

На правах рукописи

**СТЕРХОВА**  
**Ирина Владимировна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ  
СТРУКТУРЫ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОАМИДОВ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия



**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2006

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук  
Шаинян Баграт Арменович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук  
Каницкая Людмила Васильевна

кандидат химических наук  
Розенцвейг Игорь Борисович

Ведущая организация

Институт физической и органической  
химии при Ростовском  
государственном университете

Защита состоится 28 ноября 2006 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан 26 октября 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета д.х.н.



Тимохина Л. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Структуру вещества в растворах можно исследовать на разных иерархических уровнях. Молекулярный уровень предполагает рассмотрение молекул растворенного вещества как кинетически независимых частиц. Надмолекулярный уровень означает изучение ассоциатов, образуемых молекулами растворенного вещества друг с другом, или с растворителем, а также анализ взаимодействия отдельных участков большой молекулы, придающего всей структуре устойчивую форму. Такие взаимодействия должны быть достаточно сильными, чтобы обеспечивать устойчивость надмолекулярных структур. Их реализация наиболее вероятна в системах, включающих молекулы с группами, обладающими ярко выраженным кислотным (электроноакцепторным) и основным (электронодонорным) характером. В структуре перфторалкансульфонамидов такие центры имеются – это группы NH, электроноакцепторный характер которых повышен за счёт атомов фтора, поэтому необходимо проводить исследования возможных надмолекулярных структур данных соединений в различных средах. В целом исследования строения различных соединений в растворах на надмолекулярном уровне существенно отстают от аналогичных исследований на молекулярном уровне, следовательно, изучение процессов гомо- и гетероассоциации в растворах, установление взаимосвязи между молекулярным строением субъединиц и свойствами образуемых ими ассоциатов является актуальной задачей.

**Цель работы.** Цель настоящей работы заключается в установлении молекулярного строения гомоассоциатов и сольватных комплексов трифторметансульфонамида и его производных: N-метилтрифторметансульфонамида, бис(трифторметансульфониламино)метана, N-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифторметансульфонамида и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида, а также в определении их энергетических характеристик. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- проанализировать пространственное строение изолированных молекул названных амидов.
- исследовать строение, свойства и спектральные характеристики гомоассоциатов трифторметансульфонамида и N-метилтрифторметансульфонамида и влияние на них неспецифической и специфической сольватации.
- изучить N-донорную способность N-метилтрифторметансульфонамида.

**Научная новизна.** Впервые показано многообразие надмолекулярных структур трифторметансульфонамидов, возникающих за счёт водородных связей. Благодаря высокой N-донорной способности трифторметансульфонамида и его N-метилзамещенного даже в парах для них существует равновесие между мономерными молекулами и различными ассоциатами (целочечными и циклическими димерами, тримерами и тетрамерами).

Установлена зависимость надмолекулярной структуры трифторметансульфонамидов от полярности/поляризуемости и электронодонорных свойств растворителя, в частности, превращение в протофильной среде гомоассоциатов трифторметансульфонамида в гетероассоциаты – сольватные H-комплексы различного состава.

Найдена энергия образования цепочечного димера N-метилтрифторметансульфонамида в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , равная 20.1 кДж/моль, что на 12.0 кДж/моль превышает энергию H-связи в циклических димерах перфторированных сульфоновидов. На основании теоретического и эмпирического анализа Баджер-Бауэровского соотношения для H-

комплексов N-метилтрифторметансульфонамида с простыми эфирами получено уравнение, позволяющее оценить энергию водородной связи в H-комплексе по спектральному сдвигу. Как H-донор N-метилтрифторметансульфонамид превосходит фенол и фторфенол и уступает в этом отношении 4-нитрофенолу.

Установлено, что кислотность бис(трифторметансульфониламино)метана, N-бис-[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифторметансульфонамида и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида зависит от их молекулярного строения.

**Практическая ценность работы.** Развиты представления о надмолекулярной структуре перфторалкансульфонамидов. Результаты работы могут служить качественной и количественной основой при интерпретации спектральных характеристик сольватных комплексов с двухцентральной и бифуркационной водородной связью и расширяют сложившиеся взгляды на механизм специфической сольватации сульфонамидов.

**Публикации.** Результаты исследования отражены в 4 статьях, опубликованных в центральных журналах, и тезисах 3 докладов на Всероссийской и международных конференциях.

**Апробация работы.** Материалы работы обсуждались на международных конференциях "17<sup>th</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry" (Shanghai, 2005), "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности" (Санкт-Петербург, 2006) и 7-ой Всероссийской конференции "Химия фтора" (Москва, 2006).

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Глава 1 посвящена обзору литературных данных по влиянию гомоассоциации и различных видов сольватации на физико-химические характеристики органических соединений – от карбоновых кислот до перфторалкансульфонамидов, что логически подводит к постановке задачи исследования. В главе 2 описаны используемые экспериментальные и расчетные методики. В главе 3 изложены результаты исследования молекулярного строения трифторметансульфонамида и его гомоассоциатов, спектральных и структурных характеристик их H-комплексов с протофильными растворителями. В главе 4 представлены данные о спектральных особенностях и строении гомоассоциатов N-метилтрифторметансульфонамида, рассмотрены его сольватные H-комплексы в апротонных протофильных средах, рассчитаны энергии образования димеров. Глава 5 посвящена оценке H-донорной способности N-метилтрифторметансульфонамида на примере его H-комплексов с простыми эфирами. В главе 6 представлены результаты изучения молекулярной и надмолекулярной структуры бис(трифторметансульфонил-амино)метана, N-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифторметансульфонамида и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида.

Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц, 14 рисунков и список литературы из 180 наименований.

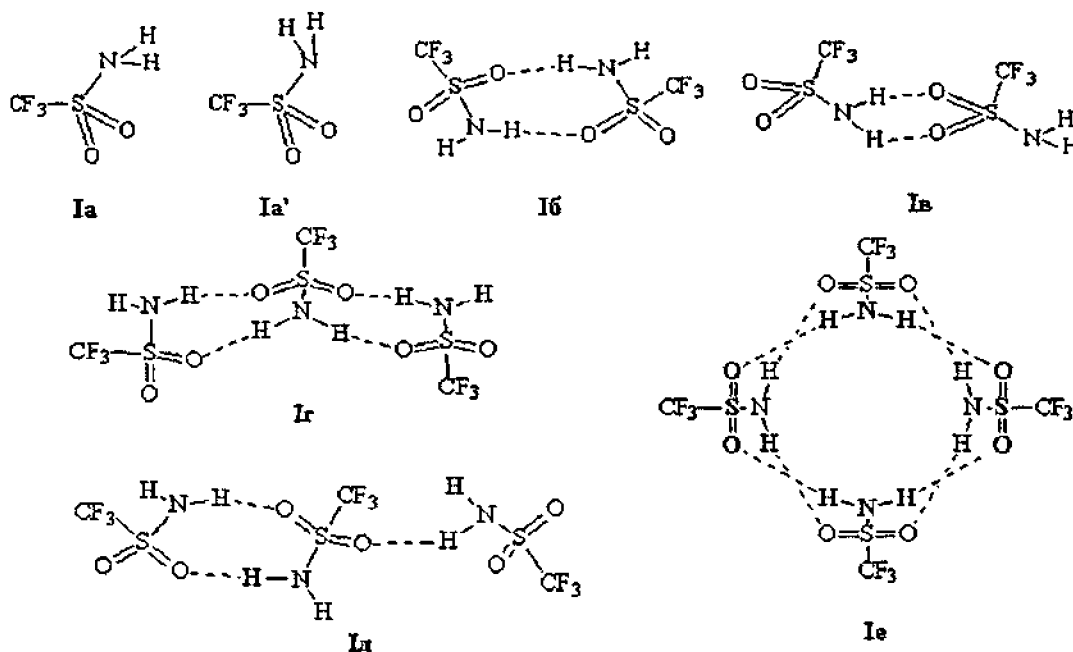
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Гомоассоциация трифторметансульфонамида

