

# МЕХАНИЗМ ХЛОРТРИФЛАМИДИРОВАНИЯ ВИНИЛСИЛАНОВ N,N-ДИХЛОРТРИФЛАМИДОМ

© 2023 г. Н. Н. Чипанина<sup>1</sup>, Л. П. Ознобихина<sup>1</sup>, И. В. Ушакова<sup>1</sup>, Б. А. Шаинян<sup>1,\*</sup>

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

Поступило в редакцию 23 декабря 2022 г.

После доработки 2 февраля 2023 г.

Принято к печати 4 февраля 2023 г.

Теоретически методом DFT изучен механизм реакции винилсиланов с N,N-дихлортрифламидом и влияние заместителя у атома кремния на ход реакции и на зарядовое распределение в субстратах и их углеродных аналогах. Связь C=C в винилсиланах и алкенах поляризована противоположным образом. Реакция идет в две стадии: хлорирование субстрата с образованием хлорониевого иона, и его раскрытие по связи C<sub>β</sub>-Cl N-хлортрифламидным анионом. Рассчитаны переходные состояния двух стадий. Продукты реакции гидролизуются до NH-производных, для них изучены ИК спектры и супрамолекулярная структура, включающая циклические и линейные димеры, рассчитанные в газовой фазе и в полярной среде.

**Ключевые слова:** винилсиланы, хлортрифламидирование, механизм реакции, квантово-химические расчеты, ИК спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0044460X23030101, **EDN:** OWHEEA

Взаимодействие непредельных субстратов с N,N-дигалогенсульфонамидами [1, 2] представляет собой альтернативу реакциям окислительного сульфонида в присутствии внешних окислителей [3]. Сильные электроноакцепторные свойства трифлильной группы CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> в молекуле N,N-дихлортрифламида CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> повышают легкость генерирования электрофильного атома хлора и, соответственно, его активность в реакциях галогенамирирования на первой стадии хлорирования двойной связи C=C. Это показано нами ранее на примере реакций N,N-дихлортрифламида с моно- и дивинилсиланами, которые приводят к образованию ряда продуктов трифламидирования одной или двух связей C=C, а также в некоторых случаях к продуктам дальнейшей циклизации [4–6]. Взаимодействие винилсиланов с N,N-дихлортрифламидом идет как хлораминирование по одной или двум связям субстрата региоселективно с присоединением атома хлора к

интернальному, а трифламидного остатка – к терминальному олефиновому атому углерода.

Настоящая работа направлена на теоретическое исследование реакции винилсиланов **1** и **2** с N,N-дихлортрифламидом **3** с помощью метода DFT, изучения влияния заместителя у атома кремния на ход реакции и на зарядовое распределение в молекулах **1**, **2** и, для сравнения, в их углеродных аналогах – 3,3-диметилбут-1-ене **4** и 6-хлор-3,3-диметилгекс-1-ене **5** (схема 1).

Рассмотрено влияние заместителя на кислотные свойства группы NH путем расчета и анализа ИК спектров продуктов реакции, а также на энергетические и структурные характеристики их ассоциатов при сопоставлении с результатами расчета колебательных спектров мономерных молекул и их самоассоциатов.

Соединение **2** может существовать в различных конформациях, отличающихся диэдральным углом C=C–Si–C, при оптимальных углах Si–C–C–C и

Схема 1.

