

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ N-[2-БРОМ-2-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-ЭТИЛ]СУЛЬФОАМИДОВ И ИХ САМОАССОЦИИ

© 2021 г. Л. П. Ознобихина, Н. Н. Чипанина, В. В. Астахова,
М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян*

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия
*e-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 8 июля 2021 г.
После доработки 8 июля 2021 г.
Принято к печати 23 июля 2021 г.

Проведен теоретический анализ причин показанной ранее экспериментально различной реакционной способности [2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамидов в реакциях с основаниями – гетероциклизации в азиридины или десилилирования с образованием β-бромсульфонамидов. Рассчитана газофазная кислотность [2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамидов и проанализированы их ИК спектры в твердом состоянии и в растворе. Установлена структура их линейных и циклических димеров и методом QТАИМ определены топологические характеристики и энергии водородных связей NH⋯O=S.

Ключевые слова: N-[2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамиды, гетероциклизация, десилилирование, квантово-химические расчеты, газофазная кислотность, ИК спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X21120039

Непредельные кремнийорганические соединения являются ценными строительными блоками благодаря многообразию их превращений и важной роли в органическом и элементоорганическом синтезе [1]. Бромсульфамидирование винил- и аллилсиланов позволяет получать продукты, сочетающие в одной молекулы несколько фармакофор-

ных фрагментов – сульфонамидный, силильную группу и, в ряде случаев, гетероциклы, региоселективно и с хорошим выходом [2–4] (схема 1).

Продукты бромсульфамидирования триметил(винил)силана при действии оснований претерпевают дегидробромирование с образованием азиридинов или, в случае сильных оснований, де-

Схема 1.

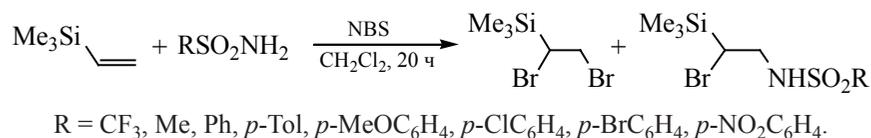


Схема 2.

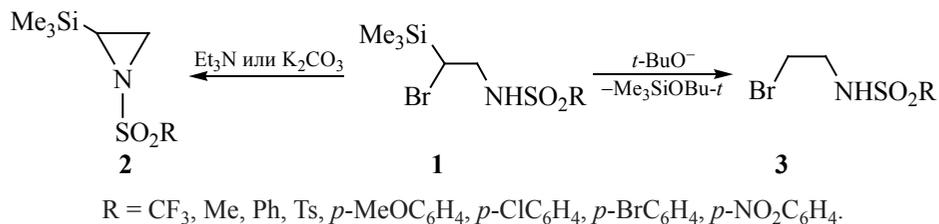


Схема 3.

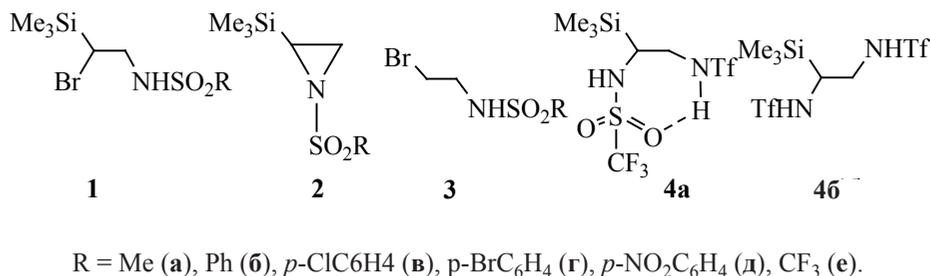
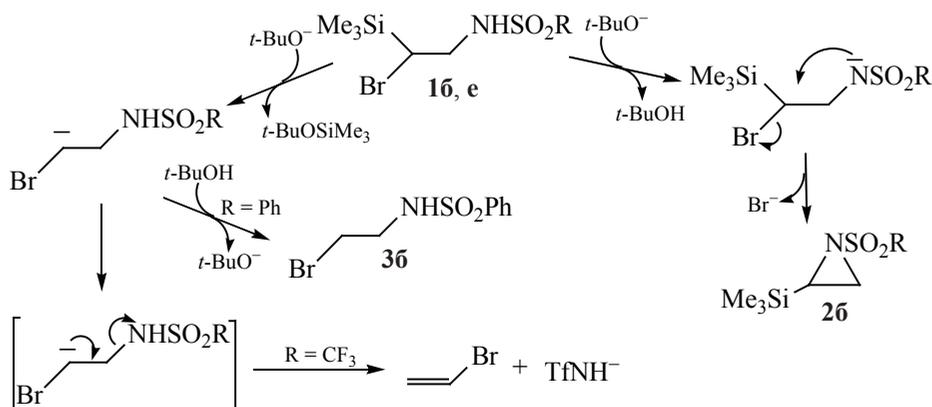