Ранее методами ИК-спектроскопии и квантовохимических расчётов (B3LYP/6-31G\*) установлено, что трифторметансульфонамид I в парах при 385-485K

существует в виде равновесной смеси мономерной формы и гомоассоциатов.\* В парах при  $T > 440\text{K}$  основной является мономерная форма, при понижении температуры до  $435\text{--}385\text{K}$  возникает сложная равновесная смесь, состоящая из мономера, димеров и тримеров. Нами изучено поведение амида I в инертных и протофильных средах. Установлено, что различные гомоассоциаты трифторметансульфонамида (Ia-Ie) образуются за счет водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ , поэтому в качестве параметра, характеризующего их строение, использованы частоты валентных колебаний свободных и связанных групп NH. 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  $\sim 24.0$  кДж/моль в пересчете на одну H-связь, однако их дипольные моменты ( $\mu$ ) существенно отличаются.

| (B3LYP/6-31G*)                    | (Ia) | (Ia') | (Iб) | (Iв) | (Iг) | (Iд) | (Iе) |
|-----------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|
| $-\Delta E_{\text{H}}$ , кДж/моль | 0    | 3.3   | 26.0 | 21.8 | 23.9 | 21.5 | 23.4 |
| $\mu$ , Д                         | 3.36 | 4.23  | 0.36 | 9.54 | 3.16 | 3.75 | 0.05 |



В ИК-спектрах данного амида в области частот  $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  наблюдается достаточно сложная картина, представляющая собой набор перекрывающихся друг с другом полос поглощения (табл. 1).

В ИК спектрах сильно разбавленных растворов амида I в  $\text{CCl}_4$  наблюдаются лишь две полосы, отвечающие валентным колебаниям группы  $\text{NH}_2$ , с максимумами

\* [Чипанина Н.Н., Шерстянникова Л.В., Данилевич Ю.С., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. // ЖОХ. – 2004. – Т. 74. – № 4. – С. 637-641].

при 3475 и 3366  $\text{см}^{-1}$ . Увеличение концентрации приводит к появлению двух дополнительных полос с максимумами поглощения при более низких частотах (3387 и 3280  $\text{см}^{-1}$ ) и при концентрациях выше 0.01 моль/л они преобладают. Аналогичная картина наблюдается для растворов в амида I  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ .

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические частоты  $\nu(\text{NH})$  молекулярных форм трифторметансульфонамида Ia-e

| Среда                               | $\pi^*$ | $\nu(\text{NH}_2)$ , $\text{см}^{-1}$                                                         | Молекула    | $\nu(\text{NH}_2)$ , $\text{см}^{-1}$ (B3LYP/6-31G*)         |
|-------------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------|
| Газ                                 | -1.10   | 3500, 3398                                                                                    | Ia          | 3633, 3516                                                   |
| $\text{CCl}_4$                      | 0.28    | 3475 <sup>a</sup> , 3366 <sup>a</sup><br>3387 <sup>b</sup> , 3280 <sup>b</sup>                | Ia<br>Ie    | 3507, 3505, 3492, 3488,<br>3411, 3389, 3388, 3379            |
| $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  | 0.28    | 3465 <sup>a</sup> , 3358 <sup>a</sup><br>3389 <sup>b</sup> , 3279 <sup>b</sup>                | Ia<br>Ie    |                                                              |
| $\text{CHCl}_3$                     | 0.58    | 3463, 3350<br>~3470 <sup>a</sup> , 3419 <sup>a</sup><br>3350 <sup>a</sup> , 3284 <sup>a</sup> | Ia<br>Iг    | 3611, 3607, 3506, 3437, 3425, 3391                           |
| $\text{C}_2\text{HCl}_5$            | 0.62    | 3463, 3353                                                                                    | Ia          |                                                              |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ | 0.81    | 3432, 3315<br>3380 <sup>a</sup> , 3280 <sup>a</sup>                                           | Ia+Iв<br>Ie | 3648, 3603, 3524, 3493 <sup>г</sup>                          |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$            | 0.82    | 3449, 3334                                                                                    | Ia          |                                                              |
| $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$        | 0.95    | 3455, 3343                                                                                    | Ia          |                                                              |
|                                     |         |                                                                                               | Iб<br>Iд    | 3609, 3608, 3426, 3405<br>3612, 3609, 3607, 3461, 3436, 3400 |

Примечания: а) концентрация ~0.002 моль/л; б) концентрация ~0.02 моль/л; в) при 255 К; г) частоты для формы (Iв); д) при 237 К.

Линейная зависимость положения полос валентных колебаний связей NH трифторметансульфонамида в парах при 458 К, в растворах  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , от параметра полярности/поляризуемости среды Камлета-Тафта  $\pi^*$  служит прямым доводом в пользу принадлежности анализируемых полос мономеру трифторметансульфонамида.

$$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) = (3475 \pm 3) - (24 \pm 4)\pi^* \quad r = 0.967 \quad S_d = 6 \quad n = 5 \quad (1)$$

$$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2) = (3367 \pm 3) - (29 \pm 4)\pi^* \quad r = 0.969 \quad S_d = 7 \quad n = 5 \quad (2)$$

Две дополнительные полосы, возникающие в спектрах растворов амида I в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  при высоких концентрациях и смещенные к низким частотам в сравнении с полосами мономера, свидетельствуют об образовании одного из гомоассоциатов трифторметансульфонамида. Судя по одинаковому их сдвигу относительно мономерных полос (в  $\text{CCl}_4$  – 88 и 86  $\text{см}^{-1}$ , в  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  – 76 и 79  $\text{см}^{-1}$ ), он не может содержать несвязанных атомов водорода аминогруппы. Этому требованию отвечает циклический тетрамер Ie, имеющий симметрию  $\text{C}_5$ . Исследования методом диэлектрострии подтверждают сделанное заключение. Измеренный в растворе  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  при концентрации 0.003 моль/л дипольный момент ( $\mu = 2.1$  Д) оказался значительно

ниже присущего мономеру ( $\mu = 3.6$  Д). Это обусловлено присутствием в низкополярном растворителе наряду с мономером циклического гомоассоциата с нулевым дипольным моментом.

Гомоассоциат иного типа стабилизируется в  $\text{CHCl}_3$  ( $\pi^* 0.58$ ), молекулы которого сами способны образовывать водородные связи. Высокочастотная ИК полоса колебаний  $\nu(\text{NH}_2)$  нового ассоциата смещена к меньшим частотам относительно мономерной более чем на  $30 \text{ см}^{-1}$ , поэтому максимумы полос мономера и ассоциата наблюдаются отдельно. При понижении температуры в  $\text{CHCl}_3$  наблюдается рост интенсивности полос поглощения ассоциата амида I. При 255K порядок частот и соотношение интенсивностей этих полос удовлетворительно соответствуют данным расчета колебательного спектра циклического тримера (Iг). Как и следовало ожидать, свободные связи NH тримера (Iг) характеризуются частотами, смещенными к низким значениям относительно мономерной всего на  $\sim 25 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектрах растворов амида I в  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , независимо от концентрации регистрируются только две широкие асимметричные полосы. Значения частот, измеренных в 1,2-дихлорэтаноле, не удовлетворяют уравнениям (1) и (2). Согласно расчетам, такое искажение спектра мономера возможно лишь при условии образования цепочечного димера Iв (табл.1).