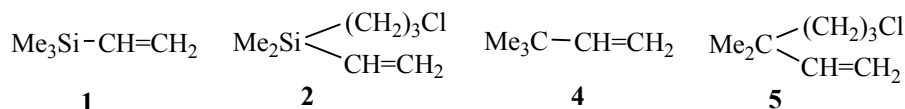
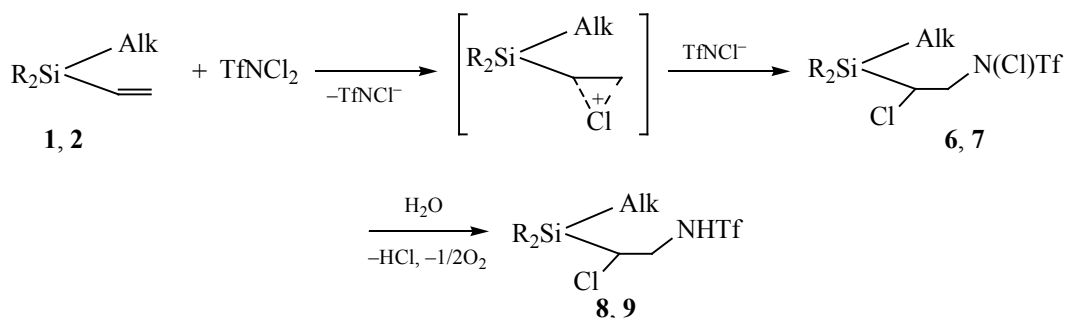


Схема 2.



Tf = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>; R = Me; Alk = Me (**1**, **6**, **8**), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl (**2**, **7**, **9**).

C–C–Cl, равных 180°. Расчет с полной оптимизацией геометрии позволил установить, что наиболее стабильным является конформер, у которого угол C=C–Si–C близок к нулю; он и был использован в дальнейших расчетах. Все другие конформеры лежат выше по энергии ( $\Delta E_{\text{ZPE}}$ ) на 0.3–1.6 ккал/моль.

Реакция хлортрифламидирования винилсиланов идет в несколько стадий (схема 2).

Первая стадия представляет собой электрофильное хлорирование субстрата по двойной C=C связи дихлортрифламидом **3** с образованием промежуточного хлорониевого катиона. На второй

стадии хлорониевый катион раскрывается по связи C<sub>β</sub>–Cl путем *backside*-атаки анхимерно стабилизированного цикла N-хлортрифламидным анионом с образованием продуктов **6**, **7**; последние неустойчивы и легко гидролизуются до продуктов хлортрифламидирования **8**, **9**.

Распределение зарядов в молекулах винилсиланов **1**, **2** и их углеродных аналогов **4**, **5**, вычисленных методами NBO (Natural bond orbital population analysis) [7, 8] и CHelpG (Charges from electrostatic potentials using a grid-based method) [9–11] представлено в табл. 1. Можно было предположить, что суммарная электронная плотность

**Таблица 1.** Заряды NBO и CHelpG  $q$  ( $e$ ) на атомах кремния и углерода и полярность связи C=C  $\Delta q = q(\text{C}_\alpha) - q(\text{C}_\beta)$  в молекулах **1**, **2**, **4**, **5**

Молекула	NBO				CHelpG			
	$q(\text{Si/C})$	$q(\text{C}_\alpha)$	$q(\text{C}_\beta)$	$\Delta q$	$q(\text{Si/C})$	$q(\text{C}_\alpha)$	$q(\text{C}_\beta)$	$\Delta q$
<b>1</b>	1.556	-0.623	-0.339	-0.284	0.829	-0.351	-0.224	-0.127
<b>2</b>	1.582	-0.627	-0.333	-0.294	0.746	-0.323	-0.225	-0.098
<b>4</b>	-0.127	-0.159	-0.390	0.231	0.614	-0.208	-0.346	0.138
<b>5</b>	-0.116	-0.160	-0.385	0.225	0.560	-0.208	-0.331	0.123

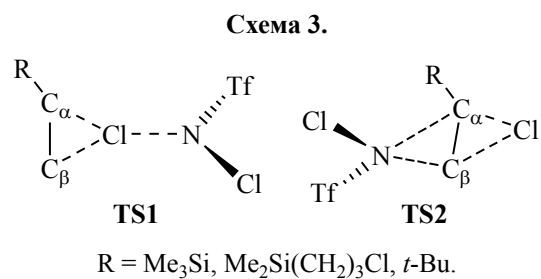
**Таблица 2.** Полные  $E_{ZPE}$  и свободные энергии  $G^{298}$ , энергии реакции и активации ( $\Delta E^0$ ,  $\Delta G^{298}$ ,  $\Delta E^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) реакции хлортрифламинирования