Схема 4.



силилирование (схема 2), демонстрируя различие реакционной способности винилсиланов и алкенов, обусловленное высокой оксофильностью атома кремния [4–11].

В связи с этим, одной из целей данной работы являлся сравнительный теоретический анализ двух конкурентных направлений атаки основанием [2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамидов **1**: по атому водорода NH-группы с образованием азиридинов **2** после замыкания цикла или по

атому кремния с образованием, после захвата протона, β-бромсульфонамидов **3** (схема 3).

Возможные направления взаимодействия аддуктов **1** с основаниями на примере продуктов реакции триметил(винил)силана с трифламидом и бензолсульфонамидом приведены на схеме 4, а результаты расчета термодинамики соответствующих реакций – в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, реакция азиридинирования в обоих случаях (1, 2, 6, 7) являет-

Таблица 1. Термодинамика реакций десилилирования и депротонирования/азиридинырования в системе **1**–*t*-BuO[–]/*t*-BuOH

№	Реакция	ΔE° , ккал/моль	ΔH^{298} , ккал/моль	ΔG^{298} , ккал/моль
1	16 → 26 (<i>trans</i>) + HBr	27.9	23.6	11.3
2	16 → 26 (<i>cis</i>) + HBr	31.0	26.8	15.5
3	16 + <i>t</i> -BuO [–] → [16] [–] + <i>t</i> -BuOH	–32.5	–31.1	–34.6
4	[16] [–] → 26 (<i>cis</i>) + Br [–]	4.8	4.8	4.8
5	16 + <i>t</i> -BuOH → 36 + Me ₃ SiOBu- <i>t</i>	–20.4	–19.5	–21.4
6	1e → 2e (<i>trans</i>) + HBr	29.6	24.7	11.6
7	1e → 2e (<i>cis</i>) + HBr	31.9	27.1	15.0
8	1e + <i>t</i> -BuO [–] → [1e] [–] + <i>t</i> -BuOH	–47.2	–46.2	–46.4
9	[1e] [–] → 2e (<i>cis</i>) + Br [–]	20.6	19.4	20.4
10	1e + <i>t</i> -BuOH → 3e + Me ₃ SiOBu- <i>t</i>	–19.9	–19.7	–19.8