Наиболее сложной является ситуация со спектрами в *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  и *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , т. е. в средах промежуточной полярности ( $0.3 < \pi^* < 0.5$ ). Измеренные в этих растворителях значения  $\nu(\text{NH})$  не подчиняются уравнениям (1) и (2). Обе полосы сильно уширены, что позволяет предполагать наличие нескольких типов ассоциатов. Установить их строение не удалось, но выявлен ряд аналогий с растворами в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  и сделано предположение, что в средах промежуточной полярности реализуется сложное равновесие, в котором участвуют как минимум три частицы: мономер, циклический тример (Iг) и циклический тетрамер (Iе).

Равновесие мономера с циклическим тетрамером в низкополярных инертных растворителях обнаружены нами и для пентафторэтансульфонамида  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ . Соотношение интенсивностей соответствующих полос в ИК спектрах этого соединения показывает, что доля его гомоассоциатов в растворе  $\text{CCl}_4$  существенно меньше по сравнению с трифторметансульфонамидом. В высокополярных растворителях мономер пентафторэтансульфонамида является практически единственной частицей.

Таким образом, в инертных растворителях трифторметансульфонамид существует в виде равновесной смеси мономера и гомоассоциатов, строение которых определяется полярностью среды. В малополярных  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  образуется циклический тетрамер Iе; в промежуточном по полярности  $\text{CHCl}_3$  – циклические тримеры Iд с одним свободным атомом водорода группы  $\text{NH}_2$ ; в высокополярных  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  – цепочечные димеры Iв, стабилизируемые в полярных средах за счет их большого дипольного момента.

### Сольватные H-комплексы трифторметансульфонамида и его циклического димера

Строение сольватных комплексов и тип образующихся в них H-связей (двух- или трехцентровых) зависят от сродства к протону растворителя и от состава комплексов. С целью выяснения строения и энергетики сольватных H-комплексов

трифторметансульфонамида и его циклического димера при взаимодействии с протофильными растворителями нами выполнено экспериментально-теоретическое исследование их возможных структур. Для исследования пути распада циклического димера под действием протофильного растворителя в качестве основания был выбран 1,4-диоксан.

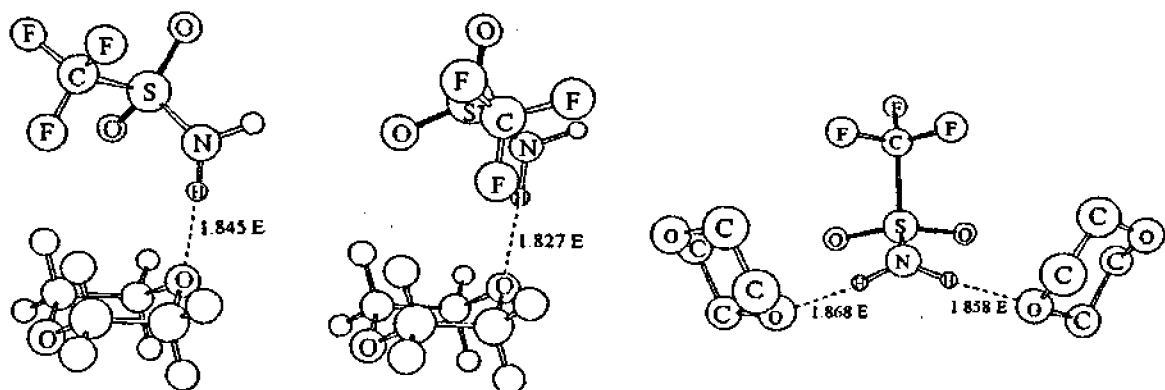
Дипольный момент амида I, измеренный в разбавленном растворе в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , где он, по данным ИК спектроскопии, существует в мономерной форме, равен 3.60 Д. В бензоле он увеличивается до 3.76 Д. Исходя только из полярности/поляризуемости бензола, можно было ожидать, что в нем будут существовать малополярные циклические гомоассоциаты ( $\mu < 0.3$  Д). О наличии мономерной формы этого амида в бензольном растворе свидетельствуют также данные ИК спектроскопии. В ИК спектрах его растворов в бензоле присутствует дублетная полоса с  $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$  3414 и  $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$  3306  $\text{cm}^{-1}$ . Эти значения смещены к низким частотам относительно аналогичных полос в спектрах растворов амида I в инертных растворителях  $\text{CCl}_4$  (3475, 3366  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3449, 3334  $\text{cm}^{-1}$ ), характеризующих неспецифически сольватированные мономеры (табл. 2). Низкочастотный сдвиг полос поглощения в протофильной среде на 110-120  $\text{cm}^{-1}$  происходит за счет специфического взаимодействия с молекулами растворителя, чье сродство к водородной связи количественно характеризуется сольватохромным параметром Камлета-Тафта  $\beta$ .

Таблица 2. Частоты  $\nu\text{NH}$  в ИК спектрах растворов трифторметансульфонамида

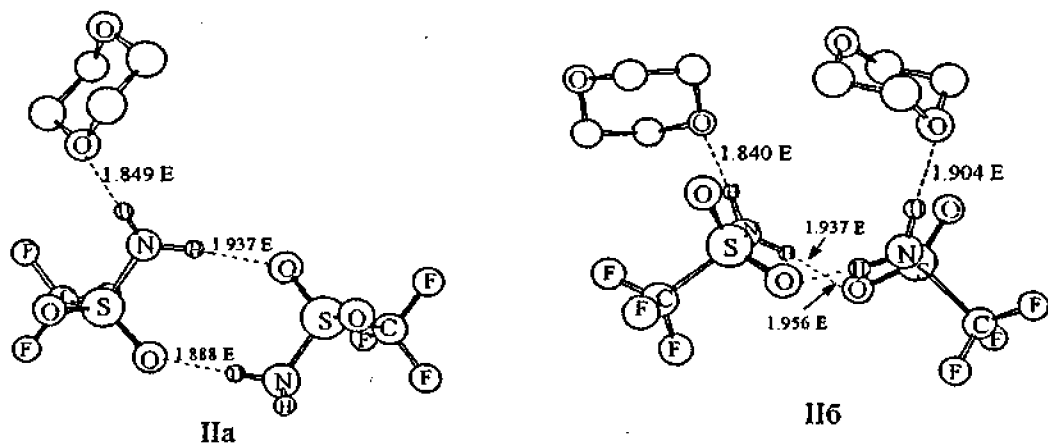
| Растворитель             | $\beta$ | $\pi^*$ | $\nu\text{NH}, \text{cm}^{-1}$ |      | $\Delta\nu\text{NH}, \text{cm}^{-1}$ |
|--------------------------|---------|---------|--------------------------------|------|--------------------------------------|
| $\text{CCl}_4$           | 0       | 0.28    | 3475                           | 3360 | 115                                  |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 0       | 0.82    | 3449                           | 3334 | 115                                  |
| Хлорбензол               | 0.07    | 0.71    | 3441                           | 3324 | 117                                  |
| Бензол                   | 0.10    | 0.59    | 3414                           | 3306 | 108                                  |
| Толуол                   | 0.11    | 0.54    | 3404                           | 3293 | 111                                  |
| м-Ксилол                 | 0.12    | 0.47    | 3392                           | 3283 | 109                                  |
| п-Ксилол                 | 0.12    | 0.43    | 3392                           | 3286 | 106                                  |
| Нитрометан               | 0.25    | 0.85    | 3398                           | 3280 | 118                                  |
| Нитробензол              | 0.30    | 1.01    | 3392                           | 3268 | 124                                  |

