

N,N-(2,3-ДИМЕТИЛБУТ-2-ЕН-1,4-ДИИЛ)- ДИБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИД И N,N'-[(2E)-2,3-ДИМЕТИЛБУТ-2-ЕН-1,4-ДИИЛ]- БИС(ТРИФТОРАЦЕТАМИД): ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ В КРИСТАЛЛЕ И РАСТВОРАХ

© 2021 г. И. В. Стерхова*, В. В. Астахова, И. М. Лазарев

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

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

Поступило в Редакцию 25 марта 2021 г.

После доработки 25 марта 2021 г.

Принято к печати 15 апреля 2021 г.

Типы межмолекулярных самоассоциатов, образуемых в растворах N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-дибензолсульфонамида и N,N'-[(2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамида) в CCl₄ посредством водородного связывания, изучены методами ИК спектроскопии и квантовой химии [B3LYP/6-311G(d,p)]. Полученные данные сопоставлены с данными рентгеноструктурного анализа. Производное бензолсульфонамида образует прочные водородосвязанные тетрамеры, которые существуют не только в кристалле, но и в растворе, в то время как самоассоциаты производного трифторацетамида связаны более слабыми Н-связями, которые легко разрываются в растворе при разбавлении.

Ключевые слова: N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)дибензолсульфонамид, N,N'-[(2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамид), водородная связь, рентгеноструктурный анализ, самоассоциация, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X21060068

Изучение биологических систем, в которых водородное связывание является важнейшим межмолекулярным взаимодействием, определяющим как строение белков и полипептидов, так и проникновение молекул через клеточную мембрану, привлекает особый интерес исследователей [1, 2]. Водородное связывание часто играет структурообразующую роль и, как следствие, влияет на свойства и реакционную способность [3–5]. Показано, что использование методов квантовой химии очень полезно для изучения особенностей межмолекулярного взаимодействия на уровне отдельных структурных фрагментов макромолекул [6, 7]. Рас-

четные данные представляют значительный интерес с точки зрения предварительной оценки совместимости отдельных компонентов, например, при создании новых композиционных материалов на их основе. Синтез и изучение строения и свойств амидов и сульфонамидов является важной фундаментальной задачей, поскольку эти соединения проявляют биологическую активность и являются составной частью многих лекарственных форм, в том числе антибиотиков нового типа [8–11].

Данная работа является продолжением исследований молекулярной и надмолекулярной структуры новых карбоксамидов и сульфонамидов, в

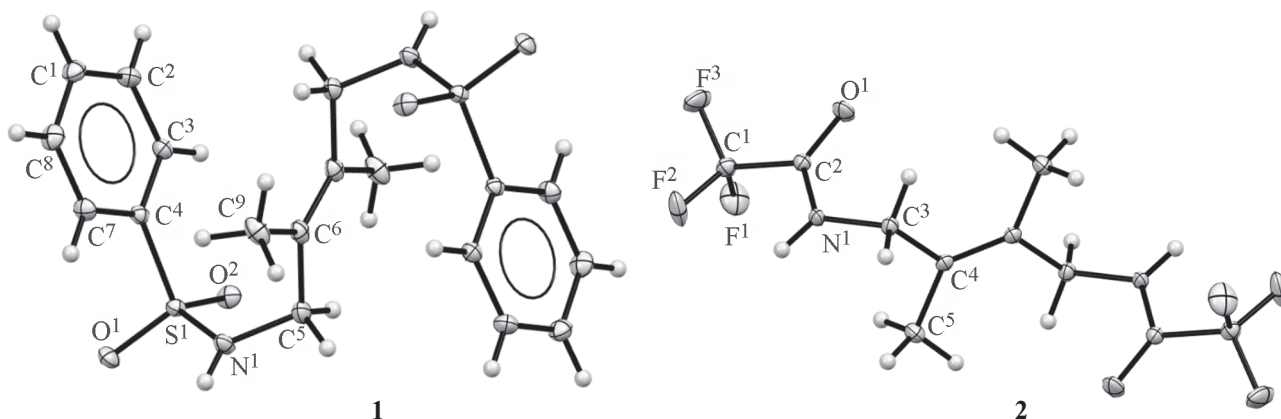


Рис. 1. Общий вид молекул амидов **1** и **2** в представлении тепловыми эллипсоидами (вероятность 50%).