R	Структура	$-E_{ZPE}$ , а. е.	$-G^{298}$ , а. е.	$\Delta E^0$ ( $\Delta E^\ddagger$ ), ккал/моль	$\Delta G^{298}$ ( $\Delta G^\ddagger$ ), ккал/моль
Me <sub>3</sub> Si	<b>1 + 3</b>	2348.651450	2348.723736	0	0
	TS1	2348.608239	2348.660042	27.12	39.97
	INT1	2348.650796	2348.703433	0.41	12.74
	TS2	2348.618369	2348.669430	20.76	34.08
Me <sub>2</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	<b>6</b>	2348.725170	2348.778038	-46.26	-34.07
	<b>2 + 3</b>	2886.871827	2886.951613	0	0
	TS1	2886.823291	2886.882002	30.46	43.68
	INT2	2886.869835	2886.928829	1.25	14.30
<i>t</i> -Bu	TS2	2886.833689	2886.892447	23.93	37.13
	<b>7</b>	2886.944901	2887.004955	-45.85	-33.47
	<b>4 + 3</b>	2097.202198	2097.271055	0	0
	TS1	2097.158108	2097.206871	27.67	40.28
	INT3	2097.199618	2097.248457	1.62	14.18
	TS2	2097.166480	2097.214818	22.41	35.29
	<b>10</b>	2097.273862	2097.323256	-44.97	-32.76

на двойной связи в винилсиланах **1**, **2** будет больше, чем в алкенах **4**, **5**, из-за гораздо меньшей электроотрицательности кремния ( $\chi_{Si} = 1.74$ ) по сравнению с углеродом ( $\chi_C = 2.50$ ). Однако, это справедливо лишь для натуральных зарядов  $q_{NBO} = q(C_\alpha) + q(C_\beta)$ , равных  $-0.96$  для винилсиланов и  $-0.55$  для алкенов, тогда как заряды  $q_{CHelpG}$  во всех молекулах практически одинаковы, ( $-0.55$ )–( $-0.57$ ). Электростатические заряды, как отмечалось ранее [12], лучше согласуются с химическими представлениями и в данном случае отражают компенсацию индуктивного донорного эффекта сильнейшего заместителя акцепторным эффектом сопряжения двойной связи с вакантными орбиталями атома кремния. Независимо это подтверждает противоположная полярность связи C=C, определяемая как разность  $\Delta q = q(C_\alpha) - q(C_\beta)$  и направленная в обоих методах к атому C<sub>α</sub> в винилсиланах (C<sub>β</sub> → C<sub>α</sub>), и к атому C<sub>β</sub> в алкенах (C<sub>α</sub> → C<sub>β</sub>).

Для винилсиланов **1**, **2** и углеродного аналога **4** были рассчитаны переходные состояния обеих стадий **TS1** и **TS2** (схема 3) и продукты **6**, **7** (схема 2), а также углеродный аналог продукта **6**, N-хлор-N-(2-хлор-3,3-диметилбутил)трифламид, *t*-BuCH(Cl)CH<sub>2</sub>N(Cl)Tf **10** (табл. 2).