Расчет дает для молекулы трифторметансульфонамида два инвертомера с разницей энергий 3.3 кДж/моль. Водородная связь в его сольватных комплексах с диоксаном состава 1:1 линейна. В комплексах состава 1:2 каждая Н-связь несколько удлиняется и ослабляется по сравнению с комплексами состава 1:1. Комплекс состава 1:2 резко отличается от комплекса состава 1:1 колебательным интервалом между частотами  $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$  и  $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$  (~110 против ~320  $\text{cm}^{-1}$ ).

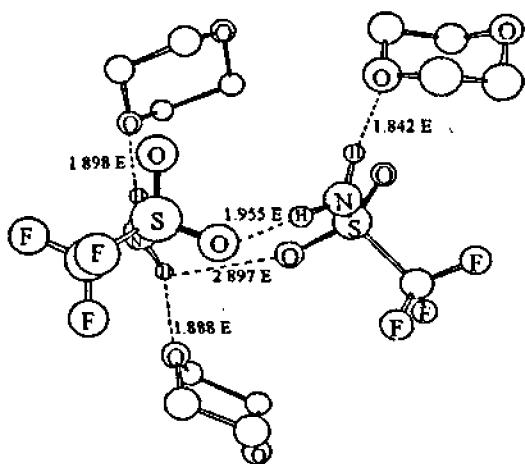




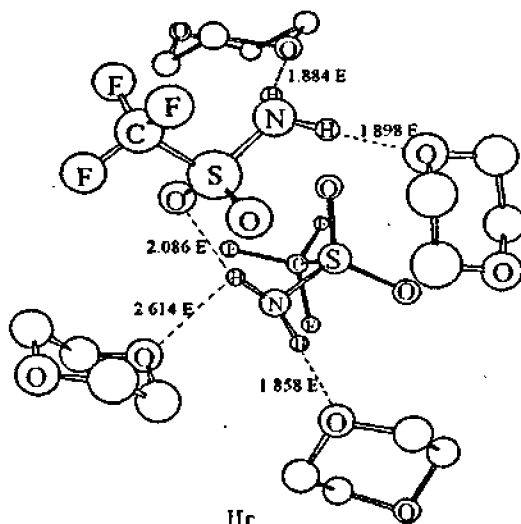
Циклический димер трифторметансульфонамида II может образовывать с протопфильными растворителями гетероассоциаты разного состава с двух- или трехцентровой Н-связью. Энергетически наиболее выгоден комплекс димера с одной молекулой диоксана IIIa. При этом одна из Н-связей цикла ослабляется, а другая упрочняется. Ослабление Н-связи цикла при образовании межмолекулярной Н-связи характерно и для комплекса состава 1:2 IIIб. В нем межмолекулярные Н-связи становятся короче ( $r_{\text{H}\cdots\text{O}}$  1.840 и 1.904 Å), а Н-связи цикла еще длиннее (1.937 и 1.956 Å). Соответственно растет и энергия образования комплекса. В расчете на одну Н-связь (41.3 кДж/моль) она практически равна таковой для мономерных Н-комплексов.



Качественно иная ситуация возникает при образовании комплекса IIIв. Третья молекула основания координирует с мостиковым атомом водорода димера II с раскрытием Н-связанного цикла и образованием комплекса с тремя двухцентровыми Н-связями. В комплексе состава 1:4 IIIг образуется бифуркационная Н-связь с участием мостикового атома водорода димера. Таким образом, распад циклического димера трифторметансульфонамида происходит в его ассоциате с 1,4-диоксаном состава 1:3.



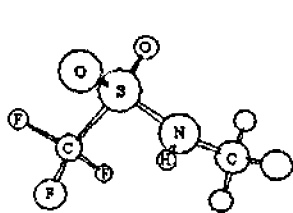
IIIa



IIIб

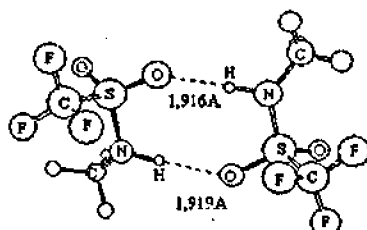
### Гомоассоциации N-метилтрифторметансульфонамида

Молекулы N-метилтрифторметансульфонамида **III** могут давать два типа гомоассоциатов – циклический **IIIa** и цепочечный димеры **IIIб**. В парах и неполярных средах преобладает циклический димер **IIIa**, в более полярном дихлорметане равновесие смещено в сторону мономера и цепочечного димера, обладающих большим дипольным моментом.



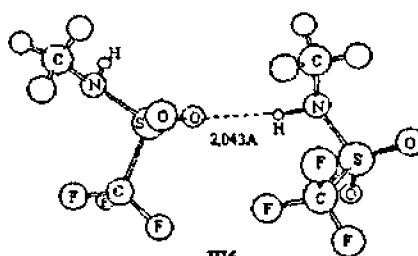
III

$\Delta E$  0 кДж/моль;  
 $\mu$  9.17 Д



IIIa

$-\Delta E$  51.8 кДж/моль;  
 $\mu$  0.52 Д



IIIб

$-\Delta E$  26.2 кДж/моль;  
 $\mu$  3.88 Д

В ИК спектре раствора амида **III** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  полосы валентных колебаний свободных и ассоциированных групп NH, наблюдаются в интервале  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  и перекрываются между собой. Разделение их на два компонента лоренцевской формы даёт полосы  $3380\text{ см}^{-1}$ ,  $[\nu(\text{NH})_{\text{св}}]$  и  $3330\text{ см}^{-1}$ ,  $[\nu(\text{NH})_{\text{асс}}]$ . Относительная интенсивность низкочастотного компонента возрастает при увеличении концентрации раствора и понижении его температуры, что говорит о росте доли цепочечного димера **IIIб**. Высокочастотный компонент обусловлен колебаниями  $\nu(\text{NH})$  свободных групп NH мономера и цепочечного димера.

Энтальпия образования цепочечного димера **IIIб** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , определенная по уравнению Вант-Гоффа, составляет  $20.2 \pm 2.0$  кДж/моль. Следовательно, прочность Н-связи в цепочечном димере **IIIб** весьма велика, и, следовательно, высокая Н-донорная способность группы NH этого соединения компенсирует низкую основность атома кислорода группы  $\text{SO}_2$ . Согласно расчету энергия Н-связи цепочечного димера составляет 26.2 кДж/моль, что практически совпадает с вычисленным для одной Н-

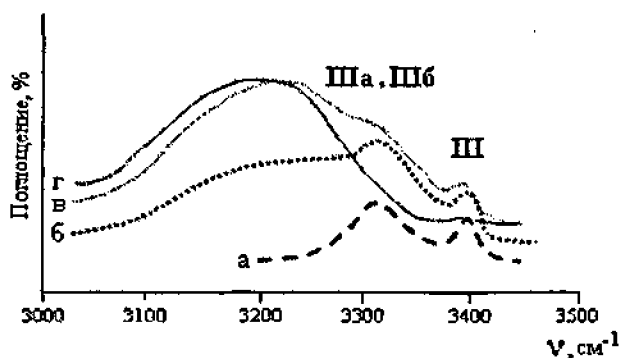
связи циклического димера этого соединения (25.9 кДж/моль). Энтальпия образования циклического димера IIIa в CCl<sub>4</sub> вычислена по уравнению Вант-Гоффа и равна 30.5±6.3 кДж/моль.