том числе фторзамещенных и силилированных, методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и квантовой химии [12–18]. В рамках данной работы мы изучили и сравнили поведение в кристалле и растворе полученных нами ранее N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)дибензолсульфонамида **1** и N,N'-[(2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамида) **2**.

Амиды **1** и **2** получены по реакции 1,4-бисамидирования 2,3-диметилбута-1,3-диена бензолсульфонамидом и трифторацетамидом соответственно (схема 1). Детали синтеза и рентгеноструктурного анализа данных соединений приведены в наших предыдущих работах [19, 20]. Молекулярные структуры амидов **1** и **2** приведены на рис. 1, основные длины связей и углы представлены в табл. 1.

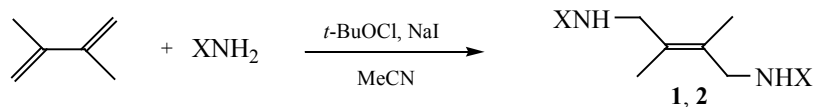
Хотя молекулярное строение этих схожих по строению симметричных амидов было доказано методом РСА, однако их кристаллическая структура не обсуждалась и процессы их самоассоциации в растворах не изучались. Наличие двух амидных фрагментов и двойной связи C=C делает эти соединения интересными объектами исследования

стереоэлектронного строения, кислотно-основных свойств и процессов самоассоциации в растворе.

По данным РСА, в независимой части ячейки амидов **1** и **2** находится половина молекулы. Диеновый фрагмент амидов **1** и **2** плоский, как и у их структурного аналога – N,N'-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)бис[2-(гидроксиметил)бензолсульфонамида] [21]. Геометрия бензолсульфонамидного и трифторацетамидного фрагментов молекул соединений **1** и **2** близка к таковой у молекул бензолсульфонамида [22] и трифторацетамида [23].

В кристалле молекулы амида **1** формируют водородосвязанные сети, расположенные перпендикулярно оси *a*, элементарным звеном такой сети является тетрамер, образуемый четырьмя молекулами амида **1** (рис. 2а). Все Н-связи NH···O=S этого тетрамера одинаковы и имеют длину 2.331 Å. В отличие от этого, молекулы амида **2** образуют водородосвязанные цепочки, элементарным звеном которых является симметричный циклический димер (рис. 2б), длины Н-связей NH···O=C в котором равны 2.068 Å.

Схема 1.



X = PhSO₂ (**1**), CF₃C(O) (**2**).