Структура переходных состояний **TS1** почти не зависит от заместителя в анхимерно стабилизированном цикле: для всех R атом хлора примерно равноудален от атомов C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub> и N на расстояние 2.1–2.2 Å. Все переходные состояния имеют единственную мнимую частоту, равную 362*i*, 362*i* и 354*i* см<sup>-1</sup> для R = Me<sub>3</sub>Si, Me<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl и *t*-Bu соответственно. Для переходных состояний **TS2**, расстояние N...C<sub>α</sub> несколько увеличивается в ряду R = Me<sub>3</sub>Si, Me<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl, *t*-Bu и составляет 2.581, 2.592 и 2.760 Å соответственно. Расстояние N...C<sub>β</sub> немного меньше и почти не меняется (2.45–2.47 Å). Несколько неожиданно, длина разрывающейся связи C<sub>β</sub>...Cl в переходном состоянии **TS2** на 0.10–0.17 Å меньше длины упрочняющейся связи C<sub>α</sub>...Cl. По-видимому, это связано с триго-



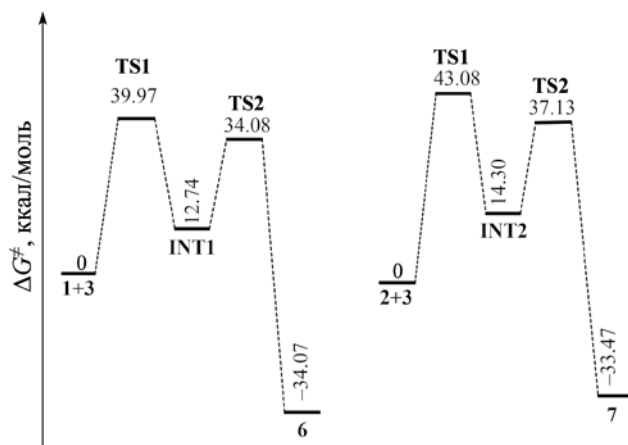


Рис. 1. Энергетическая диаграмма реакции хлор-трифламидирования винилсиланов **1** и **2** (схема 2).

нально-бипирамидальной структурой фрагмента  $N \cdots CH_2 \cdots Cl$ , сохраняющейся в переходном состоянии **TS2**.

Ввиду принципиально различной структуры переходных состояний **TS1** и **TS2**, непосредственный переход между ними вдоль координаты реакции

невозможен; наиболее вероятно, что предшественником **TS2** является предреакционный комплекс хлорониевого катиона с анионом  $[TfNCl]^-$ , присутствующими в реакции в результате распада **TS1**. Однако, попытка расчета такого комплекса, в ходе оптимизации геометрии, приводит к конечным продуктам **6**, **7** и **10**; очевидно, переходному состоянию **TS2** предшествует синхронный распад **TS1** и координация аниона  $[TfNCl]^-$  от другого **TS1** к связи C–C хлорониевого иона с тыльной стороны. Данное предположение представляется логичным и подтверждается локализацией переходного состояния **TS2**, однако расчет такого громоздкого ассоциата требует много структурных допущений, поэтому он вряд ли имеет смысл. Как разумная альтернатива, для построения энергетической диаграммы в качестве предшественника **TS2** был принят комплекс, имеющий структуру, подобную **TS2**, но при его оптимизации расстояние  $N \cdots C_\beta$  было зафиксировано равным 2.5 Å (рис. 1).

Для оценки влияния атома кремния на термодинамику реакции трифламидирования был проведен ее расчет для 3,3-диметилбут-1-ена

Таблица 3. Полные энергии  $E_{ZPE}$ , энергии димеризации  $E_{dim}$ , длины водородных связей  $NH \cdots O=S$   $l_{HB}$  и частоты  $\nu(NH)$  соединений **8**, **9** и их циклических (D1) и линейных (D2) димеров

Соединение	$-E_{ZPE}$ , а. е.	$-E_{dim}$ , ккал/моль	$l_{HB}$ , Å	$\nu(NH)$ , $cm^{-1}$ <sup>a</sup>
<b>8</b>	1889.152560			3567
<b>8</b>	1889.164654 <sup>b</sup>			3550
<b>8-D1</b>	3778.321031	9.93	1.929	3424
			1.932	
<b>8-D1</b>	3778.337990	5.45	1.968	3435
			1.973	
<b>8-D2</b>	3778.334591	3.32	1.941	3556
				3438
<b>9</b>	2427.372387			3552
<b>9</b>	2427.387523			3571
<b>9-D1</b>	4854.760273	9.73	1.922	3420
			1.923	
<b>9-D1</b>	4854.783849	5.52	1.964	3435
			1.964	
<b>9-D2</b>	4854.780912	3.68	1.944	3559
				3434

<sup>a</sup> Немасштабированные частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении.