### Сольватные Н-комплексы N-метилтрифторметансульфонамида

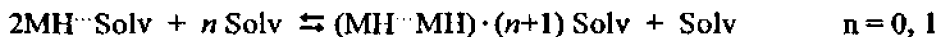
В гексане одновременно существуют мономер амида III, его циклический IIIa и цепочечный IIIб димеры, причем первый, как и следовало ожидать, преобладает. Однако в растворителях с  $\pi^* > 0.5$  (CHCl<sub>3</sub>) полоса поглощения димера IIIa практически исчезает.

При двукратном мольном избытке 2-бутанона по отношению к амиду III исчезают полосы димеров и сохраняется полоса мономера при ~3400 см<sup>-1</sup> (рис. 1). Следовательно, в присутствии достаточно сильного Н-акцептора свободные димеры не могут существовать даже в низкополярном CCl<sub>4</sub>, что качественно согласуется с теоретическими выводами. Исчезновение полос поглощения димеров сопровождается появлением составной полосы при 3100-3300 см<sup>-1</sup>, относительная интенсивность которой повышается с ростом содержания 2-бутанона в смеси (рис. 1), что указывает на образование Н-комплексов. При дальнейшем увеличении содержания 2-бутанона исчезает и полоса мономера, т.е. при высоком содержании основания равновесие сдвигается в сторону Н-комплексов. Соотношение инертного и протопфильного растворителей в смеси слабо влияет на характеристики компонентов наблюдаемой полосы.

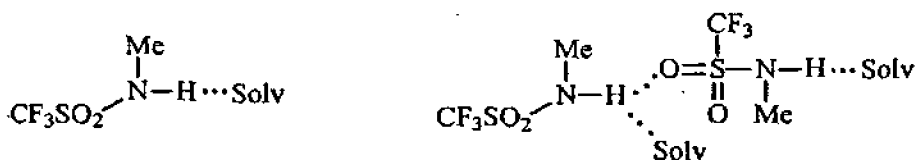
Рис.1. ИК-спектры в области  $\nu(\text{NH})$  растворов N-метилтрифламида и 2-бутанона в CCl<sub>4</sub>. Соотношение (об.) Н-донора и Н-акцептора: а – 1:0, б – 1:1, в – 1:1.8, г – 1:3.



Аналогичная картина наблюдается при титровании 2-бутанонам раствором амида III в CHCl<sub>3</sub>, а также для ряда других Н-акцепторов. Наиболее вероятной причиной дублетного характера ИК полосы амида III в протопфильных растворителях является наличие равновесия между мономерным Н-комплексом и Н-комплексом (или несколькими сольватными комплексами) его цепочечного димера:

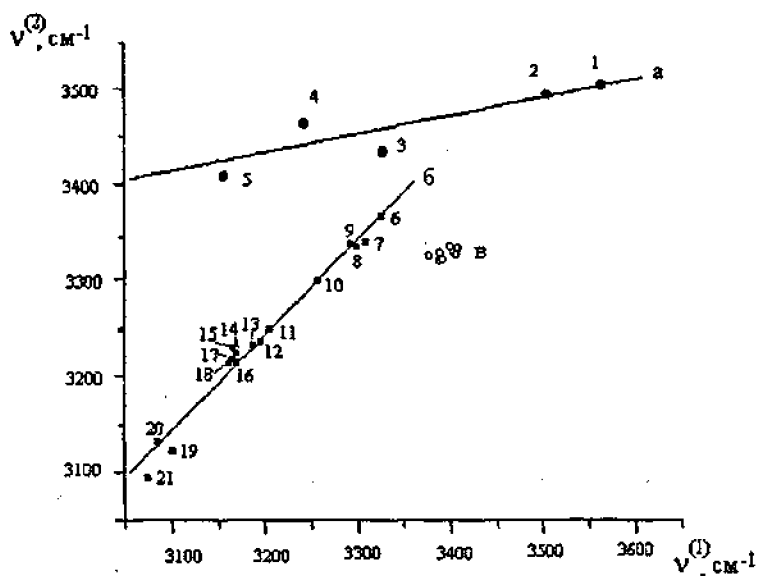


Независимо от природы протопфильного растворителя (кетоны, простые и сложные эфиры, амиды, нитрилы) полоса  $\nu(\text{NH})$  остается двухкомпонентной. Ее низкочастотный компонент относится к суперпозиции полос поглощения Н-комплекса мономера и Н-комплекса цепочечного димера с участием его свободной группы NH. Высокочастотный обусловлен колебаниями  $\nu(\text{NH})$  мостиковой группы NH · O цепочечного димера IIIб. Водородная связь может быть двухцентровой ( $n = 0$ ) или бифуркационной ( $n = 1$ ).



Ряд факторов указывает на предпочтительность Н-комплекса димера Шб именно с бифуркационной водородной связью. Из корреляции вычисленных частот терминальной  $\nu^{(1)}$  и мостиковой  $\nu^{(2)}$  групп NH для Н-комплекса димера с двухцентровой Н-связью видно, что частота  $\nu^{(1)}$  в пять раз чувствительнее к влиянию растворителя, чем частота  $\nu^{(2)}$  (рис. 2.а). Наклон прямой, отражающей экспериментальную зависимость между низкочастотным и высокочастотным компонентами  $\nu^{(1)}$  и  $\nu^{(2)}$  дублетной полосы (рис. 2.б) близок к единице. Это характерно для Н-комплекса с бифуркационной связью состава 1:2, потому что в нем обе NH-группы связаны с молекулой растворителя и более однотипны, чем в комплексе 1:1. Если бы в растворах N-метилтрифторметансульфонамида в протофильной среде существовал Н-комплекс состава 1:1 с двухцентровой Н-связью, то по мере понижения основности растворителя экспериментальная зависимость должна была экстраполироваться к инертной среде, в которой существует цепочечный димер (рис. 2.в), что на самом деле не выполняется.

Рис. 2. а – вычисленные частоты  $\nu(\text{NH})$  для комплексов димера  $\text{NH}\cdots\text{NH}\cdots\text{A}$ ;  $\nu^{(2)}$  – частота  $\nu(\text{NH})$  мостиковой группы  $\text{NH}\cdots\text{M}$ ,  $\nu^{(1)}$  – частота  $\nu(\text{NH})$  терминальной группы  $\text{NH}\cdots\text{A}$ . 1 – без растворителя, 2 –  $\text{COCl}_2$ , 3 –  $\text{CH}_2\text{O}$ , 4 – ДМСО, 5 – циклопентанон. 6 – экспериментальные данные для Н-комплексов димера Шб;  $\nu^{(2)}$  – высокочастотная полоса,  $\nu^{(1)}$  – низкочастотная полоса. 6 –  $\text{PhCOCl}$ , 7 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOEt}$ , 8 –  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 9 – нитробензол, 10 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOEt}$ , 11 – пропиленкарбонат, 12 – бутилацетат, 13 – этилацетат, 14 –  $\text{MeC(O)Et}$ , 15 –  $\text{PhC(O)Me}$ , 16 – ацетон, 17 –  $\gamma$ -бутиролактон, 18 – циклогексанон, 19 – ДМФА, 20 – диметилацетамид, 21 – N,N-тетраметилмочевина. в – свободный цепочечный димер в инертных средах.