Таблица 1. Некоторые геометрические характеристики амидов **1** и **2**

Амид	Связь	<i>d</i> , Å	Валентный угол	φ, град	Торсионный угол	θ, град
1	S ¹ –O ¹	1.443(1)	O ¹ S ¹ N ¹	105.9(1)	O ² S ¹ N ¹ C ⁵	43.8(1)
	S ¹ –O ²	1.438(1)	O ² S ¹ O ¹	119.4(1)	O ¹ S ¹ N ¹ C ⁵	172.6(1)
	S ¹ –N ¹	1.616(1)	O ² S ¹ N ¹	107.6(1)	C ⁴ S ¹ N ¹ C ⁵	–73.1(1)
	S ¹ –C ⁴	1.768(1)	O ² S ¹ C ⁴	107.7(1)	C ⁸ C ¹ C ² C ³	0.2(2)
	N ¹ –C ⁵	1.482(2)	O ¹ S ¹ C ⁴	106.3(1)	C ¹ C ² C ³ C ⁴	1.4(2)
	C ¹ –C ²	1.388(2)	N ¹ S ¹ C ⁴	109.8(1)	C ² C ³ C ⁴ C ⁷	–1.9(2)
	C ¹ –C ⁸	1.394(2)	C ⁵ N ¹ S ¹	119.8(1)	C ² C ³ C ⁴ S ¹	174.9(1)
	C ² –C ³	1.395(2)	C ² C ¹ C ⁸	120.3(1)	O ² S ¹ C ⁴ C ³	1.7(1)
	C ³ –C ⁴	1.388(2)	C ¹ C ² C ³	120.3(1)	O ¹ S ¹ C ⁴ C ³	–127.3(1)
	C ⁴ –C ⁷	1.396(2)	C ⁴ C ³ C ²	118.9(1)	N ¹ S ¹ C ⁴ C ³	118.5(1)
	C ⁵ –C ⁶	1.515(2)	C ³ C ⁴ C ⁷	121.4(1)	O ² S ¹ C ⁴ C ⁷	178.6(1)
	C ⁶ –C ⁶	1.343(2)	C ³ C ⁴ S ¹	119.7(1)	O ¹ S ¹ C ⁴ C ⁷	49.6(1)
	C ⁶ –C ⁹	1.508(2)	C ⁷ C ⁴ S ¹	118.8(1)	N ¹ S ¹ C ⁴ C ⁷	–64.6(1)
	C ⁷ –C ⁸	1.3890(17)	N ¹ C ⁵ C ⁶	114.3(1)	N ¹ C ⁵ C ⁶ C ⁶	–119.2(2)
2	F ¹ –C ¹	1.336(1)	C ² N ¹ C ³	121.5(1)	C ³ N ¹ C ² O ¹	4.5(2)
	F ³ –C ¹	1.322(1)	F ³ C ¹ F ¹	107.2(1)	F ³ C ¹ C ² O ¹	37.5(1)
	N ¹ –C ²	1.324(1)	F ³ C ¹ C ²	111.7(1)	F ¹ C ¹ C ² O ¹	–80.9(1)
	F ² –C ¹	1.331(1)	F ¹ C ¹ C ²	109.3(1)	F ² C ¹ C ² N ¹	–22.8(1)
	O ¹ –C ²	1.227(1)	O ¹ C ² C ¹	118.6(1)	C ² N ¹ C ³ C ⁴	80.3(1)
	N ¹ –C ³	1.468(1)	N ¹ C ³ C ⁴	112.2(1)	N ¹ C ³ C ⁴ C ⁵	49.5(1)
	C ³ –C ⁴	1.516(1)	C ⁴ C ⁴ C ⁵	125.0(1)	C ³ N ¹ C ² C ¹	–172.3(1)
	C ¹ –C ²	1.538(2)	C ⁵ C ⁴ C ³	112.8(1)	F ² C ¹ C ² O ¹	160.1(1)
	C ⁴ –C ⁵	1.511(1)	C ⁴ C ⁴ C ³	122.2(1)	F ³ C ¹ C ² N ¹	–145.5(1)
	C ⁴ –C ⁴	1.343(2)	O ¹ C ² N ¹	126.6(1)	F ¹ C ¹ C ² N ¹	96.1(1)

В ИК спектре соединения **1** в KBr в области NH-колебаний наблюдается одна полоса поглощения при 3302 см^{–1}, которая соответствует валентным колебаниям NH-группы, связанной в

межмолекулярный самоассоциат посредством водородной связи N–H···O=S. В ИК спектре соединения **2** полоса поглощения NH-группы наблюдается при 3320 см^{–1}. В разбавленных растворах CCl₄