<sup>b</sup> Растворитель – ДМСО (курсив).

$\text{Me}_3\text{CCH}=\text{CH}_2$  **4**, углеродного аналога винилсилана **1**. Однако, независимо от заместителя R в молекуле  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}, t\text{-Bu}$ ), все реакции оказываются примерно одинаково экзотермичны и экзоэргичны: значения  $\Delta E^0$  и  $\Delta G^{298}$  лежат в интервале  $(-45)$ – $(-46)$  и  $(-33)$ – $(-34)$  ккал/моль соответственно. Энергии и свободные энергии активации  $\Delta E^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$  также отличаются незначительно, будучи несколько выше для  $\text{R} = \text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  (табл. 2).

Как отмечено выше, продукты **6**, **7** неустойчивы и легко гидролизуются до продуктов хлортрифламидирования **8**, **9**. Высокая NH кислотность производных трифламида связана с сильной электроноакцепторной способностью трифлильной группы. Для соединений **8**–**10** была вычислена газофазная кислотность, определяемая как энтальпия диссоциации ( $\Delta H^{298}$ ) реакции  $\text{TfNHR} \leftrightarrow [\text{TfNR}]^- + \text{H}^+$  [13, 14]. Величины  $\Delta H^{298}$  увеличиваются в ряду 323.85 (**9**) < 326.31 (**8**) < 326.93 (**10**) ккал/моль, отражая понижение кислотности на 2.46 и 0.62 ккал/моль. Наличие кислых NH групп определяет их супрамолекулярную структуру за счет образования как циклических D1, так и линейных D2 димеров, расчет которых для соединений **8**, **9** выполнен для изолированных частиц в газе и в полярной среде ДМСО (табл. 3).

Нужно отметить, что при оптимизации геометрии в газовой фазе линейные димеры переходят в циклические, тогда как в полярной среде существуют оба типа димеров. Энергия образования ( $E_{\text{dim}}$ ) однотипных димеров соединений **8** и **9** мало отличается. Она у циклических димеров D1 почти в два раза выше, чем у линейных D2, и понижается в полярной среде. Длины межмолекулярных водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ , формирующих димеры, также близки (1.92–1.97 Å). В циклических димерах они увеличиваются в полярной среде и превышают длину водородной связи в линейных димерах на 0.02 Å. Однако, это не сказывается на расчетных значениях частот  $\nu(\text{NH})$ , лежащих в интервале 3434–3438  $\text{cm}^{-1}$  у димеров обоих типов.

В ИК спектрах соединений **8** и **9**, полученных в пленке, полосы  $\nu(\text{NH})$  их ассоциатов со связями  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$  наблюдаются при 3306 и 3312  $\text{cm}^{-1}$ , что согласуется с близкими значениями вычисленной газофазной NH-кислотности, которые на-