ся эндотермичной и эндоэргичной. Несмотря на несколько бóльшую стабильность *транс*-изомеров азиридинов ($\Delta E^\circ = 2.3\text{--}3.1$, $\Delta G^{298} = 3.4\text{--}4.2$ ккал/моль), вероятно, по правилу внутримолекулярной атаки сульфонамидного атома азота на $\sigma^*_{\text{C-Br}}$ -орбиталь, образуются *цис*-изомеры. При этом первая стадия [реакции (3) и (8)] идет с резким понижением как полной, так и свободной энергии, что обусловлено высокой NH-кислотностью субстрата, особенно в случае трифламидного производного **1e**. Внутримолекулярная циклизация N-анионов в азиридины [реакции (4) и (9)] невыгодна из-за высокого напряжения в образующемся цикле, однако в случае производного **16** реакция идет с высоким выходом, видимо за счет энергетически выгодного связывания выделяющегося HBr основанием – Et₃N или K₂CO₃. В случае производного **1e** реакция не идет [4], что согласуется с намного бóльшей (примерно на 15 ккал/моль) эндотермичностью и эндоэргичностью, теоретически рассчитанной для реакции (9) в сравнении с реакцией (4). Суммарная реакция десилилирования [реакции (5) и (10)] почти одинаково экзотермична и экзоэргична, однако более детальный анализ выявляет некоторые особенности и отличия в поведении первично образующихся анионов [RSO₂NHCH₂CHBr][–]. Так, анион [**16**][–] стабилен и может захватывать протон от *t*-BuOH, давая продукт десилилирования **36**, в соответствии с почти количественным его образованием, показанным экспериментально [4]. В отличие от этого, анион [**1e**][–] нестабилен и в ходе оптимизации геометрии отщепляет трифламидный анион TfNH[–] и дает

бромистый винил CH₂=CHBr, что также согласуется с отсутствием продукта **3e** в эксперименте. Экспериментально найденное [4] и теоретически подтвержденное качественное отличие в поведении анионов [**16**][–] и [**1e**][–], очевидно, обусловлено гораздо бóльшей кислотностью группы TfNH по сравнению с PhSO₂NH.

Вследствие наличия в молекулах аддуктов **1**, как и образующихся из них азиридинов **2**, а также продукта бис(трифламидирования) **4** [12] (схема 3), нескольких основных и кислотных центров, эти соединения могут образовывать H-связанные самоассоциаты. В связи с этим, еще одной целью работы был анализ структуры таких ассоциатов и энергий водородных связей в них. С этой целью были изучены ИК спектры ряда соединений и проведены квантовохимические расчеты соединений **1a–1e** и **4** (схема 3) их N-анионов, а также циклических и линейных димеров **1a-D–1e-D** с двумя и одной межмолекулярными водородными связями NH \cdots O=S, соответственно. В литературе отмечалось наличие линейной зависимости, теоретически рассчитанной методом DFT NH-кислотности аренсульфонамидов (ΔG_{acid}) от констант *para*-заместителя в аренсульфонамидной группе и от заряда на SO₂-группе [13]. Продукт бис(трифламидирования) **4**, являющийся результатом превращения аддукта **2e** [4], может существовать в виде конформера **4a** с внутримолекулярной водородной связью NH \cdots O=S и конформера **4b** со свободными трифламидными группами (схема 3). В связи с этим, был выполнен анализ водородных связей в

Таблица 2. Полные энергии E° соединений **1a–1e**, **4a** и **4b**, их анионов, газофазная кислотность ΔG_{acid} соединений, константы Гаммета–Тафта σ_p^+

Молекула	$-E^\circ$, отн. ед.	$-E^\circ_{\text{анион}}$, отн. ед.	ΔG_{acid} , ккал/моль	σ_p^+
1a	3705.25183	3704.70632	342.34	–0.31
1b	3896.97663	3896.43673	336.75	–0.18
1в	4356.60791	4356.07389	334.19	–0.19
1г	6470.52755	6469.99378	334.23	–0.18
1д	4101.53289	4101.01038	327.98	0.04
1e	4003.07368	4002.60496	326.04	0.61
4a	2370.61757	2370.11157	313.07	0.61
4b	2370.61438	2370.11972	315.86	0.61

Таблица 3. Энергия образования $E^\circ_{\text{дим}}$ циклических^a и линейных димеров соединений **1a–1e** и **4a**, **4b**, QТАИМ энергия E их межмолекулярных Н-связей NH \cdots O=S, длина Н-связей $l_{\text{НВ}}$ и топологические характеристики $\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, $H(r_c)$ в критических точках