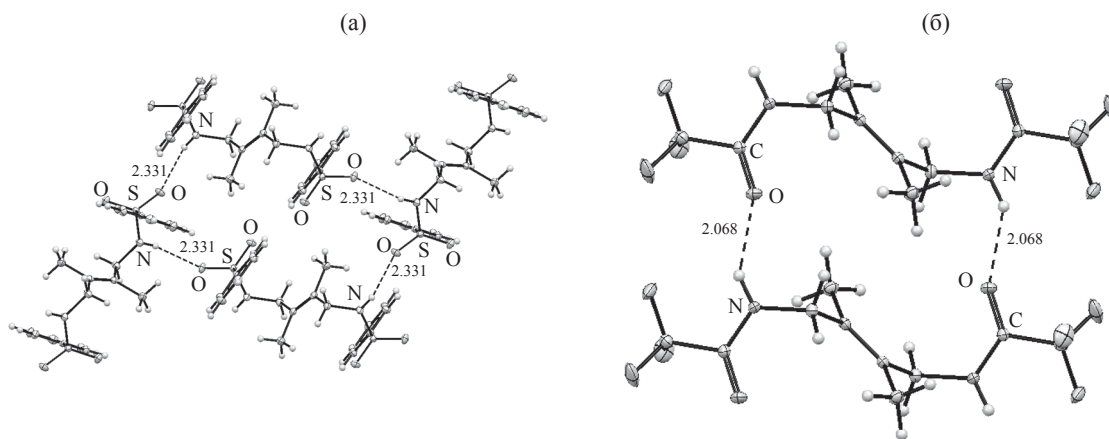
Рис. 2. Тетрамер амида **1** (а) и димер амида **2** в кристалле (б).

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные частоты валентных колебаний NH-групп амидов **1** и **2**

Амид	$\nu(\text{NH})_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu(\text{NH})_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{NH})_{\text{выч}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu(\text{NH}), \text{см}^{-1}$
	KBr	CCl_4			
1	3305	3302	–	3527, 3465	62
2	3320	3343, 3330	113	3626, 3553	73

соединение **1** полностью ассоциировано, полосы поглощения свободных NH-групп не наблюдаются даже в очень разбавленных растворах. В отличие от этого, в спектре амида **2** в CCl_4 наблюдается слабая полоса поглощения свободных NH-групп при 3443 см^{-1} , при увеличении концентрации вещества в растворе появляется полоса поглощения ассоциатов при 3330 см^{-1} , так что спектральный сдвиг $\Delta\nu(\text{NH})$ составляет $\sim 110 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, отсутствие мономерной полосы в спектре раствора амида **1** обусловлено его большей NH кислот-

ностью (pK_a бензолсульфонамида 16.1 [24], pK_a трифторацетамида 17.2 [25]), способствующей образованию ассоциатов даже в разбавленных растворах.

С целью оценки энергии образования самоассоциатов соединений **1** и **2** были проведены квантово-химические расчеты их мономерных молекул и самоассоциатов (табл. 2). В качестве расчетного метода использовали метод функционала матрицы электронной плотности (базис B3LYP/6-311G**), показавший хорошее соответствие с эксперимен-