ходятся в интервале, характерном для широкого ряда самоассоциатов производных трифламида и, по аналогии с ними, характеризуют линейные полиассоциаты [15]. Мы сопоставили полученные результаты со спектрами продуктов реакции N,N-дихлораренсульфонамидов с близкими аналогами, N-[2-хлор-(3-хлорметил)(диметил)силил]пропил)-4-хлорбензолсульфонамидом,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (**11**) и N-([3-аллил(дифенил)силил]-2-хлорпропил)толиламидом  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{Tol}$  (**12**), ожидая проявления в ИК спектрах меньшей кислотности группы  $\text{ArSO}_2\text{NH}$  в сравнении с TfNH. Однако полосы колебаний ассоциированных групп NH в ИК спектрах пленок соединений **11** и **12** оказались смещены в область низких частот до 3278 и 3280  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах растворов в хлористом метиле соединений **8** и **11**, **12** в результате диссоциации наблюдаются только полосы колебаний свободных групп NH при 3344 (**8**) и 3362  $\text{cm}^{-1}$  (**11**, **12**). Их разность  $\Delta\nu(\text{NH})$  с частотами групп NH, участвующих в образовании ассоциатов, характеризует прочность водородных связей и составляет соответственно 38, 84 и 82  $\text{cm}^{-1}$ . Такое различие в пользу соединений **11** и **12** может свидетельствовать о значительном повышении в их молекулах основности атомов кислорода группы  $\text{SO}_2$  при одновременном понижении кислотности групп NH.

Таким образом, в отличие от алкенов, в которых двойная связь поляризована в направлении от алкильного заместителя, в винилсиланах она поляризована в обратном направлении за счет сопряжения  $\pi$ -связи с вакантными орбиталями атома кремния. Изучение механизма хлортрифламидирования винилсиланов и их углеродного аналога по реакции с N,N-дихлортрифламидом показало, что реакция идет в две стадии – хлорирование по связи  $\text{C}=\text{C}$  с образованием хлорониевого иона, и его последующее раскрытие по связи  $\text{C}_\beta\text{--Cl}$  с образованием  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -[N-(хлор)трифламидо]этилсилана. Свободные энергии активации двух стадий  $\Delta G^\ddagger$  слабо зависят от заместителя при двойной связи и составляют 40–43 ккал/моль для первой и 34–37 ккал/моль для второй стадии. Полученные аддукты легко гидролизуются по связи  $\text{N--Cl}$ ; полосы  $\nu(\text{NH})$  в их спектрах в пленке лежат в интервале,

характерном для ассоциатов трифлаамидов со связями  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ . В спектрах растворов в хлористом метиле наблюдаются только полосы свободных групп NH. Их разность с частотами ассоциатов свидетельствует о повышении основности атомов кислорода группы  $\text{SO}_2$  и понижении NH-кислотности. Супрамолекулярную структуру формируют циклические и линейные димеры, расчет которых выполнен в газе, и в полярной среде. Длины межмолекулярных водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$  лежат в интервале 1.92–1.97 Å.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений описан в работах [4–6]. ИК спектры жидких образцов снимали в пленке, полученной испарением растворов в  $\text{CDCl}_3$ , и в растворах хлористого метилена. Квантово-химические расчеты, включая распределение зарядов методами NBO [7, 8] и CHelpG [9–11], выполнены с использованием программы Gaussian09 [16], гибридного функционала B3LYP [17, 18] и базисного набора 6-311G++(d,p) [19] при полной оптимизации геометрии молекул и расчете их колебательных спектров. Принадлежность стационарных точек к минимумам доказана положительными значениями гессиана. Относительные энергии с ZPE коррекцией ( $\Delta E_{\text{ZPE}}$ ) рассчитаны по отношению к наиболее стабильным формам. Энергии димеризации ( $E_{\text{dim}}$ ) вычислены как разность между энергией димеров ( $\Delta E_{\text{ZPE}}$ ) и суммой энергий мономеров. Для учета эффекта полярности среды использовали формализм интегральных уравнений модели поляризуемого континуума (IEF-PCM) с ДМСО в качестве растворителя. Переходные состояния локализовали с помощью методов QST2 и QST3 [20] на уровне B3LYP/6-311G++(d,p)//HF/6-31G\*, так как при оптимизации геометрии методом DFT найти переходные состояния не удается. Их принадлежность к седловым точкам первого порядка подтверждена наличием единственного колебания с мнимой частотой, связывающего реагенты и продукты реакции.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирскова А.Н., Дроздова Т.И., Левковская Г.Г., Воронков М.Г. // Усп. хим. 1989. Т. 58. С. 417; Mirskova A.N., Drozdova T.I., Levkovskaya G.G., Voronkov M.G. // Russ. Chem. Rev. 1989. Vol. 58. P. 250. doi 10.1070/RC1989v058n03ABEH003438
2. Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. // Усп. хим. 1999. Т. 68. С. 638; Levkovskaya, G.G., Drozdova, T.I., Rozentsveig, I.B., Mirskova, A.N. Russ. Chem. Rev. 1999. Vol. 68. P. 581. doi 10.1070/RC1999v068n07ABEH000476
3. Шаинян Б.А. // Усп. хим. 2022. Т. 91. RCR5052; Shainyan B.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. Vol. 91. RCR5052. doi 10.1070/RCR5052
4. Ushakova I.V., Shainyan B.A. // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30. P. 117. doi 10.1016/j.mencom.2020.01.039
5. Ushakova I.V., Shainyan B.A. // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30. P. 794. doi 10.1016/j.mencom.2020.01.039; Idem. ibid. 794.
6. Ушакова И.В., Шаинян Б.А. // ЖОрХ. 2022. Т. 58. С. 387. doi 10.31857/S0514749222040036; Ushakova I.V., Shainyan B.A. // Russ. J. Org. Chem. 2022. Vol. 58. P. 484. doi 10.1134/S1070428022040030
7. Weinhold F., Landis C.R. Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-acceptor Perspective. Cambridge: University Press, 2005.
8. Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F. NBO Version 3.1. Gaussian, Inc. Pittsburgh. PA. CT 2003.
9. Breneman C.M., Wiberg K.B. // J. Comput. Chem. 1990. Vol. 11. P. 361. doi 10.1002/jcc.540110311. S2CID 96760978
10. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Chichester: Wiley, 2006.
11. Cramer C.J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Chichester: Wiley, 2004.
12. Shainyan B.A., Kirpichenko S.V., Freeman F. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 11456. doi 10.1021/ja047083u

