shown. Comparison of experimental and calculated frequencies $\nu(\text{NH})$ in monomers and dimers of *N*-(6-bromocyclohex-3-en-1-yl)-*N'*-(triflyl)ethanimidamide showed the presence of conformational *E-syn* → *E-anti* transitions with the formation of cyclic dimers, the proportion of which increases with decreasing temperature.

Keywords: *N*-triflulamidines, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy, supramolecular structure, theoretical calculations