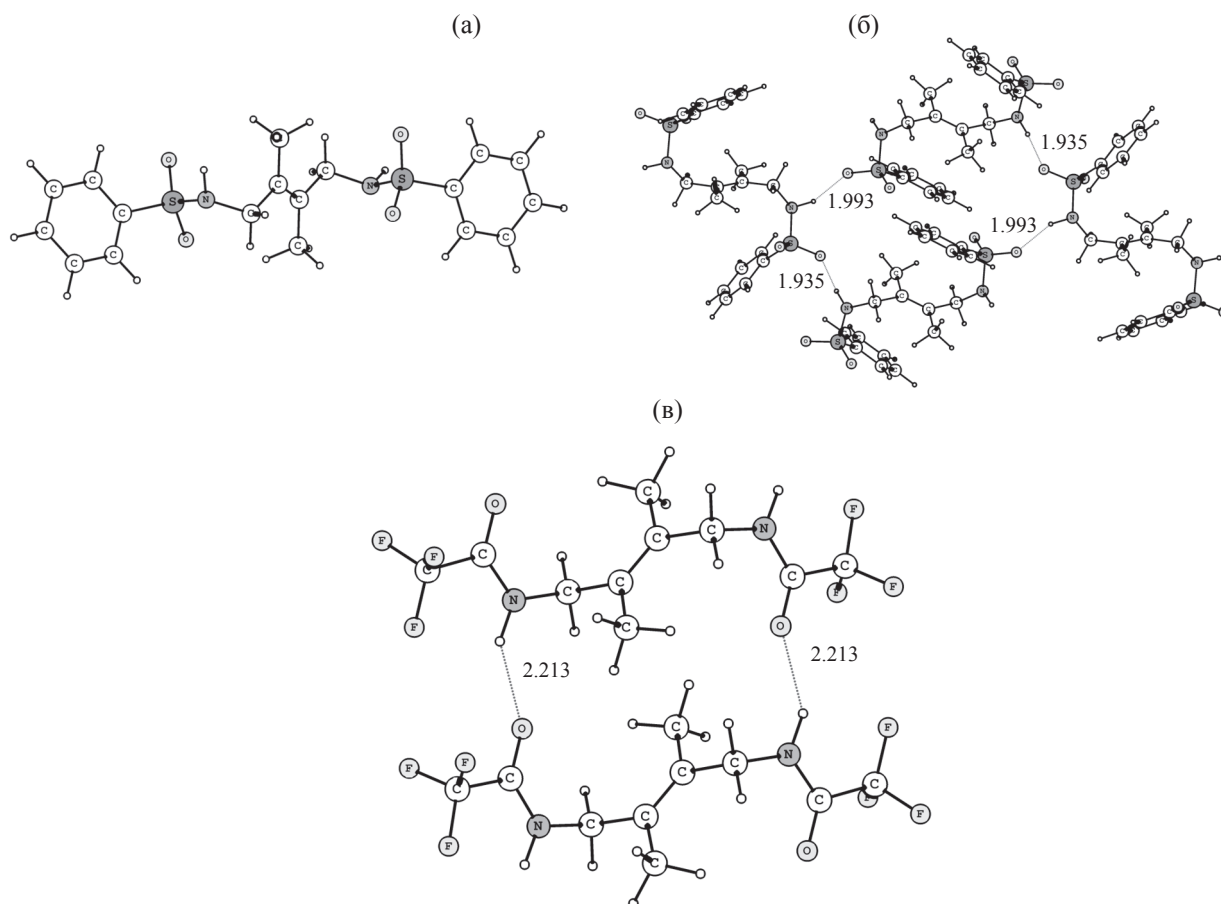
**Рис. 3.** Изменение геометрии молекулы амида **1** при оптимизации (а), тетрамер амида **1** (б) и димер амида **2** (в).

Таблица 3. Расчетные характеристики мономеров амидов **1** и **2**, их димеров и тетрамера амида **1** (B3LYP/6-311G**)

Молекула	$-E$, ат. ед.	$-\Delta E$, ккал/моль	μ , Д	d , Å ^a
1	1906.1432774	0	1.123	
Димер 1 (NH $\cdots$ O=S)	3812.3024752	9.99 (4.99)	1.790	2.078, 2.109
Тетрамер 1	7624.6336273	37.97 (9.49)	0	1.935, 1.993
2	1247.6959016	0	0.007	
Димер 2 (NH $\cdots$ O=C)	2495.4075416	9.88 (4.94)	0.001	2.213

^a Длины межмолекулярных водородных связей.

тальными данными для широкого ряда амидных структур при изучении их кислотно-основных свойств и водородных связей [26].

При оптимизации изолированной молекулы **1** ее геометрия становится подобной таковой у амида **2**, в отличие от S-образной конформации в кристалле (ср. рис. 3а и 1). Мы рассчитали тетрамер соединения **1**, взяв в качестве мономерного звена структуру на рис. 2а. Для сравнения, был также рассчитан димер соединения **1**, полученный аналогичным образом. Структура этого димера схожа со строением димера амида **2** в кристалле (рис. 2б).