13. Alkorta I., Rozas I., M $\acute{o}$  O., Y $\acute{a}$ ñez M., Elguero J. // J. Phys. Chem. (A). 2001. Vol. 105. P. 7481. doi 10.1021/jp0116407
14. Smith B.J., Radom L. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 245. P. 123. doi 0009-2614(95)00988-4
15. Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Sterkhova I.V., Ganin A.S., Shainyan B.A. // J. Mol Struct. 2020. Vol. 1219. P. 128534. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128534
16. 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., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
17. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
19. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 650. doi 10.1063/1.438955
20. Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J. // J. Comput. Chem. 1996 Vol. 17. P. 49. doi 10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0

## Mechanism of Chlorotriflamidation of Vinylsilanes with *N,N*-Dichlorotriflamide

N. N. Chipanina<sup>a</sup>, L. P. Oznobikhina<sup>a</sup>, I. V. Ushakova<sup>a</sup>, and B. A. Shainyan<sup>a,\*</sup>

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

Received December 23, 2022; revised February 2, 2023; accepted February 4, 2023

The mechanism of the reaction of vinylsilanes with *N,N*-dichlorotriflamide and the effect of a substituent at the silicon atom on the reaction course and on the charge distribution in substrates and their carbon analogues were studied by DFT method. The C=C bond in vinylsilanes and alkenes is polarized in the opposite way. The reaction proceeds in two stages: chlorination of the substrate with the formation of a chloronium ion, and its opening at the C $_{\beta}$ -Cl bond by the *N*-chlorotriflamide anion. Transition states of two stages were calculated. The reaction products are hydrolyzed to NH-derivatives; their IR spectra and supramolecular structure, including cyclic and linear dimers, calculated in the gas phase and in a polar medium, were studied.

**Keywords:** vinylsilanes, chlorotriflamidation, reaction mechanism, quantum chemical calculations, IR spectroscopy