### N-Метилтрифторметансульфонамид как донор водородной связи

Для установления протодонорных свойств N-метилтрифторметансульфонамида, строения Н-комплексов его гомоассоциатов в протофильных средах и классификации его как донора водородной связи в ряду NH и OH-содержащих соединений исследовано его сольватохромное поведение методом ИК спектроскопии. Влияние протофильной среды на положение полосы  $\nu(\text{XH})$  протодоноров описывается сольватохромным уравнением Камлета-Тафта:

$$\nu_{\text{XH}} = \nu^{\circ}_{\text{XH}} - s\pi^* - b\beta - e\xi \quad (3)$$

где  $\nu^{\circ}_{\text{XH}}$  – частота  $\nu(\text{XH})$  в циклогексане,  $s$ ,  $b$  и  $e$  – константы, характеризующие протонодонор,  $\pi^*$  – параметр полярности/поляризуемости среды,  $\beta$  – H-донорная способность растворителя,  $\xi$  – мера ковалентности координационной связи с растворителем.

Сольватохромия низкочастотного компонента дублетной полосы в ИК спектрах амида III в протофильных средах, отвечающего наложению полос поглощения  $\nu(\text{NH})$  H-комплекса мономера и H-комплекса цепочечного димера, не зависит от параметра  $\pi^*$ .

$$\nu_{\text{NH}} = (3351 \pm 13) - (496 \pm 33)\beta \quad r = 0.984 \quad \text{Se} = 14 \quad n = 9 \quad (4)$$

Аналогичные уравнения были получены для приведенных в табл. 3 NH- и OH-протонодоноров. Сравнение величин  $b$ , отражающих чувствительность значений  $\nu(\text{NH})$  к влиянию растворителя, показывает, что амид III как донор водородной связи превосходит почти все остальные H-доноры, уступая лишь 4-нитрофенолу.

Таблица 3. Средство к водородной связи различных H-доноров

| H-Донор                             | b      |
|-------------------------------------|--------|
| 4-Нитрофенилгидразон ацетона        | 159±15 |
| 4-Нитрофенилгидразон циклогексанола | 174±17 |
| Ацетанилид                          | 182±8  |
| Метанол                             | 226±17 |
| n-Бутанол                           | 230±17 |
| 2,5-Диметил-4-нитропиразол          | 359±11 |
| Фенол                               | 401±20 |
| 4-Фторфенол                         | 415±20 |
| 4-Нитрофенол                        | 654±25 |

Сольватохромия высокочастотного компонента, отвечающего колебаниям  $\nu(\text{NH})$  мостиковой группы  $\text{NH}\cdots\text{O}$  в H-комплексе цепочечного димера амида III в протофильных средах, описывается уравнением (5).

$$\nu_{\text{NH}} = (3423 \pm 9) - (371 \pm 19)\beta - (369 \pm 26)\xi \quad r = 0.980 \quad \text{Se} = 9 \quad n = 13 \quad (5)$$

При  $\beta \rightarrow 0$  величина  $\nu(\text{NH})$  приближается к таковой для мономера в инертных средах [уравнение (6)]

$$\nu_{\text{NH}} = (3410 \pm 1) - (31 \pm 2)\pi^* \quad r = 0.985 \quad \text{Se} = 4 \quad n = 8 \quad (6)$$

Специфические сольватохромные эффекты для низкочастотного и высокочастотного компонентов близки между собой (уравнения 4, 5). Это указывает на однотипный характер взаимодействия терминальной и мостиковой групп NH с растворителем и свидетельствует в пользу H-комплекса цепочечного димера состава 1:2 с бифуркационной (трехцентровой) водородной связью.

## Энергетика образования водородных связей N-метилтрифторметансульфонамида с простыми эфирами

Амид III продуцирует разнообразные по строению водородосвязанные системы. Однако сведения о термодинамике образования подобных аддуктов и прочности стабилизирующих их межмолекулярных водородных связей скудны. Нами определена энтальпия образования ( $\Delta H$ ) Н-комплексов амида III с рядом простых эфиров в  $CCl_4$  и оценены энергии водородных связей в них ( $\Delta H_{BC}$ ).

Энтальпии образования определены методом ИК спектроскопии с учетом температурной зависимости коэффициента поглощения "свободной" группы NH. Согласно расчетам, энергии образования Н-комплексов с простыми эфирами увеличиваются в ряду: MeOH < CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHMe ~ PhOH. Эксперимент дает несколько иную последовательность: CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHMe < MeOH < PhOH. Значения  $\Delta H$  у Н-комплексов амида III и фенола с одним и тем же акцептором водородной связи различаются в два-три раза, что прямо противоречит близким спектральным сдвигам для них (табл. 4).

Таблица 4. Энергетические (кДж/моль) и спектральные (см<sup>-1</sup>) характеристики Н-комплексов простых эфиров, полученные методом ИК спектроскопии

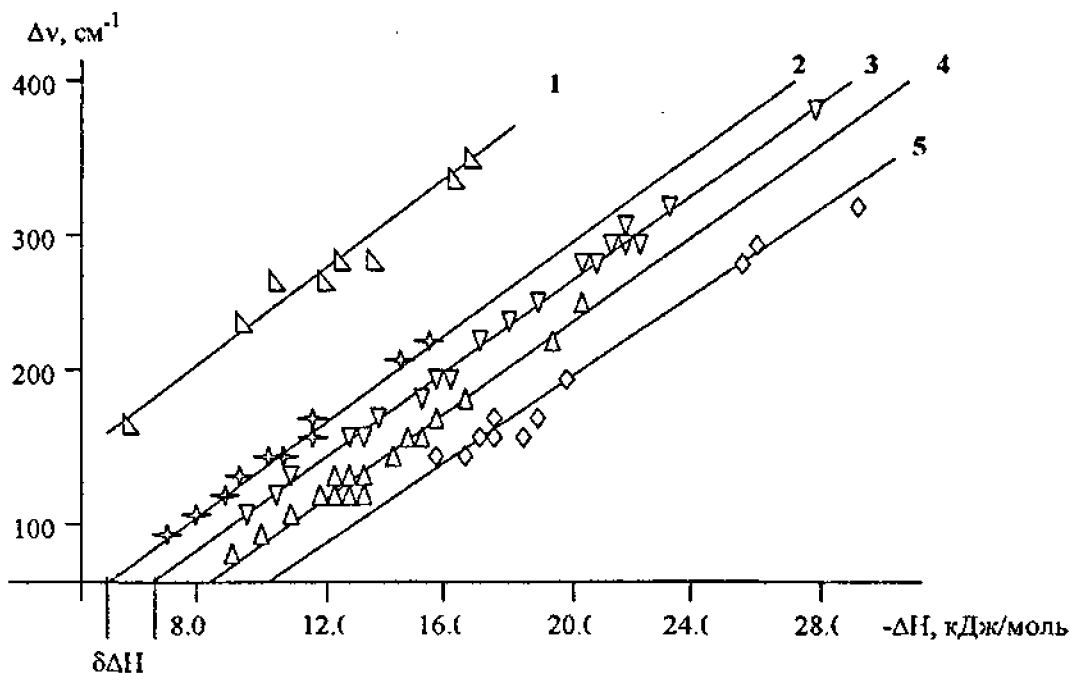
| № | Н-Донор                                | Н-Акцептор           | - $\Delta H$ | $\delta\Delta H$ | - $\Delta H_{BC}$ | $\Delta\nu_{NH}$ |
|---|----------------------------------------|----------------------|--------------|------------------|-------------------|------------------|
| 1 | CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NHMe   | Анизол               | 4.6          | 6.3              | 10.9              | 160              |
| 2 | Me <sub>2</sub> C(CCl <sub>3</sub> )OH | 1,4-Диоксан          | 12.1         | -1.3             | 10.8              | 162              |
| 3 | PhOH                                   | Дибутиловый эфир     | 23.0         | -2.9             | 20.1              | 283              |
| 4 | CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH     | Диэтиловый эфир      | 20.5         | -5.0             | 15.5              | 232              |
| 5 | MeOH                                   | Диизопропиловый эфир | 18.0         | -7.1             | 10.9              | 170              |