Расчет выявил существенные различия между структурой и энергией тетрамера в кристалле и в газовой фазе. В качестве стартовой была использована геометрия тетрамера, полученная методом РСА. В ходе оптимизации геометрии, объем ассоциата, который можно оценить, как объем параллелепипеда, в который данная структура вписывается, увеличивается в 2–3 раза, т. е. структура тетрамера в газовой фазе более рыхлая, чем в кристалле. Очевидно, это связано с эффектами кристаллической упаковки, когда взаимодействие с окружением уплотняет тетрамер. При этом сохраняется симметричная циклическая структура ассоциата – как в кристалле, так и в газовой фазе, дипольный момент равен нулю. Сохраняются четыре межмолекулярные водородные связи N–H $\cdots$ O=S между мономерными звеньями, однако, если в кристалле все они имеют одинаковую длину 2.331 Å и являются весьма слабыми, то в газовой фазе (после оптимизации) они становятся попарно равными для противоположащих межмолекулярных водородных связей и существенно укорачиваются (до 1.935 и 1.993 Å), указывая на сильно связанную структуру Н-комплекса. На первый взгляд, это находится в некотором противоречии с более рыхлой структурой тетрамера в газовой фазе, однако на-

блюдаемое разрыхление обусловлено «расправлением» объемных арилсульфонамидных остатков, и этот эффект перевешивает небольшое сжатие за счет укорочения Н-связей.

Энергия ассоциата в ходе оптимизации понижается настолько, что это невозможно объяснить упрочнением четырех межмолекулярных водородных связей при их укорочении, и, очевидно, обусловлено снятием отталкивательных взаимодействий между фрагментами мономеров, сближенных в кристалле.

Для расчета энергии взаимодействия $E_{ВЗ}$ в водородосвязанном комплексе используют следующую формулу [27]:

$$E_{ВЗ} = E_{AB} - (E_A + E_B),$$

где E_{AB} – энергия комплекса, E_A и E_B – энергии мономеров А и В.

Для Н-комплекса, состоящего из четырех мономерных молекул, величина $E_{ВЗ}$ определяется как разница ($E_{тетрамер} - 4E_{мономер}$). В соответствии с этим, выигрыш в энергии при образовании тетрамера амида **1** составил ~9.5 ккал/моль в расчете на одну водородную связь (табл. 3), что практически вдвое больше, чем при образовании его димера (~5 ккал/моль).

По данным квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311G**), энергетический выигрыш при образовании димера амида **2** составляет 9.88 ккал/моль, что в пересчете на одну Н-связь равно 4.94 ккал/моль. Значение вычисленной длины связи в димере амида **2** коррелирует с экспериментальным (РСА). Дипольные моменты в мономере и димере амида **2** по данным расчета практически равны нулю (0.007 и 0.001 Д соответственно).

Таким образом, по данным ИК спектроскопии и квантовой химии, поведение N,N-(2,3-

диметилбут-2-ен-1,4-диил)дибензолсульфон-амида и N,N'-[(2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамида) в кристалле и растворе CCl₄ существенно отличается. Так, самоассоциат амида N,N-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-дибензолсульфонамида не диссоциирует даже в разбавленных растворах, сохраняя структуру тетрамера, наблюдаемую в кристалле. Энергия Н-связей в тетрамере по данным квантово-химических расчетов составляет ~ 10 ккал/моль. В отличие от этого, N,N'-[(2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]-бис(трифторацетамид) в разбавленных растворах существует как мономер, а энергия Н-связей в его димере составляет ~ 5 ккал/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры твердых образцов в KBr и растворов в CCl₄ различной концентрации (0.01–0.1 моль/л) получены на спектрофотометре FTIR Varian 3100. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием комплекса программ GAUSSIAN-09 [28] с полной оптимизацией геометрии.

Рентгеноструктурное исследование амидов **1** и **2** проводили на дифрактометре Bruker D8 Venture (детектор Photon 100, MoK_α-излучение, λ 0.71073 Å) с использованием сканирования по углам φ и ω. Монокристаллы амида **1** были получены кристаллизацией из изопропанола, амида **2** – из хлороформа. Структуры определены и уточнены прямым методом по программе SHELX [29]. Данные скорректированы с учетом эффектов поглощения излучения методом мультисканирования (SADABS). Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении с помощью программы SHELX [29]. Полная информация об исследованных структурах депонирована в Кембриджскую структурную базу данных [CCDC 995795 (**1**), 1483559 (**2**)].