Молекула	$-E^\circ_{\text{дим}}$, ккал/моль	$l_{\text{НВ}}$, Å	$\rho(r_c)$, отн. ед.	$\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)$, отн. ед.	$-E$, ккал/моль
1a-D _{цикл}	9.64	1.895	0.0262	0.1015	0.0023	6.51
1a-D _{лин}	7.52	2.028	0.0196	0.0760	0.0025	4.38
1b-D _{цикл}	7.83	1.894	0.0263	0.1011	0.0022	6.54
1b-D _{лин}	6.14	1.957	0.0228	0.0893	0.0026	5.38
1в-D _{цикл}	7.45	1.891	0.0264	0.1016	0.0022	6.58
1в-D _{лин}	6.28	1.966	0.0224	0.0876	0.0026	5.25
1г-D _{цикл}	7.99	1.894	0.0264	0.1011	0.0022	6.55
1г-D _{лин}	6.95	1.966	0.0224	0.0876	0.0026	5.25
1д-D _{цикл}	8.96	1.888	0.0265	0.1023	0.0022	6.61
1д-D _{лин}	8.27	1.968	0.0222	0.0871	0.0026	5.20
1e-D _{цикл}	8.74	1.929	0.0230	0.0938	0.0029	5.54
1e-D _{лин}	5.57	1.916	0.0234	0.0968	0.0030	5.72
4a-D _{цикл}	10.91	1.968	0.0212	0.0864	0.0029	4.93
		2.127 ^b	0.0171	0.0632	0.0020	3.67
4a		2.036 ^b	0.0206	0.0784	0.0024	4.66
4b-D _{цикл}	11.98	1.902	0.0251	0.0995	0.0026	6.20

^a Циклические димеры образованы двумя равноценными Н-связями.

^b Внутримолекулярная Н-связь NH \cdots O=S.

конформере **4a** и формируемых обоими конформерами самоассоциатах.

Расчеты соединений **1a–1e** и **4a**, **4b** (схема 3, табл. 2) их N-анионов, а также циклических и линейных димеров **1a-D–1e-D** (табл. 3) выполнены с использованием программы Gaussian 09 [14] методом B3LYP/6-311+G(d,p) с полной оптимизацией геометрии и расчетом колебательных частот. Принадлежность стационарных точек к минимумам доказана положительными значениями гессиана.

Газофазная кислотность молекул при депротонировании группы NH рассчитана как разность свободных энергий между анионами и нейтральными молекулами, $\Delta G_{\text{acid}} = E^\circ_{\text{анион}} - E^\circ$. Полученные значения находятся в хорошем соответствии с резонансными константами Гаммета–Тафта σ_p^+ [15].

Как и следовало ожидать, в случае сильных электроноакцепторных заместителей *p*-C₆H₄NO₂ и CF₃ у сульфонамидной группы в соединениях **1д** и **1e** газофазная кислотность NH-груп-