Уже одно это говорит об отсутствии единой (линейной или нелинейной) Баджер-Бауэровской зависимости для комплексов разных Н-доноров в растворе. Однако такая зависимость может быть получена, если учесть вклад электростатических взаимодействий в энтальпию комплексообразования. Связь между спектральным сдвигом и энтальпией образования Н-комплексов эфиров в растворе описывается семейством линейных зависимостей (рис. 3), отвечающих уравнению (7).

$$\Delta\nu_{NH} = \Delta\nu_{NH}^0 + m|\Delta H| = m|\Delta H - \delta\Delta H| \quad (7)$$

где  $m$  и  $\delta\Delta H$  - константы для отдельных подгрупп Н-комплексов. Величина  $\delta\Delta H$  определяется взаимодействиями между субъединицами комплекса. Их вклад в  $\Delta H$  может быть как стабилизирующим, так и дестабилизирующим. Величина ( $\Delta H - \delta\Delta H$ ) представляет собой энергию водородной связи ( $\Delta H_{BC}$ ).

Приведенные данные свидетельствуют, что близость спектральных сдвигов для Н-комплексов эфиров с фенолом и амидом III обусловлена близостью значений  $\Delta H_{BC}$ . При этом в случае амида III вклад электростатических взаимодействий в энтальпию комплексообразования  $\Delta H$  дестабилизирующий ( $\delta\Delta H$  6.3 кДж/моль), а в случае фенола стабилизирующий ( $\delta\Delta H$  -2.9 кДж/моль), что и объясняет большие различия ее абсолютных значений.



**Рис. 3.** Зависимость спектрального сдвига полосы поглощения  $\nu_{\text{NH}}$  от энергии водородной связи  $\Delta H_{\text{BC}}$  в Н-комплексах 1 –  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$  и  $\text{NH}=\text{C}=\text{O}$ ; 2 – разветвленные спирты и фенолы; 3, 4 – неразветвленные спирты и фенолы; 5 – комплексы с эфирами, содержащими объёмные заместители.

На основании большого количества собственных и литературных экспериментальных и теоретических данных нами установлено, что эмпирическое Баджер-Бауэровское соотношение между  $\Delta\nu_{\text{XH}}$  и  $\Delta H_{\text{BC}}$  комплексов простых эфиров выполняется для любых Н-доноров, не имеющих прочной внутримолекулярной водородной связи. Это позволяет оценивать энергию межмолекулярной водородной связи по уравнению (8) на основе одного только спектрального сдвига.

$$\Delta\nu_{\text{XH}} = (-2 \pm 3) + (63 \pm 1) |\Delta H_{\text{BC}}| \quad r = 0.991, \text{ Se} = 9, n = 90 \quad (8)$$

#### Молекулярная структура бис(трифторметансульфонил)метана и N-((трифторметилсульфонил)аминометил)ацетамида

Нами рассмотрены кислотность и молекулярное строение бис(трифторметансульфонил)амино)метана  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH})_2\text{CH}_2$  (IV), N-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифторметансульфонамида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (V) и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{NHCOCH}_3$  (VI). Эти соединения способны образовывать как межмолекулярные, так и внутримолекулярные водородные связи, поэтому основная задача состояла в установлении наличия и природы внутримолекулярных водородных связей ( $\text{NH}\cdots\text{O}$  и  $\text{NH}\cdots\text{F}$ ) и их влиянии на надмолекулярную структуру соединений.

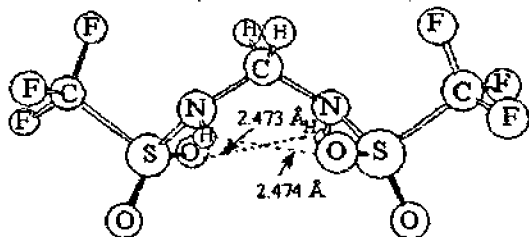
Сопоставление величин  $pK_a$  в MeOH (табл. 5)\* показывает, что кислотность амидов определяется не только электроноакцепторными свойствами заместителя R. Так, амид VI на 0.65 ед.  $pK_a$  менее кислый, чем амид IV, несмотря на более акцепторный характер группы  $CF_3SO_2$  ( $\sigma_n = 0.93$ ) по сравнению с  $CH_3CO$  ( $\sigma_n = 0.50$ ). Кроме того, кислотность амида V более чем на 2 ед.  $pK_a$  ниже, чем амида IV, хотя из величин  $pK_a$  амидов I и IV следует, что замена водорода на группу  $CH_2NHSO_2CF_3$  повышает кислотность на 0.3 ед.  $pK_a$ . Все это указывает на существенный вклад невалентных внутримолекулярных взаимодействий.

Таблица 5. Величины  $pK_a$  трифторметансульфонамидов, измеренные в воде и в метаноле

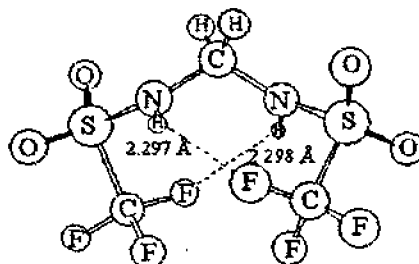
| CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NHR                                                                      | pK <sub>a</sub>    |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------|
|                                                                                                          | в H <sub>2</sub> O | в MeOH |
| H (I)                                                                                                    | 6.33               | 11.06  |
| CH <sub>3</sub> (III)                                                                                    | 7.56               | 12.70  |
| CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (IV)                                                   | —                  | 10.76  |
| CH <sub>2</sub> N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (V) | —                  | 12.87  |
| CH <sub>2</sub> NHCOCH <sub>3</sub> (VI)                                                                 | 6.25               | 10.11  |

В ИК спектрах растворов амида IV в CCl<sub>4</sub> наблюдаются две полосы поглощения валентных колебаний групп NH. Соотношение их интенсивностей не зависит от концентрации и температуры, однако меняется в зависимости от полярности/поляризуемости среды; интервал  $\Delta\nu_{NH}$  остаётся постоянным. Следовательно, амид IV не образует в растворах каких-либо гомоассоциатов, и наблюдаемые полосы поглощения относятся соответственно к внутримолекулярным водородным связям двух типов: S=O...H-N и C-F...H-N, образуемых мономерными формами бис(трифламидо)метана IVa-в. В парах и в CCl<sub>4</sub> преобладает форма IVб с низким дипольным моментом (0.91 Д), а при повышении полярности среды – форма IVа. Несимметричная форма IVв имеет промежуточную энергию (5.7 кДж/моль) и дипольный момент ( $\mu$  2.97 Д) и две разные внутримолекулярные водородные связи: S=O...H-N и C-F...H-N.