Кристаллографические данные для соединения **1**: бесцветные призмы 0.20×0.20×0.30 мм, *T* 100 К, θ 2.78–30.36°, орторомбическая сингония, пространственная группа *Pbcn*, *a* 16.6308(9), *b* 7.6486(4), *c* 5.1157(18) Å, *V* 1862.31(17) Å³, *Z* 4, μ 0.312 мм⁻¹, *d*_{выч} 1.407 г/см³. Получено 9086 отражений, из них 2741 независимых, *R*₁ 0.0330, *S* 1.051.

Кристаллографические данные для соединения **2**: белые иглы, 0.06×0.10×0.50 мм, *T* 100 К, θ 2.86–

30.06°, триклинная сингония, пространственная группа *P*-1, *a* 5.0888(4), *b* 7.6270(6), *c* 9.1110(7) Å, α 112.328(3), β 95.026(3), γ 103.060(3)°, *V* 312.69(4) Å³, *Z* 2, μ 0.171 мм⁻¹, *d*_{выч} 1.626 г/см³. Получено 14733 отражений, из них 1835 независимых, *R*₁ 0.0367, *S* 1.070.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Астахова Вера Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9716-6004>

Лазарев Игорь Михайлович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8946-6792>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawashima K., Saito K., Ishikita H. // *Biochemistry*. 2018. Vol. 57. P. 4997. doi 10.1021/acs.biochem.8b00574
2. Chanawanno K., Blesener T.S., Schrage B.R., Nemykin V.N., Herrick R.S., Ziegler C.J. // *J. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 870. P. 121. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.06.018
3. Altaf A.A., Hamayun M., Lal B., Nawaz Tahir M., Holder A.A., Badshah A., Crans D.C. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 11769. doi 10.1039/C8DT01726C
4. Zhang W., Gu K., Hou P., Lyu X., Pan H., Shen Z., Fan X. H. // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14. P. 6774. doi 10.1039/C8SM01037D
5. Rivera A., Rojas J.J., Rios-Motta J., Bolte M. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2017. Vol. 73. P. 1692. doi 10.1107/S2056989017014943
6. Zhou Y., Wang Z., Gong S., Yu Z., Xu X. // *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1173. P. 321. doi 10.1016/j.molstruc.2018.07.012
7. Tokar A.V., Chigvintseva O.P. // *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.* 2017. Vol. 25. P. 9. doi 10.15421/081702
8. Gabr M.T., Abdel-Raziq M.S. // *Bioorg. Chem.* 2018. Vol. 80. P. 245. doi 10.1016/j.bioorg.2018.06.031
9. Admond D.A., Grant D.J.W. // *J. Pharm. Sci.* 2001. Vol. 90. P. 112. doi 10.1002/jps.1157