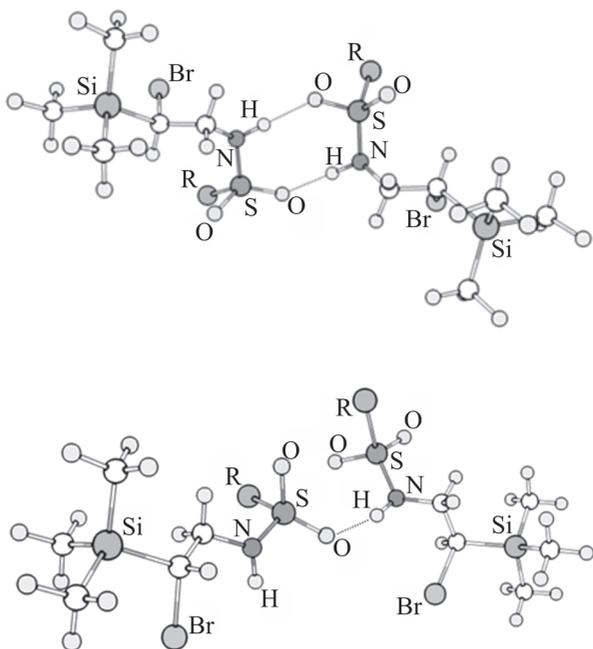


Рис. 1. Молекулярная структура циклических $1a-D_{\text{цикл}}$ – $1e-D_{\text{цикл}}$ и линейных $1a-D_{\text{лин}}$ – $1e-D_{\text{лин}}$ димеров соединений $1a$ – $1e$ по данным расчетов методом B3LYP/6-311+G(d,p).

пы наиболее высока и составляет 327.98 и 326.04 ккал/моль соответственно, а в случае электронодонорного метильного заместителя в соединении $1a$ – наиболее низка и равна 342.34 ккал/моль. На поверхности потенциальной энергии соединения 4 найдено два минимума. Конформер $4a$ с внутримолекулярной водородной связью $NH\cdots O=S$ на 2.00 ккал/моль стабильнее, чем конформер $4b$. Образование Н-связи повышает кислотность свободной группы NH конформера $4a$ на 2.79 ккал/моль по сравнению с кислотностью конформера $4b$.

Синтез соединений $1a$ – $1e$ и 4 описан ранее [2, 4]. ИК спектры твердых образцов (пленка из ацетонитрила) и растворов в CH_2Cl_2 снимали на спектрометре Varian 3100 FT-IR. Квантово-химические расчеты выполнены для циклических димеров $1a-D_{\text{цикл}}$ – $1e-D_{\text{цикл}}$, $4a-D_{\text{цикл}}$, $4b-D_{\text{цикл}}$ и линейных $1a-D_{\text{лин}}$ – $1e-D_{\text{лин}}$, образованных, соответственно, двумя и одной межмолекулярными водородными связями $NH\cdots O=S$ (рис. 1, табл. 3). Линейные димеры мономеров $4a$ и $4b$ в результате оптимизации переходят в циклические.

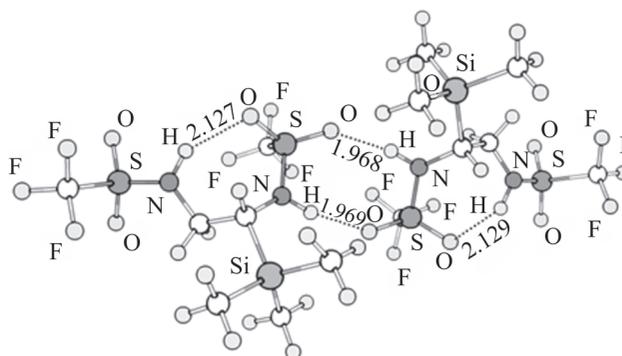


Рис. 2. Молекулярная структура димера $4a-D_{\text{цикл}}$ по данным расчетов методом B3LYP/6-311+G(d,p).

В ИК спектрах соединений $1a$ – $1e$ в твердом состоянии присутствуют интенсивные полосы $\nu(NH)$ с максимумом в интервале 3309 – 3282 см^{-1} , обусловленные колебаниями ассоциированных групп NH. Более высокие значения частоты $\nu(NH)$ 3304 и 3309 см^{-1} в спектрах соединений $1a$ и $1e$, соответственно, понижаются при переходе к соединениям с заместителем в *para*-положении бензольного кольца. Эти полосы очевидно принадлежат циклическим димерам, образованным двумя межмолекулярными водородными связями $NH\cdots O=S$, подобно *N*-(*n*-бутил)бензолсульфонамиду, у димера которого в газовой фазе проявляется стабилизирующее взаимодействие сульфонамидного протона с неподеленной электронной парой сульфонильного атома кислорода [16]. В кристалле, по данным РСА, циклические димеры метансульфонамида соединены такими связями в бесконечные ленты [17]. Его молекулы и *N*-монозамещенные аналоги в растворах в основном существуют как гомоассоциаты, стабилизированные прочными водородными связями $NH\cdots O=S$, образуя циклические димеры [17–19]. Благодаря диссоциации соединений $1a$ и $1d$ в растворах хлористого метилена в спектрах наблюдаются более высокочастотные полосы $\nu(NH)$ при 3371 и 3361 см^{-1} соответственно, характеризующие свободные группы NH. Вычисленные значения колебаний $\nu(NH)$ этих мономеров соответствуют экспериментальным, составляя 3511 и 3498 см^{-1} , тогда как у их циклических димеров теоретические значения отличаются весьма незначительно – 3413 и 3410 см^{-1} . Для трифламида даже