По данным ИК спектроскопии для амида V в инертных средах различной полярности характерно аналогичное поведение.



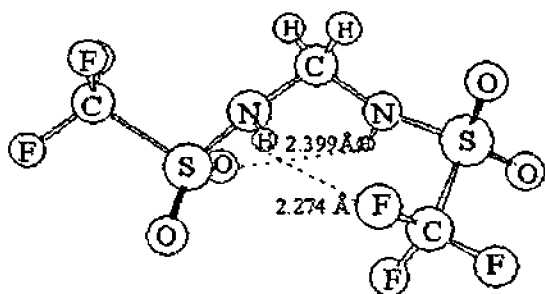
IVа, 0 кДж/моль,  $\mu = 4.12$  Д  
 $\nu_{NH} 3532 \text{ см}^{-1}$



IVб, 8.5 кДж/моль,  $\mu = 0.91$  Д  
 $\nu_{NH} 3587 \text{ см}^{-1}$

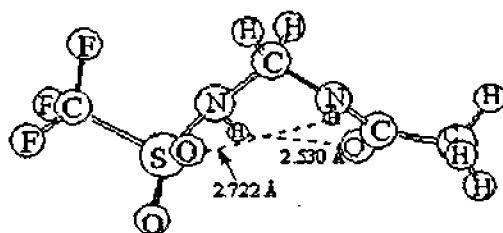
\* Величины  $pK_a$  определены В.А. Кухаревой методом потенциометрического титрования.





IVb, 5.7 кДж/моль,  $\mu = 2.97$  D

$\nu_{\text{NH}} 3558 \text{ cm}^{-1}$



VI

$\nu_{\text{NH}} 3531 \text{ cm}^{-1}$

По данным расчёта в молекуле N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида VI реализуется одна внутримолекулярная водородная связь  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ . В ИК спектре данного амида в твердом состоянии присутствуют полосы поглощения групп NH и  $\text{C}=\text{O}$  ( $3290$  и  $1650 \text{ cm}^{-1}$  соответственно), участвующих в образовании прочных межмолекулярных водородных связей. В разбавленных растворах в  $\text{CCl}_4$  по данным ИК спектроскопии амид VI также образует не только внутри-, но и межмолекулярные водородные связи с участием групп CO и NH.

Таким образом, амид IV не склонен к самоассоциации, в инертных средах для него характерно существование мономерных форм. Напротив, амид VI в инертных средах существует в виде как мономерных частиц, так и самоассоциатов.

### Выводы

1. На основании данных ИК-спектроскопии и квантовохимических расчётов установлено, что трифторметансульфонамиды благодаря их высокой кислотности образуют два вида надмолекулярных структур разного состава – гомоассоциаты и гетероассоциаты с протофильными растворителями, а при наличии в молекулах нескольких электронодонорных и электроноакцепторных групп и внутримолекулярные водородные связи.
2. Стабильность гомоассоциатов трифторметансульфонамида с различным дипольным моментом определяется полярностью инертной среды. В малополярном  $\text{CCl}_4$  – это циклические тетрамеры, в промежуточном по полярности  $\text{CHCl}_3$  – тримеры, в высокополярном  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  – цепочечные димеры. В протофильных слабоосновных растворителях образуются сольватные комплексы мономера трифторметансульфонамида. По данным расчёта, раскрытие циклического димера трифторметансульфонамида происходит при взаимодействии с тремя молекулами диоксана.
3. Молекулы N-метилтрифторметансульфонамида образуют гомоассоциаты двух типов – циклический и цепочечный димеры. В парах и низкополярных инертных растворителях преобладает циклический димер. В более полярных неспецифически сольватирующих растворителях равновесие смещается в сторону мономера и цепочечного димера, что объясняется их более высоким дипольным моментом. В протофильных средах существует равновесие между сольватными H-комплексами N-метилтрифторметансульфонамида – мономерного состава 1:1 и димерного переменного состава.

4. Н-донорная способность N-метилтрифторметансульфонамида в двухцентровых сольватных комплексах с протофильными растворителями сопоставима с Н-донорной способностью фенолов.
5. Анализ Баджер-Бауэровского соотношения для Н-комплексов N-метилтрифторметансульфонамида и ряда других доноров водородной связи с простыми эфирами показал, что в общем случае не соблюдается линейная корреляция между спектральным сдвигом  $\Delta\nu_{\text{HN}}$  и энтальпией комплексообразования  $\Delta H$ . Впервые установлено, что существует единая корреляция спектрального сдвига с энергией водородной связи.
6. Бис(трифторметансульфонил)аминометан и N-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифторметансульфонамид, содержащие внутримолекулярные водородные связи N-H...F-S и N-H...O=S, не склонны к гомоассоциации и в инертных средах существуют в мономерных формах. В отличие от этого, мономер N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида в инертных средах существует в равновесии с его гомоассоциатами.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Чипанина Н.Н., Шерстянникова Л.В., Стерхова И.В., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. Энергетика образования ациклического димера N-метилтрифторметансульфонамида // ЖОХ. – 2005. – Т. 75. – № 2. – С. 295-299.
2. Чипанина Н.Н., Шерстянникова Л.В., Стерхова И.В., Аксаментова Т.Н., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. Самоассоциация трифторметансульфонамида в инертных средах // ЖОХ. – 2005. – Т. 75. – № 6. – С. 930-936.
3. Чипанина Н.Н., Аксаментова Т.Н., Шерстянникова Л.В., Стерхова И.В., Шаинян Б.А., Турчанинов В.К. Молекулярное строение комплексов с бифуркационной водородной связью III. Сольватные Н-комплексы трифторметансульфонамида и его циклического димера // ЖОрХ. – 2005. – Т. 41. – № 10. – С. 1447-1452.
4. Стерхова И.В., Мещеряков В.И., Чипанина Н.Н., Кухарева В.А., Аксаментова Т.Н., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис(трифторметансульфонил)аминометана и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида // ЖОХ. – 2006. – Т. 76. – № 4. – С. 613-620.
5. Sterkhova I.V., Chipanina N.N., Turchaninov V.K., Shainyan B.A. Triflic amides: molecular and supramolecular structure // Abstr. 17<sup>th</sup> Int. Symp. Fluor. Chem. Shanghai. – 2005. – P. 206.
6. Sterkhova I.V., Chipanina N.N., Shainyan B.A., Turchaninov V.K. N-Methyltrifluoromethanesulfonamide as hydrogen bond donor // Тез. докл. Межд. конф. «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности». С.-Петербург. – 2006. – С. 833-834.
7. Стерхова И.В., Шаинян Б.А., Чипанина Н.Н., Турчанинов В.К. Надмолекулярная структура N-метилтрифторметансульфонамида в протофильных средах // Тез. докл. 7-й Всеросс. конф. «Химия фтора». – Москва. – 2006. – P. 32.

Подписано в печать 24.10.06.Формат 60х90х16.  
Бумага писчая белая. Печать RIZO .Усл.печ.л.1.0.  
Тираж 100 экз.  
Заказ № 512.Отпечатано в ИЗК СО РАН.