10. Genest D., Rochais C., Lecoutey C., Sopkova-de Oliveira Santos J., Ballandonne C., Butt-Gueulle S., Legay R., Since M., Dallemagne P. // *Med. Chem. Comm.* 2013. Vol. 4. P. 925. doi 10.1039/c3md00041a
11. Преображенская М.Н., Шаожао В., Лажско Э.И., Королев А.М., Поваров Л.С. // *Биоорг. хим.* 1995. Т. 21. № 10. С. 890.
12. Стерхова И.В., Москалик М.Ю., Шаинян Б.А. // *ЖОрХ.* 2013. Т. 49. С. 1617; Sterkhova I.V., Moskalik M.Yu., Shainyan B.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. Vol. 49. N 11. P. 1594. doi 10.1134/S1070428013110055
13. Стерхова И.В., Москалик М.Ю., Шаинян Б.А. // *ЖОрХ.* 2014. Т. 50. С. 349; Sterkhova I.V., Moskalik M.Yu., Shainyan B.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. N 3. P. 337. doi 10.1134/S1070428014030051
14. Sterkhova I.V., Nikonov A.Yu., Lazarev I.M., Smirnov V.I., Lazareva N.F. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1098. P. 408. doi 10.1016/j.molstruc.2015.06.018
15. Стерхова И.В., Никонов А.Ю., Лазарев И.М., Москалик М.Ю., Лазарева Н.Ф. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. № 7. С. 1138; Sterkhova I.V., Nikonov A.Yu., Lazarev I.M., Moskalik M.Yu., Lazareva N.F. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 7. P. 1661. doi 10.1134/S1070363215070154
16. Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // *J. Phys. Org. Chem.* 2015. Vol. 28. P. 485. doi 10.1002/poc.3441
17. Sterkhova I.V., Astakhova V.V., Shainyan B.A. // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1141. P. 351. doi 10.1016/j.molstruc.2017.03.095
18. Стерхова И.В., Астахова В.В., Шаинян Б.А. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1266; Sterkhova I.V., Astakhova V.V., Shainyan B.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 8. P. 1680. doi 10.1134/S1070363217080060
19. Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Schilde U., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70. P. 8636. doi 10.1016/j.tet.2014.09.050
20. Astakhova V.V., Moskalik M.Yu., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27. P. 293. doi 10.1016/j.mencom.2017.05.026
21. Martinez C., Martinez L., Kirsch J., Escudero-Adan E. C., Martin E., Muniz K. // *Eur. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 10. P. 2017. doi 10.1002/ejoc.201301805
22. Gowda B.T., Nayak R., Kozisek J., Tokarcik M., Fuess H. // *Acta Crystallogr. (E).* 2007. Vol. 63. P. o2967. doi 10.1107/S1600536807024221
23. Kalyanaraman B., Kispert L.D., Atwood J.L. // *Acta Crystallogr. (B).* 1978. Vol. 34. P. 1131. doi 10.1107/S0567740878005075
24. Zhao Y., Bordwell F.G., Cheng J.-P., Wang D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. P. 9125. doi 10.1021/ja971230p
25. Bordwell F.G. // *Acc. Chem. Res.* 1988. Vol. 21. P. 456. doi 10.1021/ar00156a004
26. Bryantsev V.S., Diallo M.S., Goddard W.A. // *J. Phys. Chem. (A).* 2007. Vol. 111. P. 4422. doi 10.1021/jp071040t.
27. Karthika M., Senthilkumar L., Kanakaraju R. // *Comp. Theor. Chem.* 2012. Vol. 979. P. 54. doi 10.1007/s00894-012-1742-3
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kita O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09. Revision A.01.* Gaussian Inc. Wallingford. CT. 2009.
29. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (D).* 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930

***N,N*-(2,3-Dimethylbut-2-ene-1,4-dienyl)dibenzenesulfonamide and *N,N'*-[(2*E*)-2,3-Dimethylbut-2-ene-1,4-dienyl]-bis(trifluoroacetamide): Features of Hydrogen Binding in Crystal and Solutions**

I. V. Sterkhova*, V. V. Astakhova, and I. M. Lazarev

Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

**e-mail: irina_sterkhova@irioch.irk.ru*

Received March 25, 2021; revised March 25, 2021; accepted April 15, 2021

Types of intermolecular self-associates of *N,N*-(2,3-dimethylbut-2-ene-1,4-diyl)dibenzenesulfonamide and *N,N'*-[(2*E*)-2,3-dimethylbut-2-ene-1,4-diyl]bis(trifluoroacetamide) formed in CCl₄ solutions via hydrogen bonding were studied by IR spectroscopy and quantum chemistry methods [B3LYP/6-311G(d,p)]. The data obtained were compared with the X-ray diffraction analysis data. The benzenesulfonamide derivative forms strong hydrogen-bonded tetramers, which exist not only in the crystal, but also in solution, while the self-associates of the trifluoroacetamide derivative are linked by weaker H-bonds, which are easily broken in solution upon dilution.

Keywords: *N,N*-(2,3-dimethylbut-2-ene-1,4-diyl)dibenzenesulfonamide, *N,N'*-[(2*E*)-2,3-dimethylbut-2-ene-1,4-diyl]bis(trifluoroacetamide), hydrogen binding, X-ray diffraction analysis, self-association, IR spectroscopy, quantum-chemical calculations