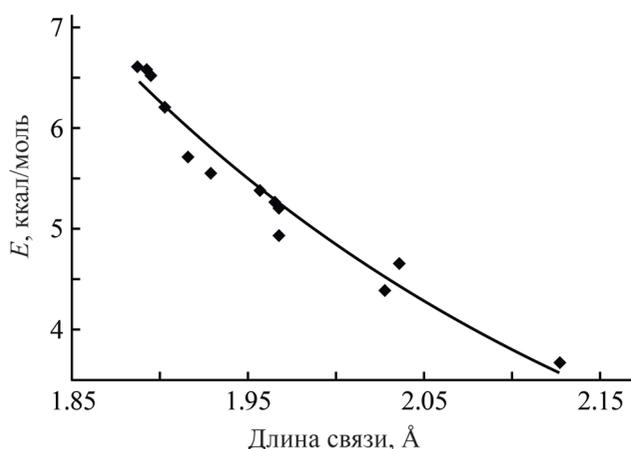


Рис. 3. Энергия Н-связей димеров соединений **1а–1е**, **4а**, **4б** и мономера **4а** как функция длины связей. $y = 152.93x^{-4.98}$, $R^2 = 0.9597$.

в газовой фазе характерно наличие циклических димеров, а в растворах наряду с циклическими присутствуют линейные димеры [20]. В спектре соединения **4** с двумя трифламидными группами наблюдается полоса $\nu(\text{NH})$ с максимумом при 3298 см^{-1} . По данным расчета, циклический димер **4а-D_{цикл}**, наряду с двумя межмолекулярными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$, содержит две аналогичные внутримолекулярные связи, длина которых увеличивается до 2.127 Å по сравнению с 2.036 Å у внутримолекулярной связи в мономере **4а** (рис. 2, табл. 3). Наблюдаемая в спектре полоса может быть обусловлена колебаниями ассоциированных групп NH этого димера или циклического димера второго конформера **4б**. Однако, разность вычисленных частот $\nu(\text{NH})$ свободной группы мономеров **1е**, **1д** и **4а** и ассоциированной группы их циклических димеров составляет $88\text{--}98 \text{ см}^{-1}$. Для мономера **4б** и его циклического димера она достигает 170 см^{-1} , что почти вдвое больше экспериментальной, не превышающей 90 см^{-1} . Это позволяет сделать заключение о существовании соединения **4** в виде циклического димера **4а-D_{цикл}** (рис. 2).

Энергия димеризации $E_{\text{дим}}^{\circ}$ соединений **1а–е** вычислена как разность между полной энергией их димеров и суммарной энергией E° мономеров (табл. 3). Согласно расчету, ее значения для циклических димеров **1а-D_{цикл}**–**1е-D_{цикл}** и **4а-D_{цикл}**, **4б-D_{цикл}** в пересчете на одну связь находятся в интервале от 3.72 для **1в-D_{цикл}** до 5.99 ккал/моль

для **4б-D_{цикл}**. Они ниже, чем у линейных димеров, интервал для которых составляет 6.14 (**1б-D_{лин}**)– 8.27 (**1д-D_{лин}**) ккал/моль, если исключить значение 5.57 ккал/моль у димера **1е-D_{лин}**. Длина межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в циклических димерах находится в пределах $1.888\text{--}1.968 \text{ Å}$. Эти связи, наиболее короткие в димере **1д-D_{цикл}**, отражают сильный электроакцепторный характер нитрогруппы и находятся в соответствии с высокой газофазной кислотностью мономера **1д**. Наиболее длинные они в димере **4а-D_{цикл}** с двумя трифламидными заместителями (1.968 Å), что больше, чем в циклическом димере **4б-D_{цикл}** (1.902 Å). Однако энергия димеризации первого 5.45 ккал/моль мало отличается от таковой у второго димера (5.99 ккал/моль). Это объясняется наличием в димере **4а-D_{цикл}** двух внутримолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$, длина которых увеличивается на 0.091 Å по сравнению с его мономером.

Длина межмолекулярной водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в линейных димерах лежит в интервале $1.916\text{--}2.028 \text{ Å}$ (табл. 3). Минимальна она в димере **1е-D_{лин}** с трифламидной группой, в соответствии с наибольшей кислотностью мономера **1е**, хотя энергия его димеризации 5.57 ккал/моль минимальна. Максимальная длина водородной связи в димере **1а-D_{лин}** соответствует наименьшей кислотности его мономера $\Delta G_{\text{acid}} = 342.34$ (табл. 2) при энергии димеризации 7.52 ккал/моль. Наибольшая энергия димеризации в ряду линейных димеров принадлежит димеру **1д-D_{лин}**, составляя 8.27 ккал/моль.

Анализ природы и энергии внутри- и межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ выполнен методом квантовой теории атома в молекуле (QTAIM) [21] с использованием программы AIM2000 (версия 2.0) [22]. Определены топологические свойства критических точек связи: плотность электронов $\rho(r_c)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$ и плотности полной энергии $H(r_c)$ (табл. 3). Энергию водородных связей (E) рассчитывали по формуле (1).

где G_c – локальная кинетическая плотность энергии электронов [23].

$$E = 1/2V_c; V_c = 1/4\nabla^2\rho(r_c) - 2G_c, \quad (1)$$

Значения $\rho(r_c) \leq 0.05$ а.е. и положительные значения $\nabla^2\rho(r_c)$ и $H(r_c)$ позволяют классифицировать образующиеся Н-связи как взаимодействия замкнутых оболочек частично ковалентного характера. Согласно общепринятой классификации [24], большинство межмолекулярных Н-связей в димерах являются «средними» и их энергии находятся в интервале 4.38–6.68 ккал/моль. Лишь в димере **4а**-D_{цикл} внутримолекулярные Н-связи близки к нижней границе энергий (3.67 ккал/моль). Между длиной и энергией внутри- и межмолекулярных водородных связей NH \cdots O=S димеров соединений **1а–1е** и **4а**, **4б**, а также мономера **4а** существует степенная зависимость (рис. 3).

Таким образом, с помощью теоретического анализа установлены причины различной реакционной способности [2-бром-2-(триметилсилил)этил]-сульфонамидов в реакциях с основаниями – гетероциклизации в азиридины или десилилирования до β -бромсульфонамидов. На основе данных ИК спектроскопии установлена структура линейных и циклических димеров и определены энергии водородных связей.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ознобихина Лариса Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0499-4842>

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

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

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Б.А. Шаинян является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber W.P. Silicon Reagents for Organic Synthesis. Heidelberg: Springer, 1983.
2. Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 40514. doi 10.1039/d0ra07469a
3. Ganin A.S., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // Tetrahedron. 2020. Vol. 76. P. 131374. doi 10.1016/j.tet.2020.131374
4. Astakhova V.V., Moskalik M.Yu., Shainyan B.A. // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. P. 7927. doi 10.1039/c9ob01689a
5. Cai Y., Liu X., Hui Y., Jiang J., Wang W., Chen W., Lin L., Feng X. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. P. 6160. doi 10.1002/anie.201002355
6. Cai Y., Liu X., Li J., Chen W., Wang W., Lin L., Feng X. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 14916. doi 10.1002/chem.201102453
7. Chen Z., Wei J., Li W., Wang Y., Zhao P., Shi X. // Chin. J. Chem. 2011. Vol. 29. P. 1689. doi 10.1002/cjoc.201180302
8. Wei J.-F., Zhang L.-H., Chen Z.-G., Shi X.-Y., Cao J.-J. // Org. Biomol. Chem. 2009. Vol. 7. P. 3280. doi 10.1039/b904789a
9. Wei J.-F., Chen Z.-G., Lei W., Zhang L.-H., Wang M.-Z., Shi X.-Y., Li R.-T. // Org. Lett. 2009. Vol. 11. P. 4216. doi 10.1021/ol9015833
10. Chen Z.-G., Wei J.-F., Li R.-T., Shi X.-Y., Zhao P.-F. // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. P. 1371. doi 10.1021/jo8023768
11. Wang Z., Zhang Y., Fu H., Jiang Y., Zhao Y. // Synlett. 2008. P. 2667. doi 10.1055/s-0028-1083509
12. Astakhova V.V., Shainyan B.A., Moskalik M.Yu., Sterkhova I.V. // Tetrahedron. 2019. Vol. 75. P. 4531. doi 10.1016/j.tet.2019.06.045
13. Gomes J.R.B., Gomes P. // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. P. 2705. doi 10.1016/j.tet.2005.01.034
14. 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., Kitao 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 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., Salva-

- dor 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.
15. Hansch C., Leo A., Taft R.W. // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. P. 165. doi 10.1021/cr00002a004
16. De Groot Ph., Rouxhet P.G., Devaux J., Godard P. // Appl. Spectrosc. 2001. Vol. 55. P. 877. doi 10.1366/0003702011952677
17. Воронцова Л.Г. // ЖСХ. 1966. Т. 7. С. 280.
18. Hanai K., Okuda T., Uno T., Mashida K. // Spectrochim. Acta (A). 1975. Vol. 31. P. 1217. doi 10.1016/0584-8539(75)80176-0
19. Katritzky A.R., Jones R.A. // J. Chem. Soc. 1960. Vol. 11. P. 4497. doi 10.1039/JR9600004497
20. Чипанина Н.Н., Шерстянникова Л.В., Данилевич Ю.С., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. С. 637; Chipanina N.N., Sherstyannikova L.V., Danilevich Yu.S., Turchaninov V.K., Shainyan B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. P. 582. doi 10.1023/B:RUGC.0000031861.73702.f5
21. Bader R.F.W. // Acc. Chem. Res. 1985. Vol. 18. P. 9. doi 10.1021/ar00109a003
22. Biegler-König F., Schönbohm J., Bayles D. // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22. P. 545.
23. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
24. Grabowski S.J. // J. Phys. Org. Chem. 2004. Vol. 17. P. 18. doi 10.1002/poc.685

Theoretical Analysis of the Reactivity of *N*-[2-Bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides and Their Self-Association

L. P. Oznobikhina, N. N. Chipanina, V. V. Astakhova, M. Yu. Moskalik, and B. A. Shainyan*

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

Received July 8, 2021; revised July 8, 2021; accepted July 23, 2021

A theoretical analysis of the reasons for the previously shown experimentally different reactivity of [2-bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides in reactions with bases, namely heterocyclization into aziridines or desilylation with the formation of β -bromosulfonamides, was carried out. The gas-phase acidity of [2-bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides was calculated. Their IR spectra in the solid state and in solution were analyzed. Structure of their linear and cyclic dimers was established, and the topological characteristics and energies of $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ hydrogen bonds were determined by the QTAIM method.

Keywords: *N*-[2-bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides, heterocyclization, desilylation, quantum-chemical calculations, gas-phase acidity, IR spectroscopy